

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего образования

«ДАЛЬНЕВОСТОЧНЫЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

На правах рукописи



ПАПЫНОВ ЕВГЕНИЙ КОНСТАНТИНОВИЧ

ФОРМИРОВАНИЕ И ВЗАИМОСВЯЗЬ СТРУКТУРНО-ФАЗОВЫХ
ХАРАКТЕРИСТИК И СВОЙСТВ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ КЕРАМИК
ПРИ ИСКРОВОМ ПЛАЗМЕННОМ СПЕКАНИИ

Специальность 2.6.17. Материаловедение (технические науки)

Диссертация на соискание ученой степени
доктора технических наук

Научный консультант:

Академик РАН, д.х.н., профессор

Сергиенко Валентин Иванович

Владивосток 2025

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	8
ГЛАВА 1 АНАЛИЗ ВОЗМОЖНОСТЕЙ ТЕХНОЛОГИИ ИСКРОВОГО ПЛАЗМЕННОГО СПЕКАНИЯ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ КЕРАМИК И ИЗДЕЛИЙ (ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ).....	23
1.1 Фундаментальные основы физико-химических процессов ИПС	23
1.1.1 Влияние электрического тока	27
1.1.1.1 Характеристика параметров электрического тока	27
1.1.1.2 Эффекты электрического тока, возникающие в процессе ИПС	30
1.1.1.3 Воздействие электрического тока на фазовый состав, микроструктуру и свойства материалов.....	37
1.1.2 Влияние электрического поля.....	42
1.1.3 Влияние давления прессования	46
1.2 Формирование и взаимосвязь фазового состава, микроструктуры и свойств функциональных керамик, получаемых ИПС	50
1.2.1 Керамические материалы для иммобилизации радионуклидов	51
1.2.2. Ультравысокотемпературная керамика	59
1.2.3 Функционально-градиентные материалы	64
1.2.4 Керамические материалы для поглощения ионизирующего излучения	70
1.2.5 Биокерамические материалы	76
1.3 Физико-химические, технические и технологические аспекты изготовления керамик и изделий с применением ИПС	82
1.3.1 Влияние модификаций процесса ИПС на характеристики керамик и изделий..	82
1.3.1.1 ИПС высокого давления.....	82
1.3.1.2 ИПС без давления	89
1.3.1.3 ИПС высоких токов	91
1.3.1.4 Искровая плазменная экструзия	93
1.3.1.5 Высокоскоростное ИПС	97
1.3.1.6 ИПС конвейерного типа.....	101
1.3.2 Характеристики материалов и изделий сложных форм, получаемых ИПС.....	102
1.4 Оценка текущего состояния, сдерживающих факторов и перспектив развития технологии ИПС	109
1.5 Результаты анализа литературных данных, постановка цели и задач исследования	114
ГЛАВА 2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ.....	118
2.1 Реактивы	118
2.2 Гидротермальный синтез алюмосиликатного сырья.....	119

2.2.1 Синтез цеолита Na-A	119
2.2.2 Синтез цеолита Na-Y	119
2.2.3 Синтез магнитного нозеана	120
2.3 Холодное прессование с последующим спеканием	120
2.4 Холодное прессование с последующим микроволновым спеканием	121
2.5 Горячее прессование	121
2.6 Искровое плазменное спекание	121
2.7 Реакционное искровое плазменное спекание	122
2.8 Получение ФГМ с неразъемным соединением системы карбидокремниевая керамика-сталь/сплав по технологии ИПС	123
2.8.1 ФГМ состава SiC-керамика—высоколегированная сталь X18H15	123
2.8.2 ФГМ состава SiC-керамика (или SiC/SiCw керамика)—жаропрочный сплав ЖС6У-ВИ	124
2.8.3 ФГМ состава промышленная SiC-керамика (“Композит-1600”)—жаропрочный сплав ЖС6У-ВИ	126
2.8.4 ФГМ состава SiC-керамика—высоколегированная сталь X18H15 геометрического профиля лопатки газотурбинного двигателя	128
2.9 Физико-химические методы исследования	131
2.10 Дилатометрические исследования	132
2.11 Исследования на источниках синхротронного излучения	133
2.12 Определение механических характеристик	134
2.13 Определение сорбционных характеристик	135
2.13.1 Исследование статической сорбции	135
2.13.2 Сорбционное насыщение	136
2.14 Определение гидролитической стойкости	136
2.15 Микротомографические структурные исследования	138
2.16 Оценка способности поглощения рентгеновского излучения	138
2.16.1 Определение коэффициента пропускания рентгеновского излучения	138
2.16.2 Исследование эффективности защиты глаз подопытных животных от рентгеновского излучения	139
2.17 Исследования антибактериальных свойств	141
2.18 Оценка биосовместимых и биоактивных свойств	142
2.18.1 <i>In vivo</i> исследование реакции мягких тканей в присутствии биокерамических имплантатов	142
2.18.2 <i>In vivo</i> исследование регенерации костной ткани в присутствии биокерамических имплантатов	144

ГЛАВА 3. АЛЮМОСИЛИКАТНАЯ КЕРАМИКА ДЛЯ ИММОБИЛИЗАЦИИ РАДИОНУКЛИДОВ ЦЕЗИЯ И ИСТОЧНИК ИОНИЗИРУЮЩЕГО ИЗЛУЧЕНИЯ ЗАКРЫТОГО ТИПА НА ЕЕ ОСНОВЕ	148
3.1 Обоснование выбора объекта исследования и подходов к решению научной проблемы	148
3.2 Исследование влияния условий синтеза и консолидации на структурно-фазовые превращения и свойства алюмосиликатного сырья и керамики на его основе.....	151
3.2.1 Влияние температуры гидротермального синтеза на физико-химические характеристики и сорбционные свойства прекерамического сырья.....	151
3.2.2 Влияние температуры искрового плазменного разогрева на кинетику консолидации синтетических алюмосиликатов, формирование фазового состава и структуры керамики.....	166
3.2.3 Зависимость физико-механических характеристик и магнитных свойств керамики от температуры искрового плазменного спекания	176
3.4 Оценка гидrolитической стойкости керамики и установление механизма выщелачивания ионов цезия.....	182
3.4.1 Керамика на основе поллуцита.....	182
3.4.2 Магнитная керамика на основе Cs,Fe-поллуцита	185
3.5 Сравнительное исследование характеристик и свойств керамики, полученной на основе синтетического цеолита Na-Y с применением различных методов спекания	187
3.5.1 Формирование структурно-фазовых характеристик керамики при индукционном, микроволновом и искровом плазменном разогреве	187
3.5.2 Влияние метода спекания на структуру алюмосиликатной керамики	194
3.5.3 Сравнение физико-механических характеристик и гидrolитической стойкости керамики, полученной различными методами спекания	197
3.6 Разработка способа получения ИИИ-закрытого типа с керамической активной зоной на основе поллуцита в составе с CsCl по технологии ИПС	199
3.7 Выводы к главе 3	204
ГЛАВА 4. ПЕРОВСКИТОПОДОБНАЯ КЕРАМИКА ДЛЯ ИММОБИЛИЗАЦИИ РАДИОНУКЛИДОВ СТРОНЦИЯ И ИСТОЧНИК ИОНИЗИРУЮЩЕГО ИЗЛУЧЕНИЯ ОТКРЫТОГО ТИПА НА ЕЕ ОСНОВЕ.....	207
4.1 Обоснование выбора объекта исследования и подходов к решению научной проблемы	207
4.2 Исследование процессов фазообразования при реакционном искровом плазменном спекании керамики на основе SrTiO ₃	210
4.2.1 Анализ реакционных смесей для получения керамики.....	210
4.2.2 Особенности формирования керамики монофазного SrTiO ₃ состава.....	213
4.2.3 Фазообразования в керамике на основе SrTiO ₃ , допированной Y ₂ O ₃ и ZrO ₂	216

4.3 Изучение кинетики консолидации и влияния температуры реакционного спекания на структуру и характеристики керамики на основе SrTiO_3	219
4.3.1 Анализ дилатометрических зависимостей динамики усадки реакционных смесей	219
4.3.2 Влияние температуры спекания на формирование структуры керамики	221
4.3.3 Зависимость физико-механических характеристик керамики от температурных режимов искрового плазменного спекания	224
4.4 Оценка гидrolитической стойкости керамики и установление механизма выщелачивания ионов стронция, включая модельные продукты его деления	227
4.4.1 Монофазная SrTiO_3 керамика структуры перовскита	227
4.4.2 Композитная $\text{SrTiO}_3/\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7/\text{Y}_2(\text{Zr}_{0.6}\text{Ti}_{0.4})_2\text{O}_{6.99}$ керамика структуры перовскит/пирохлор	228
4.5 Разработка способа получения ИИИ-открытого типа с керамической активной зоной на основе SrTiO_3 по технологии реакционного искрового плазменного спекания и аддитивного производства	232
4.6 Заключение к главе 4	236
ГЛАВА 5. КАРБИДОКРЕМНИЕВАЯ КЕРАМИКА И ФУНКЦИОНАЛЬНО-ГРАДИЕНТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ С НЕРАЗЪЕМНЫМ СОЕДИНЕНИЕМ НА ЕЕ ОСНОВЕ ДЛЯ ИЗДЕЛИЙ ГАЗОТУРБИННОГО ДВИГАТЕЛЯ	239
5.1 Обоснование выбора объекта исследования и подходов к решению научной проблемы	239
5.2 Исследование кинетики консолидации и формирования физико-химических, механических характеристик и теплофизических свойств карбидокремниевой керамики в условия искрового плазменного спекания	243
5.2.1 Влияние режимов искрового плазменного спекания на формирование SiC-керамики.....	243
5.2.2 Влияние армирующей добавки на формирование SiC-керамики, получаемой при различных режимах ИПС	249
5.2.3 Изучение теплофизических свойств SiC-керамики армированного типа	257
5.3 Исследование физико-химических закономерностей формирования ФГМ с неразъемным соединением на основе карбидокремниевой керамики и стали/сплава по технологии ИПС	259
5.3.1 ФГМ на основе SiC-керамики и высоколегированной стали X18H15	260
5.3.1.1 ФГМ, полученный за счет диффузионного спекания без использования связующих добавок	260
5.3.1.2 ФГМ, полученный с использованием добавки металлических связующих	261
5.3.1.3 ФГМ, полученный с использованием металлического и реакционного связующих.....	262

5.3.1.4 ФГМ, полученный с использованием добавки на основе многокомпонентной смеси металлического и реакционного связующих	263
5.3.1.5 ФГМ, полученный с использованием металлического связующего и демпфера	265
5.3.2 ФГМ на основе SiC-керамики (или SiC/SiCw-керамики) и жаропрочного сплава ЖС6У-ВИ	266
5.3.3 ФГМ на основе промышленной SiC-керамики “Композит-1600” и жаропрочного сплава ЖС6У-ВИ	271
5.3.4 Испытания механической прочности образцов ФГМ с неразъемным соединением	276
5.4 Разработка способа и исследование механизма формирования ФГМ с неразъемным соединением профиля лопатки турбины, получаемого по технологии искрового плазменного спекания	281
5.5 Заключение к главе 5	295
ГЛАВА 6. ОКСИДНАЯ КЕРАМИКА И РАДИОЗАЩИТНОЕ ИЗДЕЛИЕ НА ЕЕ ОСНОВЕ ДЛЯ ПОГЛОЩЕНИЯ РЕНТГЕНОВСКОГО ИЗЛУЧЕНИЯ ПРИ РАДИОТЕРАПИИ	297
6.1 Обоснование научной проблемы и актуальности исследования	297
6.2 Исследование кинетики консолидации и формирования структурно-фазового состава и физико-механических характеристик Ta ₂ O ₅ керамики в зависимости от температуры искрового плазменного спекания	299
6.3 Изучение влияния температуропонижающей добавки LiF на кинетику консолидации, структурные и физико-механические характеристики Ta ₂ O ₅ керамики	303
6.4 Разработка способа получения радиозащитного изделия для глаз и испытания его эксплуатационных свойств	309
6.5 Исследование эффективности защиты органов зрения животных в условиях лучевой терапии пара- и перiorбитальной области	314
6.5.1 Оценка морфометрических показателей роговицы глаз	314
6.5.2 Оценка морфометрических показателей хрусталика глаз	319
6.6 Заключение к главе 6	322
ГЛАВА 7. БИОКОМПОЗИТНАЯ КЕРАМИКА И КОСТНО-КЕРАМИЧЕСКИЕ ИМПЛАНТАТЫ НА ЕЕ ОСНОВЕ ДЛЯ ОСТЕОСИНТЕЗА	325
7.1 Обоснование выбора объекта исследования и подходов к решению научной проблемы	325
7.2 Исследование процессов образования и термоустойчивости кальций-фосфатных фаз в составе Al ₂ O ₃ и ZrO ₂ биокерамики в условия реакционного ИПС	327
7.3 Изучение кинетики консолидации, влияния температуры реакционного спекания и порообразователя на структуру Al ₂ O ₃ - и ZrO ₂ -фосфатной биокерамики	335
7.4 Исследование биосовместимых свойств биокерамических имплантатов	346
7.4.1 Оценка антибактериальной активности	346

7.4.2 Исследования биосовместимости костно-керамических имплантатов в условиях контакта с мягкими тканями	350
7.4.3 Исследование регенерации костной ткани в присутствии костно-керамических имплантатов	352
7.5 Заключение к главе 7	362
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	365
СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ.....	368
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ	375
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ.....	406
ПРИЛОЖЕНИЕ А. РЕЗУЛЬТАТЫ СРАВНЕНИЯ ХАРАКТЕРИСТИК ОБРАЗЦОВ КЕРАМИК И ОПЫТНЫХ ИЗДЕЛИЙ ИСТОЧНИКОВ ИОНИЗИРУЮЩЕГО ИЗЛУЧЕНИЯ, СОДЕРЖАЩИХ ИММОБИЛИЗОВАННЫЙ ЦЕЗИЙ И СТРОНЦИЙ С НОРМАТИВНЫМИ ТРЕБОВАНИЯМИ И ИЗВЕСТНЫМИ АНАЛОГАМИ	408
ПРИЛОЖЕНИЕ Б. ХАРАКТЕРИСТИКИ ПРЕДЕЛА ПРОЧНОСТИ ПРИ СДВИГЕ ДЛЯ ОБРАЗЦОВ С НЕРАЗЪЕМНЫМ СОЕДИНЕНИЕМ НА ОСНОВЕ КАРБИДОКРЕМНИЕВОЙ КЕРАМИКИ, ПОЛУЧЕННЫХ РАЗЛИЧНЫМИ МЕТОДАМИ (ЛИТЕРАТУРНЫЕ ДАННЫЕ)	413
ПРИЛОЖЕНИЕ В. РЕЗУЛЬТАТЫ БИОЛОГИЧЕСКИХ ИСПЫТАНИЙ.....	415
ПРИЛОЖЕНИЕ Г. СПРАВКА О ИСПОЛЬЗОВАНИИ РЕЗУЛЬТАТОВ ДИССЕРАТИОННОЙ РАБОТЫ В ДЕЯТЕЛЬНОСТИ «ОКБ ИМ. А. ЛЮЛЬКИ» ФИЛИАЛ ПАО «ОДК-УМПО».....	418
ПРИЛОЖЕНИЕ Д. СПРАВКА О ИСПОЛЬЗОВАНИИ РЕЗУЛЬТАТОВ ДИССЕРАТИОННОЙ РАБОТЫ В ДЕЯТЕЛЬНОСТИ ЗАО «АВИАЦИОННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ. ИНЖИНИРИНГ И КОНСАЛТИНГ»	421
ПРИЛОЖЕНИЕ Е. АКТ О ЭКСПЛУАТАЦИОННЫХ ИСПЫТАНИЯХ РАДИОЗАЩИТНЫХ ИЗДЕЛИЙ ДЛЯ ГЛАЗ НА БАЗЕ ГОСУДАРСТВЕННОГО БЮДЖЕТНОГО УЧРЕЖДЕНИЯ ЗДРАВООХРАНЕНИЯ «ПРИМОРСКИЙ КРАЕВОЙ ОНКОЛОГИЧЕСКИЙ ДИСПАНСЕР».....	424
ПРИЛОЖЕНИЕ Ж. АКТ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ РЕЗУЛЬТАТОВ ДИССЕРАТИОННОЙ РАБОТЫ В ОБРАЗОВАТЕЛЬНОМ ПРОЦЕССЕ	428
БЛАГОДАРНОСТИ	430

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования

Современные вызовы стратегически важных отраслей промышленности, таких как атомная (ядерная), авиационная, космическая, медицинская и другие, требуют разработки новых функциональных материалов с уникальными свойствами. Особое внимание уделяется классу керамических материалов и изделий на их основе, которые должны соответствовать высоким требованиям эксплуатационного качества. Решение этих задач возможно за счет создания функциональных материалов с заданными структурно-фазовыми характеристиками, определяющими их уникальные свойства, что может быть достигнуто путем использования нетрадиционных технологических подходов.

Регулирование физико-химических характеристик функциональных керамик может быть обеспечено применением технологии искрового плазменного спекания (ИПС), которая основана на консолидации порошковых систем в неравновесных условиях разогрева за счет импульсного электрического тока. Высокие скорости разогрева и охлаждения, сопровождающиеся активной атомной диффузией, объемным массопереносом и деформационными процессами в твердой фазе, определяют преимущества ИПС. В процессе консолидации, при переходе от дисперсной формы к керамике, становится возможным контроль роста исходных частиц и формируемых зерен, трансформации фазового состава, образования микроструктуры. В условиях ИПС удается сохранить свойства исходного сырья или достичь их синергетического сочетания с характеристиками керамики, что открывает возможности для создания материалов с новым уровнем функциональных и других свойств. Ключевое значение для понимания механизмов направленного формирования уникальных свойств функциональных керамик и изделий имеют исследования физико-химических закономерностей процессов ИПС, а также установление корреляционной взаимосвязи между режимами процесса, фазовым составом, микроструктурой и другими характеристиками материалов. Однако для большинства неорганических систем такие сведения отсутствуют, что ограничивает широкое практическое применение данной технологии.

В этой связи, актуальность настоящего исследования обусловлена необходимостью восполнения существующих пробелов в теоретических представлениях о закономерностях и механизмах консолидации дисперсных материалов (алюмосиликатных, оксидных, неоксидных и композитных) в условиях ИПС, а также в получении новых научных данных о влиянии режимов процесса на структурно-фазовые превращения, характеристики и свойства формируемых функциональных керамик и изделий на их основе.

Согласно этому, в данной работе в качестве ключевых для разработки функциональных керамических материалов, выбраны:

- керамика для технологий обращения с радиоактивными отходами и производства радиоизотопной продукции, обладающая изоморфизмом, химическим сродством и радиационной стойкостью по отношению к иммобилизованным в ее объеме радионуклидам – альтернатива промышленно производимому радиоактивному стеклу;
- температуростойкая керамика и ее функционально-градиентные композиты с высокой окислительной устойчивостью и теплопроводностью в экстремальных термомеханически нагруженных условиях эксплуатации для изделий и конструкций авиационных двигателей – альтернатива жаростойким сплавам, ограниченных по температурному диапазону применения;
- высокоплотная керамика с высокой степенью поглощения ионизирующего излучения и биосовместимостью с живым организмом для радиационных диагностических и терапевтических медицинских технологий – альтернатива токсичному свинцу и сплавам;
- синтетическая биокерамика с функцией активации остеосинтеза и структурно-функциональным подобием костной ткани для имплантологии – альтернатива биоинертным медицинским сплавам и натуральным трансплантатам, с часто проявляющейся индивидуальной биологической несовместимостью.

В дополнение к этому результаты диссертационного исследования включают разработку научно-технологических основ для изготовления промышленно востребованных опытных керамических изделий высокого эксплуатационного качества, с применением искрового плазменного спекания, доказывающих эффективность технологии для решения актуальных задач современного материаловедения.

Степень разработанности темы исследования

Исследования в области методов электрофизического спекания отличаются существенным прогрессом в понимании физико-химических процессов, происходящих при ИПС. Ведущие научные коллективы под руководством *Tokita M.*, *Munir Z.A.*, *Anselmi-Tamburini U.*, *Guillon O.* и др. за последние три десятилетия внесли фундаментальный вклад в развитие теоретических представлений о влиянии мультифизических процессов и механизмов массопереноса, возникающих в условия ИПС [1–6]. Важные результаты по моделированию температурных и электрических полей при ИПС получены группой *Ortu R.* [7]. Теоретические обоснования распределения тепловых эффектов в межчастичных контактах были представлены *C. Collard* [8]. Российские ученые *Ю.М. Анненков*, *Л.П. Булат*, *Д.В. Дудина*, *А.С. Рогачев*, *М.И. Алымов* и др. также проводят активные фундаментальные исследования по установлению и описанию физических механизмов

ИПС [9, 10], моделированию тепловых и температурных процессов [11–13], механизмов межчастичных взаимодействий [14–16] и др., однако число этих результатов незначительное по сравнению с зарубежным опытом.

Учеными решаются следующие фундаментальные научные проблемы в области ИПС: устанавливаются механизмы влияния электромагнитных полей на массоперенос в различных системах; проводится поиск экспериментальных подтверждений существования и роли возможных плазменных эффектов в формировании межчастичных контактов; формируются теоретические модели комплексного влияния электрического тока, механического давления и температуры на кинетику консолидации материалов и др. Для этого развиваются инновационные решения, например, применяются методы *in situ* диагностики [17, 18], в том числе методы на источниках синхротронного излучения [19, 20], совершенствуются математические модели процесса *E. Olevsky* [21], разрабатываются новые методики исследования межчастичного взаимодействия *Д.В. Дудина* [22], и многое другое. При этом, несмотря на значительный прогресс, ряд вышеуказанных вопросов остается не до конца изученным.

Наряду с этим, ввиду ограниченного использования технологии ИПС, имеется потребность в исследованиях, связанных с созданием востребованных функциональных и конструкционных материалов широкого спектра применения. Очевиден недостаток в научных данных, включающих: физико-химические основы формирования структурно-фазовых характеристик и зависимости свойств; оптимизацию технологических режимов консолидации материалов различных классов, особенно имеющих существенные различия в электрофизических характеристиках; разработку инженерно-технических решений по получению изделий сложного профиля и промышленного масштабирования технологии; наработку данных о эксплуатационном качестве материалов, готовых деталей и изделий.

Так, например, исследования по консолидации минераоподобных керамик широкого спектра изоморфных структур для иммобилизации радионуклидов методом ИПС комплексно проводятся российскими учеными *А.И. Орловой, А.В. Нохриным, В.Н. Чувильдеевым* и др. (ННГУ), что отражено в недавних обзорах [23, 24] и др. работах коллектива, а в мире подобные исследования представлены только отдельными поисковыми работами. Реакционный синтез керамик подобного назначения с применением ИПС представлен единичными работами *S.K. Sun, L. Wang, L.C. Harnett и др.*, рассматривающими ограниченный ряд систем: шабазит, цирконат, цирконолит, апатит [25–29]. Исследования по разработки радиоизотопных изделий на основе керамик радионуклидного состава отсутствуют полностью, за исключением работ авторского коллектива настоящей диссертации.

Установление физико-химических закономерностей формирования высокотемпературной SiC керамики и ее композитов с тугоплавкими боридами, нитридами, оксидами по технологии ИПС широко исследуется в мире [30–33]. Важным достижением являются оригинальные способы получения наноструктурированной и нанокомпозитной SiC керамики с применением конвергентных методов химического синтеза и ИПС, а также доказанные ее эффективные термостойкие свойства (при ≥ 2600 °C) в различных агрессивных газовых средах, которые продемонстрированы в работах российских ученых *Е.П. Симоменко, В.Г. Севастьянов и др.* (ИОНХ РАН) [34–36], *О.Ю. Сорокин, Ю.Е. Лебедева и др.* (ВИАМ) [37, 38], в том числе, при участии исследователей ДВФУ [39–41]. При этом, физико-химические и технологические основы диффузионного или реакционного соединения SiC керамики с жаропрочными сталями и сплавами в условиях ИПС с получением дискретных ФГМ, а также промышленно востребованных изделий на их основе, до настоящего момента никем не были изучены.

Биоинертные оксиды с регулируемым составом, механическими и биологическими свойствами, получаемые методом ИПС, активно изучаются зарубежными учеными для медицинских задач в области костной хирургии и протезировании [42–46] - другое применение практически не рассматривается в мировой практике. Открытыми остаются научные вопросы контроля пористой структуры и изучения механизмов реакционного синтеза биоактивных метастабильных фаз. Критический недостаток научных сведений наблюдается по наработке статистики биоиспытаний данных материалов. По ряду медицинских задач, в частности для лучевой терапии, применение функциональных керамик, полученных ИПС, в литературе не рассмотрена в принципе.

Объект исследования

Объектами исследований выступают функциональные керамические материалы и опытные изделия, полученные с применением технологии искрового плазменного спекания. В частности, рассматривается алюмосиликатная, оксидная, неоксидная и композитная керамика, а также опытные изделия на ее основе в виде источников ионизирующего излучения, конструктивно подобных элементов для устройств газотурбинного двигателя, радиозащитных изделий для радиотерапии, имплантатов для регенеративной и реконструктивной костной хирургии.

Предмет исследования

Предметом исследования является технологический процесс обработки исходного порошкового синтетического сырья, фазовый состав, микроструктура, физико-механические характеристики и эксплуатационные свойства получаемых керамических

материалов и опытных изделий. Особое внимание уделяется изучению фазовых и структурных превращений, формированию свойств, происходящих в керамиках в условиях искрового плазменного спекания, и разработке эффективных способов получения опытных изделий различного назначения с применением данной технологии.

Цель и задачи исследования

Целью работы явилось исследование закономерностей формирования фазового состава, структуры и свойств функциональных керамик, а также их взаимосвязи в зависимости от условий искрового плазменного спекания и разработка способов получения опытных изделий, как основы для создания высокотехнологичного производства продукции с заданными эксплуатационными свойствами.

Для достижения цели работы необходимо решить основные поставленные задачи:

1. Исследовать особенности кинетики консолидации и установить влияние режимов искрового плазменного спекания на микроструктуру и фазовый состав керамических материалов, получаемых на основе синтетических порошков и реакционных смесей.
2. Изучить процессы фазовых превращений, возникающих в ходе консолидации порошков и химического взаимодействия реакционных смесей с образованием керамик, при воздействии электроимпульсного разогрева.
3. Установить физико-химические закономерности и механизм формирования функционально-градиентных материалов дискретного (слоистого) типа с неразъемным соединением на основе керамики и стали/жаропрочного сплава, изготовить на их основе конструктивно подобный элемент с профилем лопатки газотурбинного двигателя, с применением технологии искрового плазменного спекания.
4. Исследовать процессы образования и термоустойчивости нестабильных фаз в составе керамики при консолидации реакционной порошковой смеси, а также оценить возможность регулирования пористой структуры керамического каркаса за счет использования порообразователя.
5. Определить физико-химические и механические характеристики, оценить основные функциональные свойства керамик (гидролитическую стойкость, тепло- и температуропроводность, степень поглощения рентгеновского излучения, биосовместимость и биоактивность) согласно нормативным требованиям и установить их взаимосвязь со структурно-фазовыми характеристиками и режимами искрового плазменного спекания.

6. Разработать способы получения опытных образцов изделий на основе созданных керамических материалов с применением технологии искрового плазменного спекания и оценить их эксплуатационные свойства согласно назначению.

Научная новизна

1. Исследовано влияние температуры искрового плазменного спекания на кинетику консолидации синтетических микрокристаллических алюмосиликатов (цеолитов натриевой формы А, Y и магнитного нозеана), адсорбционно насыщенных цезием, и реакционной смеси (SrCO_3 и TiO_2), в том числе в составе с допантами Y^{3+} и Zr^{4+} , а также на состав, структуру и физико-механические характеристики формируемой минералоподобной керамики. Установлен одностадийный механизм усадки синтетических цеолитов в условиях ИПС, обусловленный эффективностью консолидации высокодисперсных систем, и определен механизм многостадийной усадки реакционной смеси, связанный с дополнительными стадиями перегруппировки и упаковки грубодисперсных частиц, а также разложением и формированием новых фаз в ходе взаимодействия компонентов консолидируемой смеси.

2. Впервые установлены закономерности фазообразования в составе керамики на основе поллуцита, получаемой в ходе консолидации синтетических алюмосиликатов, и титаната стронция структуры перовскита, формируемого при твердофазном синтезе компонентов реакционной смеси, в зависимости от температуры искрового плазменного спекания, включая новые сведения о формировании композитных фаз при допировании исходных смесей магнитной добавкой и компонентами, моделирующими продукты распада радионуклидов.

3. Сравнительным анализом получены ранее неизвестные сведения о применении различных методов спекания алюмосиликатной керамики с иммобилизованным цезием, доказывающие, что искровое плазменное спекание, по сравнению с традиционными способами консолидации, является более технологически эффективным для получения керамики на основе поллуцита с высокими эксплуатационными характеристиками, соответствующими требованиям ГОСТ Р 50926–96 для отвержденных форм радиоактивных отходов.

4. Получены новые данные о гидролитической стойкости керамик на основе кристаллического поллуцита, титаната стронция структуры перовскита и их композитов, изготовленных искровым плазменным спеканием. Установлен механизм выщелачивания иммобилизованных ионов цезия и стронция, а также ионов, моделирующих их продукты их распада, характеризующийся преимущественно их диффузией с поверхности керамики

без разрушения ее структуры, при минимальной диффузии из объема к поверхности, а также минимальной глубине проникновения раствора в объем керамики.

5. Впервые установлены физико-химические закономерности формирования ФГМ дискретного (слоистого) типа на основе SiC керамики, ее армированной SiC/SiCw формы, и высоколегированной стали или жаропрочного сплава по технологии ИПС с использованием металлических связующих добавок и демпфера для компенсации ТКЛР. Установлен ранее неизученный механизм формирования неразъемного соединения в конструкции ФГМ, основанный на межфазных взаимодействиях компонентов связующего и демпфера на границах контакта соединяемых поверхностей, включающих объемную миграцию и диффузию атомов с образованием новых дисперсионно упрочненных связующих микрослоев.

6. Установлено, что использование температуропонижающей спекающей добавки LiF интенсифицирует процесс консолидации порошка Ta₂O₅ в условиях искрового плазменного спекания, обеспечивая формирование высокоплотной керамики при более низкой температуре по сравнению со спеканием без добавки. Впервые доказана высокая эксплуатационная эффективность разработанной Ta₂O₅ керамики и ее модифицированной биополимером формы в поглощении рентгеновского излучения и предотвращении морфологических повреждений структур глаза (роговицы и хрусталика) в условиях близкофокусной лучевой терапии пара- и периорбитальной области на моделях *in vivo*.

7. Проведено исследование процессов образования и термостабильности биоактивной фазы на основе гидроксиапатита в результате реакции *in situ* твердофазного взаимодействия компонентов реакционной смеси в составе оксидов Al₂O₃ и ZrO₂ при их искровом плазменном спекании. Показана принципиальная возможность направленного формирования мезо- и макропористой структуры спекаемой биокерамики за счет использования углеродного порообразователя. На моделях *in vivo* впервые доказана биосовместимость полученных биокерамических имплантатов и впервые установлен механизм их остеоинтеграции после трепанации черепа подопытного животного, обусловленный оссификацией новообразованной хрящевой ткани и перестройкой костного матрикса в области регенерируемого костного дефекта.

8. Разработаны способы искрового плазменного спекания и описаны физико-химические, а также технические и технологические основы получения опытных образцов изделий на основе созданных функциональных керамик, включая: активные зоны в конструкции источников ионизирующего излучения закрытого и открытого типа; металл-керамический композит с профилем лопатки газотурбинного двигателя; радиозащитное

медицинское изделие для глаз; костно-керамические имплантаты. Проведена оценка их эксплуатационных свойств.

Теоретическая и практическая значимость

1. Сформулированы физико-химические принципы и описан механизм формирования функционально-градиентных композитов в системе карбидокремниевая керамика-металл/сплав, позволяющие прогнозировать условия получения неразъемных соединений с заданными характеристиками. Установлены теоретические представления о механизмах образования и термической стабильности биоактивных кальций-фосфатных фаз в оксидных керамических системах при искровом плазменном спекании. Установлены корреляционная зависимость между структурно-фазовыми характеристиками керамических материалов и их функциональными свойствами: гидrolитической и термической стойкостью, тепло- и температуропроводностью, рентгенопоглощением, биосовместимостью и биоактивностью. Полученные результаты формируют теоретическую научную базу для прогнозирования эксплуатационных характеристик керамических изделий.

2. Определены оптимальные параметры направленного синтеза и искрового плазменного спекания прекерамического сырья с заданными физико-химическими характеристиками для эффективного получения минералоподобных керамик структуры поллуцита и перовскита, обеспечивающих надежную иммобилизацию теплогенерирующих радионуклидов цезия и стронция в технологиях обращения с радиоактивными отходами и в производстве радиоизотопной продукции. В частности, разработан способ изготовления опытных изделий источников ионизирующего излучения закрытого и открытого типа с керамическими активными зонами на основе поллуцита и титаната стронция структуры перовскита, обладающих высокой эксплуатационной безопасностью по сравнению с аналогами на основе стеклоподобных матриц и порошка $^{137}\text{CsCl}$, реализуемый по технологии ИПС в одну стадию при относительно низкой температуре и коротком времени процесса. Изобретения защищены патентами РФ.

3. Созданы технологические основы формирования неразъемных соединений в составе функционально-градиентных материалов – композитов на основе соединенных между собой материалов различной физико-химической природы, в частности, на основе высокотемпературной SiC-керамики и жаропрочных сплавов, при получении которых, по технологии искрового плазменного спекания и с использованием специально подобранных составов связующих и демпферных компонентов, решаются проблемы связанные с механическими напряжениями из-за различия ТКЛР, а также с низкой адгезией и химической несовместимостью контактируемых поверхностей, что способно обеспечить

изготовление металл-керамических изделий и деталей для газотурбинного двигателя высоких эксплуатационных характеристик. Результаты используются в деятельности «ОКБ им. А. Люльки» филиал ПАО «ОДК-УМПО» и ЗАО «Авиационные технологии. Инжиниринг и консалтинг» для проектирования и прототипирования статорных и роторных композитных лопаток перспективного газотурбинного двигателя, имеющих сложный геометрический профиль и работоспособных при высокой температуре, что подтверждено соответствующими справками об использовании результатов.

4. Разработан способ производства медицинских изделий из высокоплотной оксидной керамики, в частности, в работе с применением технологии искрового плазменного спекания изготовлено опытное радиозащитное изделие для глаз на основе Ta_2O_5 , с дополнительно нанесенным полимер-биосовместимым покрытием, обеспечивающего полную защиту роговицы и хрусталика глаза от рентгеновского излучения при пара- и периорбитальных процедурах – радиотерапии онкологии кожи лица. Соответствие качества разработанного опытного радиозащитного изделия эксплуатационным требованиям подтверждено натурными испытаниями ГБУЗ «Приморский краевой онкологический диспансер» и рекомендовано к использованию в клинической практике, что подтверждено соответствующим актом.

5. Разработана биокерамика на основе ZrO_2 и Al_2O_3 в составе с биоактивными кальций-фосфатными компонентами (гидроксиапатитом и ортофосфатом кальция) для костной имплантологии. Выраженные биоактивные (активация остеосинтеза) и биосовместимые свойства подтверждены результатами биоиспытаний по регенерации костных дефектов в ветеринарной практике. Изобретения защищены патентами РФ.

6. Результаты диссертационного исследования используются в учебном процессе Института наукоемких технологий и передовых материалов ДВФУ по направлениям подготовки 22.03.01 и 22.04.01 Материаловедение и технологии материалов (бакалавриат и магистратура) при чтении курсов «Материаловедение и технологии функциональных керамик», «Методология выбора материалов и технологий», «Основы технологии получения материалов», а также в рамках реализации образовательной программы подготовки научных и научно-педагогических кадров по специальности 2.6.17 Материаловедение (аспирантура), что подтверждено соответствующим актом.

Методология и методы исследования

В диссертационной работе применен комплекс современных методов получения, исследования и испытания материалов и изделий.

Получение материалов и изделий проводили с использованием технологий гидротермального синтеза, микроволнового синтеза, искрового плазменного спекания,

реакционного спекания, горячего прессования, холодного прессования с последующим спеканием в атмосфере воздуха.

Комплекс современных методов исследования физико-химических характеристик включал рентгенофазовый анализ (РФА), в том числе на источнике синхротронного излучения (СИ) в режиме «дифракционного кино» и микрофокусного сканирования (μ РФА), растровую электронную микроскопию (РЭМ), просвечивающую электронную микроскопию (ПЭМ), оптическую микроскопию, рентгеновскую томографию и мультиспиральную компьютерную томографию (МСКТ), энергодисперсионную рентгеновскую спектрометрию (ЭДС), рентгенофлуоресцентный анализ (РФЛА), лазерную дифракцию (гранулометрию), термогравиметрический анализ (ТГ/ДТГ/ДТА), атомно-абсорбционную спектрометрию (ААС), низкотемпературную адсорбцию азота, ртутную порометрию, дилатометрию.

Физико-механические характеристики определяли путем измерения удельной плотности, микротвердости по Виккерсу, предела прочности при сжатии и предела прочности при сдвиге в условиях статической нагрузки.

Перечень функциональных и эксплуатационных свойств включал: сорбционные свойства (селективная сорбция и сорбционная емкость по отношению к ионам цезия); гидролитическая стойкость (скорость и механизм выщелачивания ионов Cs^+ , Sr^{2+} , Y^{3+} , Zr^{4+}); магнитные свойства (величина намагниченности и коэрцитивная сила); поглощающая способность при облучении рентгеновским излучением (коэффициент поглощения излучения в условиях моделирования сеанса близкофокусной лучевой терапии злокачественных новообразований в пара- и периорбитальной области лица); антибактериальные свойства (динамика формирования биопленок бактерий *Pseudomonas aeruginosa*); биосовместимые свойства (исследования на моделях *in vivo* при контакте с мягкими тканями, костными дефектами лабораторных животных, гистологические, рентгенологические и гематологические исследования).

В ходе выполнения работ было использовано оборудование «Объединенного центра коллективного пользования ДВФУ» (ЦКП ДВФУ), ТГМУ Минздрава России и ГБУЗ «Приморский краевой онкологический диспансер» (г. Владивосток), «ОКБ им. А. Люльки» филиал ПАО «ОДК-УМПО», ИОНХ РАН и Курчатовского источника синхротронного излучения "КИСИ-Курчатов" (г. Москва), ТПУ и Института физики прочности и материаловедения СО РАН (г. Томск), ЦКП «Сибирский центр синхротронного и терагерцового излучения» (г. Новосибирск), ХФИЦ Института материаловедения ДВО РАН (г. Хабаровск).

Научные положения диссертации, выносимые на защиту

1. Закономерности влияния температуры искрового плазменного спекания на кинетику консолидации, фазообразование и структуру синтетических алюмосиликатов (цеолитов натриевой формы А, Y и магнитного нозеана), адсорбционно насыщенных цезием, и реакционной смеси (SrCO_3 и TiO_2), в том числе в составе с модельными продуктами деления стронция. Сведения описывают режимы формирования керамик состава поллуцита и титаната стронция структуры перовскита с достижением высоких физико-механических характеристик и гидролитической стойкости, отвечающих нормативным требованиям, предъявляемым к отвержденным радиоактивным отходам. Описание механизма выщелачивания иммобилизованных ионов цезия, стронция и их модельных продуктов деления, в зависимости от состава и микроструктуры керамик.

2. Результаты экспериментального сравнительного анализа, обосновывающие преимущества применения искрового плазменного спекания перед традиционными методами холодного прессования и спекания, микроволнового спекания, горячего прессования для более технологически эффективного получения керамики на основе поллуцита, обладающей высокими эксплуатационными характеристиками для иммобилизации цезия, согласно нормативным требованиям.

3. Способ изготовления опытных изделий источников ионизирующего излучения закрытого и открытого типа и его физико-химические основы, описывающие формирование керамик на основе поллуцита и титаната стронция структуры перовскита в качестве активных зон в конструкциях данных источников, обладающих высокой эксплуатационной безопасностью по сравнению с коммерческими аналогами, реализуемый с применением искрового плазменного спекания в одну стадию при относительно низкой температуре и коротком времени процесса.

4. Закономерности и механизм формирования неразъемного соединения в конструкции ФГМ дискретного (слоистого) типа, в том числе с профилем лопатки газотурбинного двигателя, на основе SiC керамики, ее армированной SiC/SiCw формы, и высоколегированной стали или жаропрочного сплава, по технологии искрового плазменного спекания, обосновывающие использование металлических добавок для формирования дисперсионно-упрочненных связующих микрослоев и демпфера для компенсации ТКЛР и описывающие межфазные взаимодействия на границах контакта соединяемых поверхностей.

5. Закономерности влияния температуры и температуропонижающей добавки LiF на кинетику консолидации, структуру и физико-механические характеристики оксидной керамики на основе Ta_2O_5 , характеризующие формирование ее

эксплуатационных свойств в условиях искрового плазменного спекания. Способ изготовления опытного образца радиозащитного изделия для глаз на основе оксидной керамики и результаты биоиспытаний, доказывающие эффективность изделия для предотвращения морфологических повреждений структур глаза (роговицы и хрусталика) в условиях близкофокусной лучевой терапии пара- и периорбитальной области у подопытных животных.

6. Закономерности формирования фазового состава, структуры и механических характеристик оксидной биокерамики, описывающие, главным образом, образование и термостабильность биоактивной фазы гидроксиапатита, получаемой *in situ* твердофазным взаимодействием компонентов реакционной смеси в составе спекаемых оксидов (Al_2O_3 и ZrO_2), в зависимости от температуры искрового плазменного спекания и количества углеродного порообразователя. Данные *in vivo* исследований, доказывающие биосовместимость биокерамических имплантатов и характеризующие механизм их остеоинтеграции при регенерации костного дефекта после трепанации черепа подопытного животного.

Достоверность результатов исследования

Достоверность результатов исследования определяется применением современных и взаимодополняющих методов анализа фазового состава, микроструктуры и свойств объектов исследования, использованием стандартных и апробированных методик анализа, воспроизводимостью экспериментальных данных, сопоставлением полученных результатов с имеющимися литературными данными, применением статистических методов обработки результатов, а также современными представлениями о механизмах процессов, происходящих при консолидации дисперсных систем в условиях индукционного и электрофизического разогрева.

Личный вклад автора

Автором выполнена постановка научной проблемы, цели и задач исследования, а также проведено планирование экспериментальных работ и осуществлена их реализация лично, либо при непосредственном участии. Выполнен анализ и интерпретация экспериментальных данных, подготовлены и опубликованы научные статьи, патенты на изобретения и полезную модель, а также принято участие в российских и международных научных мероприятиях с представлением результатов исследования. В ходе выполнения исследований под научным руководством автора были созданы 2 молодежные лаборатории объединенных коллективов ДВФУ и КИСИ-Курчатов, а также сформирован объединенный научный коллектив междисциплинарного профиля в партнерстве ДВФУ, ОКБ им. А.

Люльки и МАИ, реализующий исследования в области физико-химических основ получения новых материалов для авиадвигателестроения.

Апробация результатов работы

Основные результаты исследований представлены на IX Международном симпозиуме «Химия и химическое образование» (3-я молодежная школа по радиоэкологии) (2024, Владивосток), XXII Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (2024, Сочи), Курчатовском форуме синхротронных и нейтронных исследований «Курчатов ФСНИ 2023» (2023, Москва), Торжественном открытии международного года стекла ООН в России (2022, Санкт-Петербург), Симпозиуме «Актуальные физико-химические проблемы адсорбции и синтеза нанопористых материалов: всероссийский симпозиум с международным участием, посвященный памяти чл.-корр. РАН В.А. Авраменко» (2022, Москва), X Российской конференции «Радиохимия – 2022» (2022, Санкт-Петербург), XXV Всероссийской конференции молодых учёных-химиков с международным участием (2022, Нижний Новгород), VI Международной научной конференции с элементами научной школы для молодежи «Новые материалы и технологии в условиях Арктики» (2022, Якутск), XXIII Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых имени выдающихся химиков Л.П. Кулёва и Н.М. Кижнера (2022, Томск), VIII Международном симпозиуме «Химия и химическое образование» (2-я Молодежная школа по радиоэкологии) (2021, Владивосток), XI Конференции молодых ученых по общей и неорганической химии (2021, Москва).

Работа выполнена в рамках государственных заданий Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (проект № FZNS-2023-0003 «Фундаментальные основы химической инженерии новых функциональных материалов адаптивных для ядерных и радиационных технологий», проект № 0657-2020-0006 «Разработка физико-химических принципов создания функциональных материалов уникальных композиций, регулируемых свойств с улучшенными эксплуатационными характеристиками, направленных на внедрение новых ядерных технологий в развитие атомной отрасли»), проектов Российского научного фонда (проект № 18-73-10107, включая проект продления № 18-73-10107-П, «Создание высокопористой биосовместимой керамики методами темплатного золь-гель синтеза и искрового плазменного спекания для регенеративной костной хирургии»; проект № 21-73-00304 «Сверхбыстрое спекание перовскитоподобной SrTiO_3 керамики для иммобилизации высокоэнергетического стронция-90»). Исследования по заказу и в интересах промышленных партнеров: проект «Исследование возможности соединения непрерывно армированного ККМ и металла для

получения конструктивно-подобных элементов деталей узла турбины», совместно с ФГБОУ ВО МАИ (договор №184-07988 от 18.12.2023 г., «ОКБ им. А. Люльки» - филиал ПАО «ОДК-УМПО»); проект «Синтез и исследование физико-химических, механических и теплофизических характеристик и свойств высокотемпературной армированной SiC/SiCw-керамики с применением технологии искрового плазменного спекания» (договор № Д-173-24 от 18.04.2024 г., ЗАО «Авиационные технологии. Инжиниринг и консалтинг»); проект программы стратегического академического лидерства «Приоритет-2030» ДВФУ по теме «Развитие технологий создания экстремальных материалов для изделий специального назначения и химического биоматериаловедения», совместно с ФГБОУ ВО ТГМУ Минздрава России (№22-02-2.05-0004, ГБУЗ «Приморский краевой онкологический диспансер»).

Соответствие паспорту научной специальности

Диссертация соответствует паспорту научной специальности 2.6.17. Материаловедение в пунктах: 1 (Разработка новых металлических, неметаллических и композиционных материалов, в том числе капиллярно-пористых, с заданным комплексом свойств путем установления фундаментальных закономерностей влияния дисперсности, состава, структуры, технологии, а также эксплуатационных и иных факторов на функциональные свойства материалов. Теоретические и экспериментальные исследования фундаментальных связей состава и структуры металлических, неметаллических материалов и композитов с комплексом физико-механических и эксплуатационных свойств с целью обеспечения надежности и долговечности деталей, изделий, машин и конструкций (химической, нефтехимической, энергетической, машиностроительной, легкой, текстильной, строительной)); 2 (Установление закономерностей физико-химических и физико-механических процессов, происходящих в гетерогенных и композиционных структурах); 15 (Разработка процессов получения новых металлических, неметаллических и композиционных материалов биомедицинского назначения, установление закономерностей влияния состава, структуры, технологии получения, а также эксплуатационных и других факторов на свойства биомедицинских изделий).

Публикации

По теме диссертационной работы опубликовано 41 научная работа, из которых 20 статей в рецензируемых научных изданиях, рекомендованных ВАК и индексируемых Web of Science и Scopus (в том числе 15 статей первого и второго квартилей, определяемых по SJR Scopus), 3 главы в монографиях, 8 патентов РФ на изобретения и полезную модель, 10 публикаций в сборниках трудов конференций.

Структура и объем диссертации

Диссертационная работа изложена на 430 страницах, содержит 264 рисунка, 37 таблиц и состоит из введения, семи глав (литературный обзор, методическая глава и пять экспериментальных глав), заключения, списка литературы (550 наименований) и приложений.

ГЛАВА 1 АНАЛИЗ ВОЗМОЖНОСТЕЙ ТЕХНОЛОГИИ ИСКРОВОГО ПЛАЗМЕННОГО СПЕКАНИЯ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ КЕРАМИК И ИЗДЕЛИЙ (ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ)

1.1 Фундаментальные основы физико-химических процессов ИПС

Технология ИПС относится к классу методов термообработки материалов, основанных полностью или частично на использовании электрических токов. Это метод консолидации дисперсных систем, сочетающий воздействие электрических и тепловых полей от пропускаемого тока с механическим давлением (прессованием). Данный подход позволяет объединить в одной операции формование и спекание порошковых материалов в плотные компакты, которые обладают преимуществами по сравнению с материалами, получаемыми традиционными технологиями.

На сегодняшний день подобные методы известны в литературе как электроразрядное спекание (ЭРС), электроимпульсное спекание (ЭИС), электроимпульсное спекание под давлением (ЭИСД), электроимпульсное прессование и др. Зарубежными аналогами выступают Electric Current Activated/Assisted Sintering (ECAS), Field Assisted Sintering Technology (FAST), Pulse Electric Current Sintering (PECS), Plasma Assisted Sintering (PAS), Spark Plasma Sintering (SPS), Electro-consolidation, High Energy High Rate Processing (HERH), Electric Discharge Compaction (EDC) и другие. Всего выделено более 50 подобных методов, основными различиями которых являются характеристики электрического тока: постоянный, переменный, импульсный, частота, напряжение, плотность, и длительность импульса. Основываясь на анализе литературных источников, в частности, беря во внимание систематизированную информацию, представленную в обзорах [7, 47], отчетливо видно, что большая часть (>66,2 %) научных работ, посвященная изучению данного класса методов спекания, применительно к спеканию в условиях возникновения электрического сопротивления под воздействием постоянного или постоянного импульсного электрического тока, основана на использовании термина Spark Plasma Sintering (SPS), что в российской интерпретации означает искровое плазменное спекание (ИПС).

В экспериментальной практике принцип реализации ИПС иллюстрируется схематически следующим образом (рис. 1).

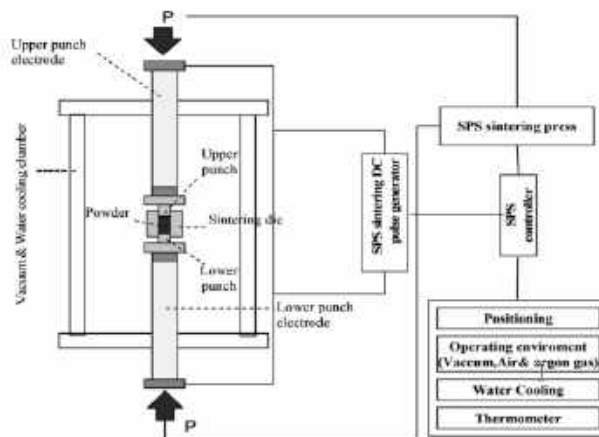


FIGURE 5 Basic SPS System configuration.

Рисунок 1 - Основная схема конфигурации процесса ИПС [1, 48]

В своей упрощенной форме установка ИПС состоит из камеры спекания, генератора электрического тока, атмосферно-вакуумной системы, гидравлического пресса и системы водяного охлаждения. Исходные порошки или их смеси, вне зависимости от их природы электропроводности, помещаются перед спеканием в заранее подготовленную электропроводящую пресс-форму. Разогрев спекаемого материала осуществляется униполярным низковольтным импульсным током в режиме включения и выключения импульсов On/Off, с периодичностью заданного числа импульсов и пауз между ними, при постоянном давлении прессования. Температура ИПС процесса контролируется либо с помощью термопары, либо оптическим пирометром, с внутренней поверхности отверстия, расположенного на середине плоскости внешней стенке пресс-формы. Для предотвращения припекания консолидируемого порошка к пресс-форме и плунжерам, а также для беспрепятственного извлечения полученных образцов используется графитовая бумага. Водяное охлаждение камеры позволяет эффективно снизить температуру в камере с умеренной скоростью до 300 °C/мин. Эти характеристики ИПС приводят к быстрому сокращению общего времени рабочего цикла. Для поддержания стабильности фаз и предотвращения окисления, особенно для металлических и полимерных материалов в процессе ИПС, используются вакуум или защитная атмосфера (например, H₂, N₂ и Ar).

Параметры спекания образца, включая температуру, давление прессования, электрическое сопротивление, скорость смещения и внешнее (газовое) давление, регистрируются в реальном времени в течение всего процесса спекания. Изображение этого процесса дает две части информации: (1) сами кривые спекания и (2) значение Q (энергия активации). Во-первых, одновременный вывод различных параметров спекания позволяет получить представление о поведении материалов при их уплотнении, механизмах реакции и фазовых переходах. Во-вторых, как хорошо известно, кинетика спекания имеет

решающее значение для процесса уплотнения материалов. Недавние исследования показали, что параметр кинетики спекания (Q) ИПС может быть рассчитан с помощью метода главной кривой спекания (master sintering curve, MSC) [49, 50]. Эта концепция была впервые выдвинута в работе [51] для моделирования и анализа кинетики твердофазного спекания, которое проявляет изотропное поведение.

Основная цель применения электроимпульсного тока заключается в генерации резистивного тепла (Джоулево тепло), требуемого для разогрева обрабатываемого материала. Общая резистивная теплота состоит из локального и массивного тепла. Первое формируется в областях высокой плотности тока на поверхности частиц порошка в местах их контактов и обеспечивает их соединение. Второе способствует пластической деформации при спекании. Таким образом, Джоулево тепло генерируется как внутри консолидируемого порошка (чаще для электропроводящих материалов), локально нагревая его до температур от единиц до десятков тысяч градусов за доли секунд, так и на поверхности спекающей оснастки (пресс-формы, плунжера), в местах контакта с порошком (сильно выражено для диэлектриков), которое далее мгновенно передается в объем спекаемого материала [52, 53].

Механизм процесса ИПС изучается большим числом исследователей в мире, описание можно найти в [4–7, 52–59] и других работах. Обоснование физического смысла ИПС заключается в понимании роли электрических и тепловых полей, которые обеспечивают ускоренную консолидацию материала. Главным фактором спекания выделяют тепловое влияние, которое описывается диффузионными механизмами спекаемого материала в твердой и газовой фазе, с образованием мостиковых контактов между частицами. Уплотнение материала при ИПС разогреве обеспечивается за счет зернограничной диффузии спекаемых частиц порошка, которая активизирует пороговую (дислокационную) ползучесть и пластическое течение. В указанных работах показано, что высокие скорости ИПС разогрева (около 1000 °C/мин) уменьшают вклад от процесса поверхностной диффузии частиц, минимально влияющей на уплотнение, что улучшает спекание порошковых систем. При этом, помимо ускорения уплотнения, высокие скорости нагрева препятствуют росту зерна. Прикладываемое одноосное давление прессования обеспечивает хороший контакт между зёрнами и их перегруппировку, а также усиливает пластическую деформацию, сводя к минимуму объемную, поверхностную или зернограничную диффузию – уплотнение порошка достигается за короткий период при относительно низких температурах. Эффект ИПС прессования детально изучен в работах [21, 60–63].

Электрическое поле вносит не менее важный вклад в механизм процесса ИПС, наряду с тепловым воздействием, обусловленным температурой, скоростью разогрева и диффузией [4, 5, 7, 52–54, 56–59]. Основные физические процессы, вызываемые электрическим током при изготовлении/обработке материалов методом ИПС являются: электромиграция [64], электропластичность [65], электромагнитный «пинч» эффект (эффект Пельтье) [66], пондермоторные силы [67] и др. В случае электроконсолидации ионных материалов учитываются электротранспорт [68], электрополяризация [69], корреляционный эффект [70]. Однако набор и проявление данных эффектов в условиях ИПС различно и зависит от электропроводных свойств материалов. При ИПС консолидации электропроводящих порошковых систем доминируют все процессы за исключением эффекта Пельтье, так как на границе контакта материала с пресс-формой он сводится к минимуму и возможен лишь только на начальной стадии спекания металлов, имеющих окисленную оксидную поверхность, которая активируется импульсным током, приводящим к диффузии кислородных атомов и усилению контакта между частицами. В случае полупроводников или диэлектриков роль перколяционного эффекта выражается в меньшей степени и определяется ограниченным числом возникающих электропроводящих кластеров в материале, которые формируют путь электрического тока. Джоулево тепло формируется вдоль данных путей. Места разогрева («горячие точки») характеризуются высокой плотностью тока, где происходит локальный перегрев. При этом температура достигает средних значений всего процесса, что сказывается на формировании микроструктуры, которая и отличается от традиционных сценариев спекания, за счет, например плавления и рекристаллизации. В пределах текущих путей уплотнение наступает намного быстрее, чем в соседних областях образца с меньшей плотностью тока. В последствии, температура и уплотнение усиливаются вблизи данных путей, и перколяционная картина меняется [60]. Кроме этого, для непроводящих материалов ярко проявляется эффект Пельтье, возникающий в случае выделения тепла или его потере на границе раздела (контакта) двух материалов с различной электропроводностью, при условии пропускания через них электрического тока [66]. Эффект способен проявляться на границе контакта порошка диэлектрика с токопроводящей пресс-формой или плунжерами, где следует ожидать области генерации тепла и локального перегрева.

Указанные механизмы тепловых и нетепловых (электрических) эффектов являются отличительной особенностью ИПС от традиционных процессов термической консолидации порошков, например, горячего прессования (ГП) или горячего изостатического прессования (ГИП). В обычных методах тепло, необходимое для разогрева спекаемого порошка, передается извне (от индукционного или резистивного нагревателя), путем

излучения и конвекцией. Скорость нагрева при ГП длительная и связана с тем, что при таком типе передачи тепла между центром и периферией (поверхностью) заготовки существует значительный градиент температур, особенно при большом объеме заготовок, исключить который возможно только многочасовой температурной выдержкой. Наоборот, в ИПС электричество и Джоулево тепло передается непосредственно в порошок, так как заданная плотность тока может быть очень большой, соответственно и скорость нагрева достигает высоких значений (до 2500 °C/мин), выше чем для ГП [71].

1.1.1 Влияние электрического тока

1.1.1.1 Характеристика параметров электрического тока

Как было указано выше, применение электрического тока является главной отличительной особенностью технологий ИПС. В целом, система ИПС может обеспечивать три основные формы электрического тока: (1) постоянный ток (DC), (2) импульсный постоянный ток и (3) переменный ток (AC), вырабатываемый электрогенератором. Формы тока (рис. 2) представляют собой постоянный ток, импульсный ток и переменный ток, соответственно. Параметр силы тока (I) всегда используется для полной характеристики постоянного тока. Однако для полного описания импульсного постоянного тока обычно требуется больше параметров, включая длительность импульса (τ_{pulse}), максимальный ток (I_{max}), время включения (τ_{on}) и время выключения (τ_{off}) [7]. Обычной формой сигнала переменного тока в большинстве электрических цепей является синусоидальная кривая. В некоторых приложениях используются и другие формы кривых, такие как треугольные и квадратные кривые. Переменный ток характеризуется максимальной силой тока (I_{max}) и частотой (ω). Несмотря на то, что обе формы электричества могут быть использованы для консолидации порошков, их влияние на поведение различных материалов при спекании может быть различным.

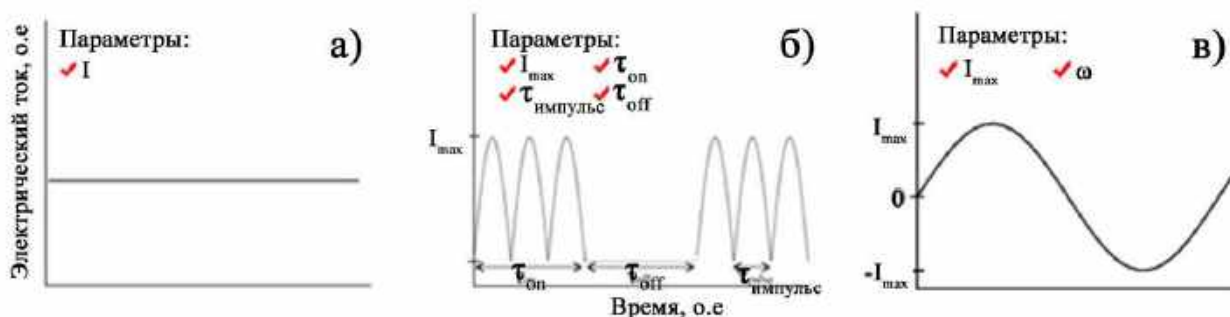


Рисунок 2 - Типичные формы электрического тока, используемые в процессе ИПС:

(а)- постоянный ток; (б)- импульсный постоянный ток; (в)- переменный ток [7]

В работе [72] авторы использовали ИПС с постоянным током (4 и 5 кА/см²) для получения образцов твердых сплавов на основе WC с 6 и 10 мас.% Co за время 500 мс. Сверхбыстрый режим спекания на постоянном токе позволяет проводить процесс без защитной атмосферы и приводит к значительному уменьшению размера зерна и повышению твердости получаемого компакта. Кроме того, в ряде работ было продемонстрировано, что режим постоянного тока благоприятен для консолидации чистых металлов в лабораторных объемах (например, Fe и Ti) [73, 74].

В работе [75] исследовали процесс спекания порошков окисленного WC, консолидированных методом ИПС, с использованием двух различных схем электрического тока. Результат показал, что импульсный постоянный ток является единственным возможным способом получения почти максимально плотной окисленной керамики WC. Chakraborty S. и др. провели еще одно сравнительное исследование на основе спекания проводящей керамики ZrB₂ [76]. Они сообщили, что максимальная относительная плотность была достигнута для этой керамики с помощью импульсного постоянного тока с соответствующим временем включения-выключения импульса. Однако относительная плотность керамики, полученная при постоянном токе, была явно ниже.

В [77] провели серию исследований по влиянию электрического тока (40 В·см⁻¹, переменный и постоянный ток) на микроструктуру объемного BiFeO₃ и BiFeO₃, легированного титаном. Результаты показали, что спекание на постоянном токе может привести к образованию неоднородных микроструктур из-за локализации тока и тепловых градиентов внутри образцов. В противоположность этому, эти макроскопические дефекты были исключены в процессе спекания переменным током. Обработка переменным током привела к симметричным и высокооднородным микроструктурам во всем объеме образца.

Из этого можно сделать вывод, что различные системы материалов могут получить определенные преимущества при использовании различных параметров процесса обработки. Хотя в последние десятилетия было разработано несколько сложных форм тока, включая высокочастотный переменный ток AC+DC и импульсный DC+DC, в большинстве исследований для процесса ИПС выбрано применение импульсного постоянного тока [78, 79]. Следует отметить, что импульсный постоянный ток по своей сути не превосходит другие формы тока. Каждый материал требует своих уникальных условий обработки. Популярность систем ИПС с использованием импульсного постоянного тока в лабораторных и промышленных условиях частично объясняется всемирной коммерциализацией оборудования Sumitomo Coal Mining Co. Ltd (Япония).

Чаще всего управление процессами повышения температуры осуществляется автоматикой установки ИПС, где значения тока и напряжения автоматически регулируются

для реализации всего процесса. В этом отношении последовательность импульсов (“время включения/выключения”) должна оказывать влияние на профили напряжения и тока.

Исследование влияния последовательности импульсов на спекание $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (изолятор) с помощью ИПС с последовательностями импульсов в режиме $t_{\text{on}}:t_{\text{off}}$ 12:2 и 2:6 (300 Гц), 40:10 и 10:20 (16 кГц), соответственно, представлено в работе [80]. Результаты показали, что последовательность импульсов и частота не оказывают явного влияния на процесс уплотнения. Xie G. и др. также исследовали процесс уплотнения порошков Al при различных частотах импульсов ИПС. Они показали, что влияние частоты импульсов на относительную плотность и растягивающие свойства спеченных материалов не было очевидным [81]. В работе [59] было исследовано влияние характеристики импульсных режимов ИПС на реакционную способность между слоями Si и Mo. Последовательность импульсов в режиме $t_{\text{on}}:t_{\text{off}}$ составляла 2:8, 4:6, 6:4 и 8:2, в том числе изменяли температуру процесса 1070, 1170 и 1270 °С для каждого режима импульсов (рис. 3а). Взаимодействие между слоями привело к образованию нового промежуточного слоя, состоящего в основном из MoSi_2 , а Mo_5Si_3 (рис. 3б). При этом направление тока не влияло на толщину нового образующегося слоя. Рост толщины данного слоя наблюдался только при повышении температуры процесса (рис. 3в).

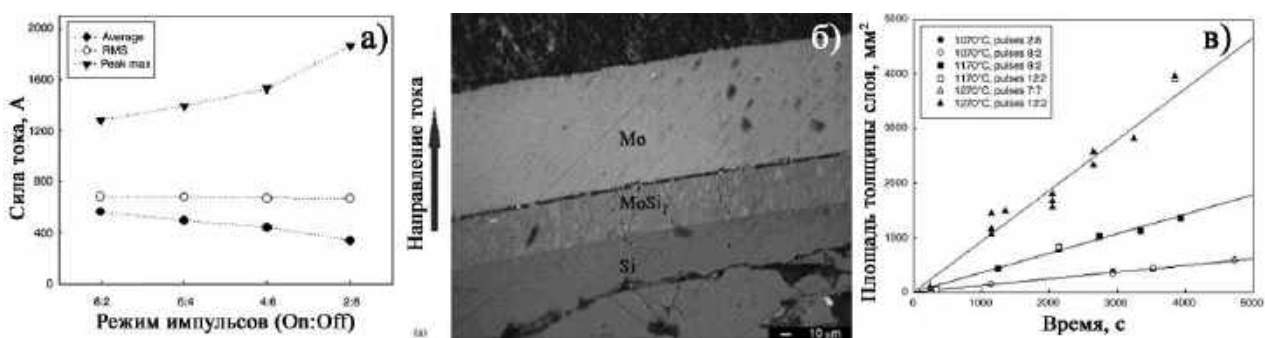


Рисунок 3 - Характеристика импульсного тока в режиме $t_{\text{on}}:t_{\text{off}}$ (а), РЭМ изображение полученного слоистого продукта с промежуточным слоем MoSi_x (б), величина толщины промежуточного слоя в зависимости от характеристик тока и температуры (в) [59]

Напротив, ранее упомянутое исследование [76] дало новую точку зрения. Авторы считают, что последовательность импульсов ИПС оказывает значительное влияние на процесс уплотнения и даже механические свойства проводящей керамики ZrB_2 [76]. В исследовании они варьировали режимы t_{on} от 10 до 100 мс и t_{off} от 1 до 100 мс и сохраняли общее количество импульсных циклов ($n=10$). По результату исследования было показано, что максимальная относительная плотность (98,65 %) достигается при времени включения импульса 50 мс (t_{on}) и времени выключения импульса 5 мс (t_{off}). Максимальные твердость по Виккерсу, вязкость разрушения при нагрузке 1 кгс, объем износа и скорость

изнашивания при нагрузке 10 Н образца ZrB_2 (импульсные режимы $t_{on} = 50$ мс и $t_{off} = 5$ мс) составили 16,64 ГПа, 4,69 МПа $\sqrt{м}$, $4,05 \times 10^4$ мкм³ и $1,01 \times 10^{-3}$ мм³/Н·м соответственно. В условиях остальных экспериментов значения сильно разнились. Аналогично Maniere С. и др. исследовали влияние последовательностей импульсов (12:2, 9:5 и 7:7) на силу тока (рис. 4а) и температуру спекания (рис. 4б), используемых для уплотнения электропроводящего порошка Мп и диэлектрика Al_2O_3 [82]. Результаты показали, что уменьшение времени включения импульса требует более высокой максимальной интенсивности для достижения ожидаемой температуры, особенно для марганца.

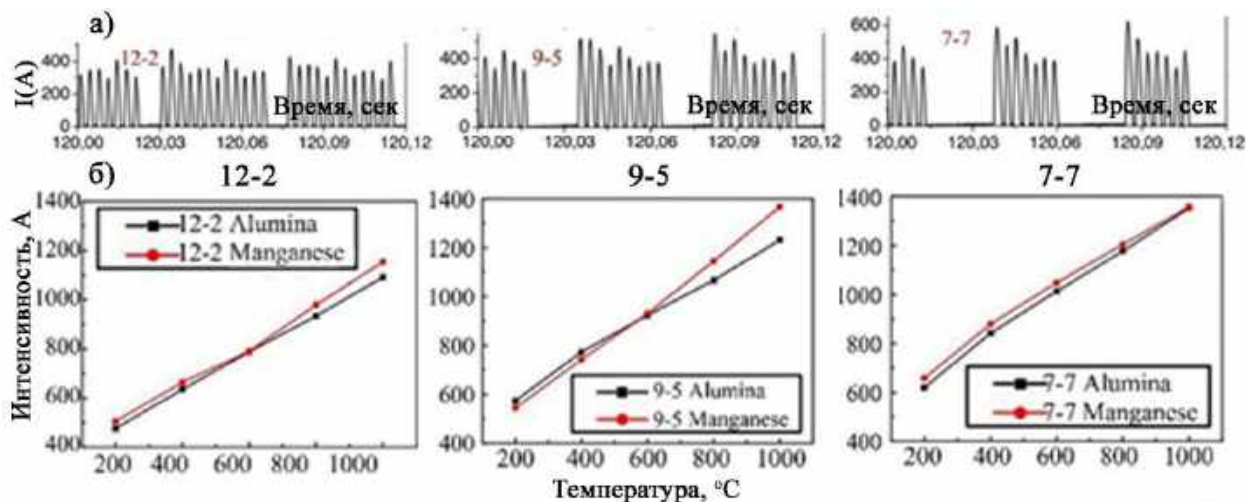


Рисунок 4 - Влияние последовательности импульсов на ток: (а)- интенсивность импульса тока при различных последовательностях импульсов в режиме $t_{on}:t_{off}$ (12:2, 9:5 и 7:7); (б)- I_{max} , измеренный при различных последовательностях импульсов и температурах [82]

Из литературных данных, представленных выше, можно сделать вывод относительно двух точек зрения: (1) последовательность импульсов оказывает влияние на спекание проводящих порошковых материалов. Однако их влияние на диэлектрические материалы все еще изучается и не имеет однозначного обоснования; (2) частота импульсов в большинстве изученных примерах не оказывает очевидного влияния. Однако некоторое различие все равно присутствует в зависимости от электропроводящей природы материала.

1.1.1.2 Эффекты электрического тока, возникающие в процессе ИПС

Доказано [2], что большинство характеристик ИПС прямо или косвенно связаны с электрическим током. Среди этих характеристик высокая скорость нагрева является наиболее значимым и очевидным преимуществом, достигаемым за счет электрического тока. В ИПС, независимо от типа тока, широко признанным механизмом выделения тепла является нагрев, возникающий вследствие сопротивления электрическому току [83]. Сопротивления включают вклад от межчастичных контактов ($R_{образца}$), пресс-формы ($R_{пресс-}$

формы), плунжеров ($R_{\text{плунжеров}}$) и контактов фольга-порошок ($R_{\text{графитовой фольги}}$) [84]. Схематически система пресс-форм, плунжеров и эквивалентная омическая цепь, используемая в экспериментах ИПС, представлены на рисунке 5а, б [52]. Предполагалось, что среди этих параметров удельные сопротивления пресс-формы, плунжеров и фольги (бумаги) неизменны при варьировании температурой. В работах [52, 85] сообщено, что на $R_{\text{графитовой фольги}}$ приходится большая часть (~64 %) общего сопротивления, за исключением $R_{\text{образца}}$, что подтверждает неоднородное распределение температуры внутри пресс-формы. На удельное сопротивление образца порошка ($R_{\text{образца}}$) и последующее тепловое поведение влияют его свойства (в первую очередь электропроводность).

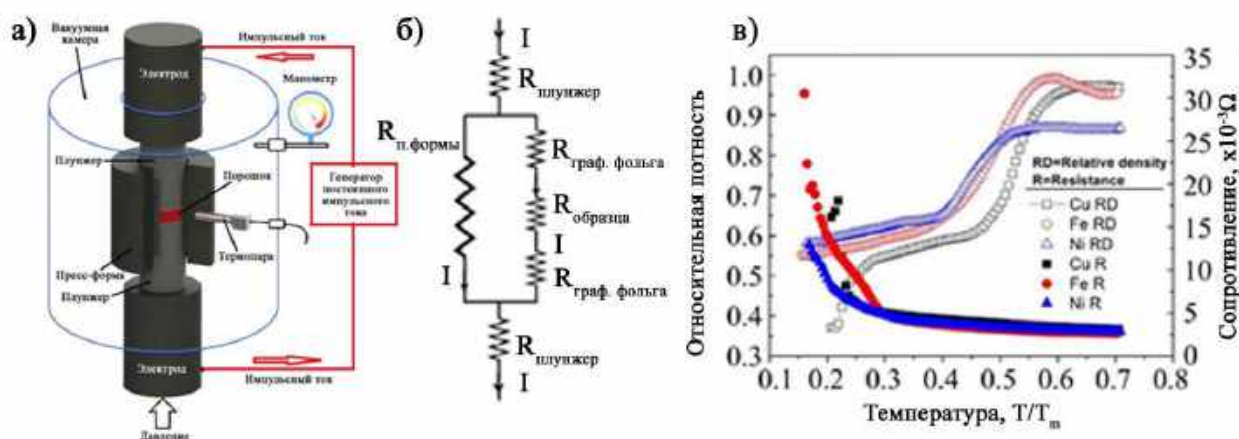


Рисунок 6 - Распределение сопротивления и соответствующий эффект Джоулевого тепла в экспериментах ИПС: (а)- принципиальная схема типичной пресс-оснастки; (б)- эквивалентная омическая схема для пресс-оснастки, используемой в ИПС; (в)- изменение однородности температуры для Fe, Cu и Ni в зависимости от относительной плотности и сопротивления [52]

При использовании ИПС для спекания проводящих материалов импульсный ток будет проходить непосредственно через порошки, а также через пресс-оснастку. На начальных стадиях спекания несмотря на то, что собственное сопротивление проводящих твердых материалов довольно низкое, измеренное $R_{\text{образца}}$ может быть значительно выше (даже увеличено на 4 или 5 порядков) благодаря вкладу контактов между многочисленными частицами, покрытыми тонким слоем оксида или примесей [86]. Формула $R_{\text{образца}} > R_{\text{плунжеров}} + R_{\text{пресс-формы}} + R_{\text{графитовой фольги}}$ применима на начальной стадии спекания, что указывает на то, что нагрев происходит в основном за счет межчастичных контактов. Ток высокой плотности может вызвать нагрев в течение периода включения ($\tau_{\text{он}}$). При этом тепло концентрируется в области границ зерен, поскольку межфазное сопротивление выше, чем собственное омическое сопротивление, что облегчает спекание частиц [87].

Межчастичные контакты будут постепенно уменьшаться с увеличением плотности спеченных материалов из-за эффекта закрытия пор, уменьшая $R_{\text{образца}}$. Согласно исследованию в [52], сопротивление в конечном итоге насытится при $\sim 0,3 T_m$ для проводящих материалов, после чего основной источник нагрева будет заменен на межчастичные контакты или пресс-форму, как показано на рисунке 5в.

Однако, при использовании ИПС для спекания диэлектрических материалов, наибольшая доля импульсного тока будет проходить через пресс-форму, что позволяет сделать вывод о том, что почти все тепло будет генерироваться от пресс-формы [83]. Поэтому температура на внешней стороне спекаемого образца должна быть ниже, чем температура на внутренней поверхности пресс-формы. Градиент тепла был оценен во время выдержки для проводящего карбида вольфрама WC и непроводящего Si_3N_4 с помощью конечно-элементного моделирования (англ.: «finite element modeling», FEM) [88]. На рисунке 6 представлены схематические эскизы распределения плотности тока и температуры в пресс-оснастке и спекаемых образцах при изотермическом разогреве указанных материалов.

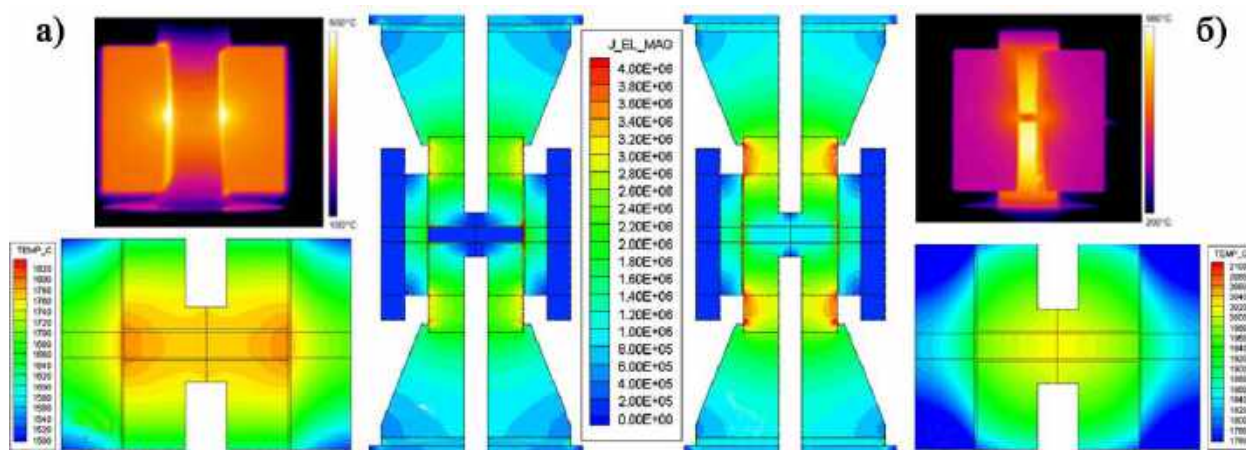


Рисунок 6 - Результаты конечно-элементного моделирования - плотность тока и распределение температуры в системе пресс-оснастка и спекаемый образец во время выдержки при разогреве для материалов: (а)- диэлектрик Si_3N_4 ; (б)- проводник WC [88] и инфракрасные тепловые изображения разогреваемой пресс-оснастки при спекании материалов

Распределение тока на рисунке 6 дает представление о Джоулевом тепле, генерируемом в разных областях пресс-оснастки без каких-либо тепловых потерь. Для Si_3N_4 ток не проходит через спекаемый материал (рис. 6а), но в случае WC плотность тока внутри материала составляет половину плотности тока в объеме пресс-формы, что также указывает на нагрев самого образца (рис. 6б). При уплотнении порошка WC в плунжерах

располагается максимум плотности тока, что свидетельствует об их интенсивном нагреве. На инфракрасных тепловых изображениях представлен разогрев пресс-оснастки в зависимости от электропроводности рассматриваемых спекаемых материалов. Данные изображения согласуются с результатами описанного моделирования FEM.

Повысить эффективность разогрева электропроводящего материала (рис. 7а) можно за счет использования ее электроизолирующей (диэлектрической) конструкции, поскольку ток вынужден проходить через спекаемый материал, концентрируясь в его объеме (рис. 7б). Возможно спекание и непроводящего материала (без возможных механизмов спекания под действием тока), создавая картину нагрева, похожую на быстрый цикл (рис. 8в).

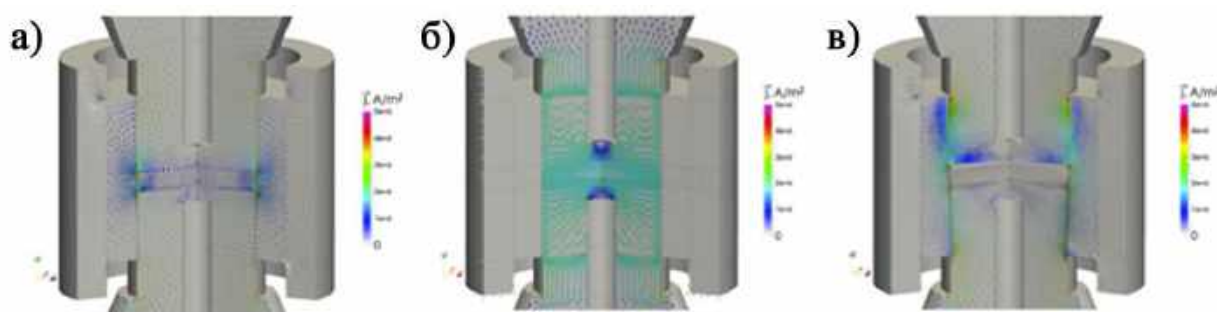


Рисунок 7 - Схема протекания тока в случае: (а)- проводящий порошок и пресс-оснастка, (б)- проводящий порошок, изолирующая пресс-оснастка, (в)- непроводящий порошок, проводящая пресс-оснастка (вертикальное отверстие в пуансоне дает возможность измерения температуры пирометром) [6, 89]

Также, с целью повышения эффективности разогрева при использовании графитовой пресс-оснастки, ток можно заставить проходить через спекаемый материал путем нанесения электроизолирующих покрытий на внутреннюю поверхность пресс-оснастки в качестве разделительных слоев. В этом случае результаты сопоставимы с вышеописанным примером использования электроизолирующей пресс-формы, показанной на рисунке 7б. Изменения удельного сопротивления спекаемого материала оказывают значительное влияние на эволюцию тока и температуры. В процессе ИПС все отраженные пути разогрева могут реализовываться в произвольной последовательности. В частности, в момент начала спекания порошка через пресс-оснастку проходит ток (рис. 7в). Как только образуются первые электрические пути (дорожки) за счет спекания частиц, ток начинает течь внутри образца (рис. 7а). При этом незадолго до достижения полной плотности спекаемого материала удельное сопротивление может упасть до очень низких значений так, что образец выступает в роли поглотителя тока и в этом случае вся его плотность будет сконцентрирована в объеме образца (рис. 7б).

Искровой разряд и плазма, возникающие в зазорах между частицами порошка, действительно рассматриваются как еще один механизм спекания, активируемый в процессе ИПС. Однако продолжают споры о наличии искрового разряда и плазмы в этом процессе [90–92]. В 1999 году Tokita M. предложил описание характеристик и возможного механизма образования высокотемпературной плазмы в ИПС (рис. 8) [93]. Он предположил, что при определенных условиях в зазорах между спеченными частицами могут возникать искровые разряды из-за высокой плотности тока на поверхности данных частиц. В результате могут образовываться локальные высокотемпературные зоны, где температура может достигать нескольких тысяч градусов по Цельсию. Он определил эти высокотемпературные зоны как столбы разряда или искровую плазму и сделал вывод, что они могут вызывать плавление и испарение поверхности частиц порошка. В результате вокруг зон контакта между частицами быстро формируются спеченные перешейки (мостиковые связи) и процесс уплотнения материалов может интенсифицироваться. Было выделено пять стадий процесса спекания: (1) начальная стадия искрового разряда, (2) генерация искровой плазмы, (3) плавление и испарение поверхности частиц, (4) распыление расплавленных/испаренных частиц и возникновение импульсного давления искрового разряда, (5) формирование и рост мостиковой связи под воздействием искровой плазмы. Схематическое описание процесса по данному механизму представлено на рисунке 9. Эти механизмы имеют значение для понимания процесса уплотнения и формирования структуры материалов в рамках ИПС с точки зрения ключевых разработчиков данной технологии. Однако для более полного обоснования механизмов ИПС и их влияния на свойства получаемых материалов требуются дальнейшие обширные исследования.

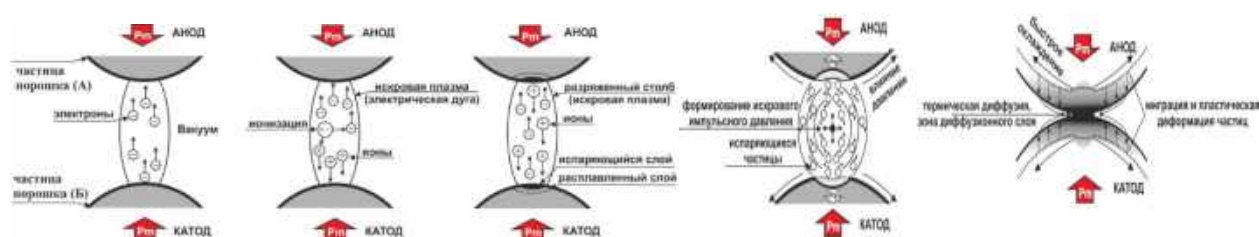


Рисунок 8 - Основной механизм формирования искровой плазмы и мостиковых связей в процессе ИПС, предложенный Tokita M [93]

Исследования в [94] показали, что применение импульсного постоянного или постоянного тока в сочетании с умеренно высокочастотным переменным током при низком давлении может привести к возникновению искровых разрядов между частицами порошка. Они предполагали, что эти искровые разряды могут создать первоначальные связи между частицами и способствовать процессу уплотнения спеченных материалов. В [67] указывают

на то, что электрический разряд и искровая плазма присутствуют в процессе ИПС и они могут оказывать благоприятное воздействие на спекаемые материалы. Авторы утверждают, что импульсный постоянный ток может вызвать генерацию искровой плазмы и одновременно определять ее характеристики, такие как интервалы (периодичность), энергия и местоположение. Кроме того, проведя сравнительный анализ образцов, полученных с помощью ИПС и ГП, он пришел к выводу, что генерация искровой плазмы является одним из самых сильных преимуществ ИПС. В работе [95] также твердо обосновано, что искровая плазма может генерироваться под действием импульсного постоянного тока, тем самым ускоряя уплотнение спеченных материалов.

Авторы обзорной статьи [47] подтвердили существование искрового разряда непосредственно наблюдая его при ИПС в ходе проведения специального эксперимента. В этом эксперименте тонкий слой проводящего порошка TiB_2 был равномерно распределен на контактных поверхностях между графитовыми пуансонами перед спеканием. Толщина слоя порошка составляла примерно 0,3 мм, а средний размер частиц – примерно 4,5 мкм. Сила нагрузки прессования на спекаемый порошок составляла 10 кН. При постепенном увеличении импульсного тока от 0 до 760 А в течение 38 с появилась первая точка разряда, а вскоре после этого (примерно через 15 с) наблюдалась и вторая точка разряда, как показано на рисунке 9а, б [96]. Таким образом, сверхвысокотемпературная искровая плазма может генерироваться в зазорах между частицами порошка благодаря эффекту электрического разряда, возникающему на начальной стадии ИПС. Вскоре после этого аналогичные микроструктурные доказательства, подтверждающие образование плазмы, были получены для меди и титана (рис. 9г, д) [97–99].

Следует отметить, что разряд и искровая плазма могут возникать не только между проводящими частицами порошка, но и между непроводящими. В работах [90, 100] проиллюстрировали условия образования искровой плазмы в (нано)иттрий-алюминиевом гранате (YAG) и LiF с теоретической и с экспериментальной точек зрения. Авторы утверждают, что жидкие слои, индуцированные искровой плазмой на поверхности частиц порошка, могут усилить процесс уплотнения [90, 100]. Таким образом, предполагалось, что кривые уплотнения отражают образование плазмы. Авторы сравнили кривую уплотнения, полученную в результате эксперимента ИПС, с кривой, полученной с помощью ГИП-модели при одинаковых условиях спекания, и вычислили начальную температуру образования плазмы по скорости усадки. Более того, они предположили, что плазма может образоваться в порошковом компакте только до образования устойчивых мостиковых контактов, поскольку пластическая деформация может свести на нет возможный разряд и заряд частиц через зазоры между ними. Поэтому конечная температура образования плазмы

может быть оценена косвенно путем анализа температуры начала процесса (стадии) вязкой пластической деформации.

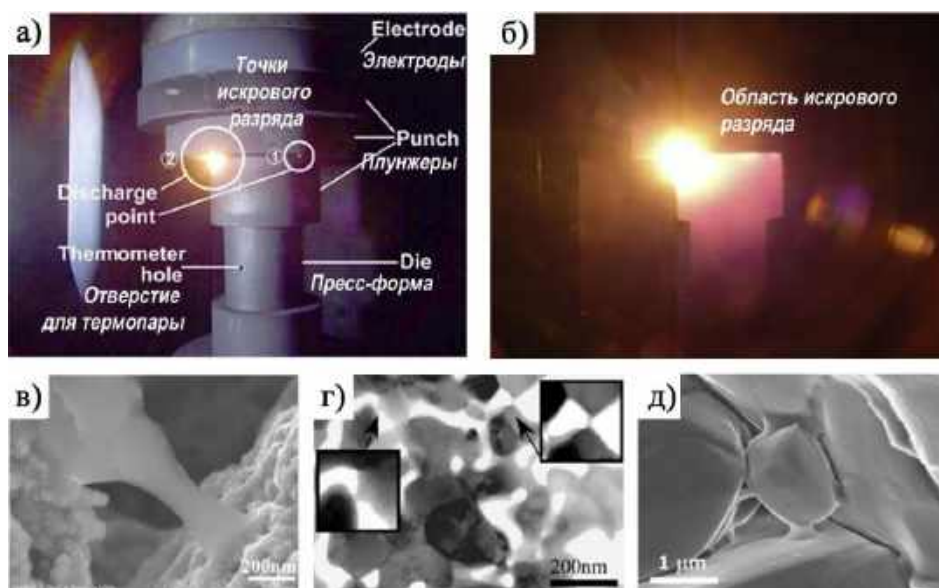


Рисунок 9 - Свидетельства возникновения искрового разряда и плазмы в условиях ИПС:

(а, б)- разряд произошел на границе раздела между верхним плунжером и графитовой проставки на начальной стадии спекания [96]; (в)- характерная микроструктура с расплавлением и напылением на поверхности излома сверхтонкой меди, синтезированной с помощью ИПС при 600 °С [96]; (г)- ярко-полевая ПЭМ изображение образцов, изготовленных на основе YAG при 1100 °С с давлением 100 МПа [100]; (д)- РЭМ изображение LiF, спеченного с помощью ИПС при 500 °С с давлением 2 МПа [90]

В работе [91] провели эксперимент по исследованию процесса спекания различных материалов, включая Al, Mg, Zn, Al_2O_3 и NaCl. Для обнаружения возникновения искрового разряда и плазмы при различных условиях ИПС использовалось множество различных методов, включая прямое визуальное наблюдение, сверхбыстрые измерения напряжения *in situ* и атомно-эмиссионную спектроскопию *in situ*. В итоге они пришли к выводу, что ни искровой разряд, ни плазма не присутствовали во время всего процесса спекания. Более того, в [101] после исследования механизмов спекания частиц порошка TiAl также заявили, что дуга или плазма не могут возникать в процессе ИПС.

В целом, эти исследователи подчеркивают важность искровых разрядов и плазмы в процессе ИПС, а также их положительное влияние на уплотнение и формирование спеченных материалов. Однако для более точного понимания этих процессов требуются дальнейшие исследования.

1.1.1.3 Воздействие электрического тока на фазовый состав, микроструктуру и свойства материалов

Некоторые недавние исследования показали, что косвенный тепловой эффект и электрический эффект, связанный с импульсным током, также оказывают большое влияние на структуру и свойства микроскопических частиц и, таким образом, вносят значительный вклад в быстрое уплотнение при ИПС [102]. Эти эффекты следующие:

(1) Состояние поверхности. Считается, что электрический разряд и высокотемпературная плазма, присутствующие в процессе ИПС, могут разрушать оксидный слой, примеси и адсорбированный газ на поверхности частиц. Это может приводить к быстрому уплотнению спеченных материалов [7, 103]. В [104] провели сравнительный эксперимент на алюминиевых порошках с использованием методов ИПС и ГП. Они убедились, что импульсный ток может разрушить поверхностный оксидный слой спеченных порошков за счет локализованного нагрева, инициированного искровой плазмой в зазорах между частицами порошка. Также, в [105] провели еще одно исследование во время спекания порошка $\text{Al}_{86}\text{Ni}_6\text{Y}_{4.5}\text{Co}_2\text{La}_{1.5}$, где показали, что высокая скорость разогрева в условиях ИПС обеспечивает интенсификацию спекания частиц (рис. 10а, б). Данный эффект они связали с отсутствием оксидных слоев на поверхности частиц, которые спекали в условиях ИПС при высоких скоростях (40 °С/мин), по сравнению с низкими скоростями разогрева (5 °С/мин). Авторы показали, что чистая свободная от оксидов граница раздела получена только в образцах, обработанных при скорости нагрева 40 °С/мин. Подтверждением явились результаты РФЭС анализа, а также ПЭМ ЭДС с поверхности границ контакта частиц в консолидированных образцах, отражающие интенсивность спектральных линий кислорода (рис. 10в, г, д). Таким образом, было показано, что влияние электрического тока на состояние поверхности порошков может зависеть от скорости нагрева.

(2) Диффузия атомов. В целом, диффузия атомов рассматривается как минимальное по масштабу кинетическое явление при ИПС, которое позволяет межчастичным мостиковым контактам развиваться и эволюционировать, образуя границы зерен между соседними частицами. Принято считать, что в условиях ИПС присутствует диффузия внутриобъемная, поверхностная, на границе зерен, в газовой фазе (испарение и застывание). При этом большинство исследователей считают, что на диффузию атомов в ИПС могут влиять как температура, так и импульсный ток [106, 107]. Так, например, в работе [107] изучена диффузия Ti в сплаве $\text{Ti}_{66}\text{Nb}_{13}\text{Cu}_8\text{Ni}_{6.8}\text{Al}_{6.2}$ с применением ПЭМ микроскопии и дифракции, относительно формирующихся MTi_2 фаз (где $\text{M}=\text{Cu}, \text{Ni}$) в условиях ИПС (рис. 11а-в). В работе [108] исследовали диффузионное поведение в паре Al-

Fe и обнаружили, что коэффициент атомной диффузии в условиях импульсного тока был примерно в 46 раз выше, чем без импульсного тока при 600 °C, несмотря на увеличение энергии активации диффузии. Основная причина заключалась в том, что ток высокой плотности может усилить миграцию вакансий дефектов, из-за чего диффузия атомов улучшается с точки зрения кинетики. Кроме того, было показано, что дефекты, расплав Al и локальные связи, сформированные под воздействием электрического тока, могут увеличить диффузионную способность пары Al-Ti (рис. 11г, д) [109].

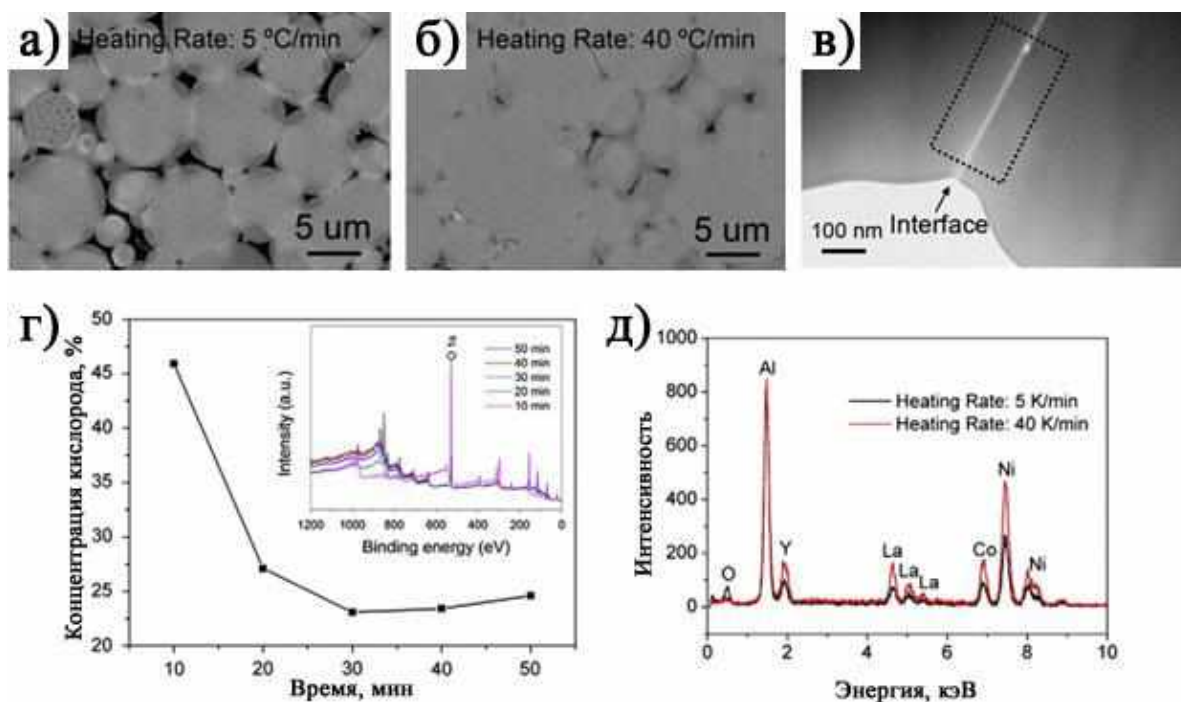


Рисунок. 10 - РЭМ изображения структуры образцов металлического стекла $\text{Al}_{86}\text{Ni}_6\text{Y}_{4.5}\text{Co}_2\text{La}_{1.5}$, полученных при различной скорости разогрева в условиях ИПС (а, б), ТЭМ изображение границы контакта частиц (в), РФЭС и ТЭМ ЭДС спектры (г, д), снятые с границ контактов частиц данных образцов [105]

В работе [110] изучено влияние направления тока на растворение атомов и показано, что направление потока электронов между частицами разнородного порошка явно зависит от силы тока. В результате возникает дополнительная диффузионная сила. Следовательно, регулируя направленность тока, можно достичь двух различных результатов: создания электронной конвекции и ускорения электромиграции в главном направлении диффузии. В исследовании [6] предположили, что электроны могут рассеиваться на атомах решетки, а затем передавать часть своей энергии решетке при прохождении тока через материал.

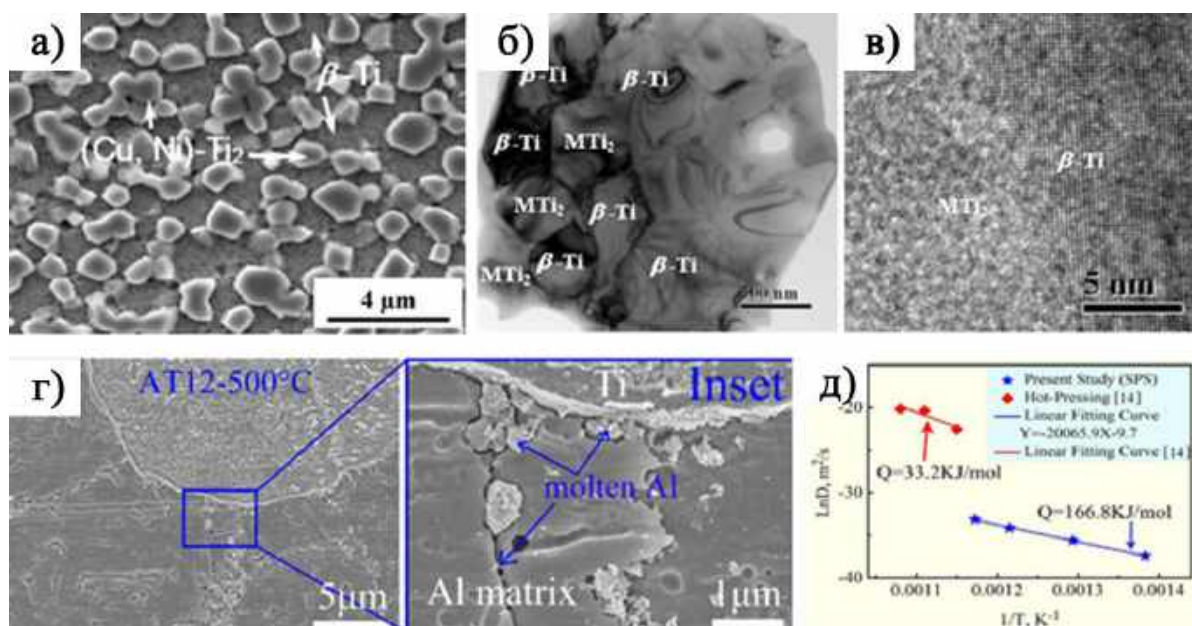


Рисунок 11 - РЭМ (а) и ПЭМ микрофотографии (б, в) ультрадисперсной структуры сплава $Ti_{66}Nb_{13}Cu_8Ni_{6.8}Al_{6.2}$ с отражением различных фаз $\beta-Ti$, MTi_2 ($M=Cu, Ni$) [107], а также РЭМ изображение (г) $Ti-(Al_xTi_y/UFG Al)$ композита, включая его зависимость коэффициента внутренней диффузии рассчитанный в соответствии с законом Аррениуса (д) [109], полученных при различных режимах (температура, время выдержки при разогреве) ИПС

(3) Напряжение пластического течения. Во время спекания с сопутствующим прохождением электрического тока всегда обнаруживались небольшие флуктуации нагрузки при формовании образца. Это может быть связано с явлением кратковременного размягчения. Электрический ток может снизить текучесть материала (или предел текучести) и, следовательно, способствовать быстрому уплотнению порошков [111]. Импульсный электрический ток ($105 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$, 50–100 мкс) может снизить напряжение текучести металлов (Zn, Cd, Sn, Pb и In), о чем впервые сообщили в [112]. Согласно классической теории электропластичности, ток может снизить напряжение текучести ионных материалов за счет облегчения движения дислокаций и снижения электрохимического потенциала лимитирующих вакансий в облаках пространственного заряда вблизи границ зерен [113]. Вскоре после этого появились сообщения о существовании и движении дислокаций в керамике (ZrC_xO_y и V_4C), изготовленной методом ИПС [114, 115]. Поэтому континуумная теория электропластичности была модифицирована на основе теории движения дислокаций для включения влияния электрического тока как на металлические, так и на керамические (матричные композиты)

[54, 116]. Можно резюмировать, что электрический ток обладает способностью снижать напряжение пластического течения в материалах во время процесса ИПС.

(4) Фазовые превращения в твердом состоянии. Электрический ток может оказывать значительное ускоряющее или замедляющее влияние на фазовые превращения в твердом состоянии. Эффекты зависят не только от состава и предварительной обработки материалов, но и от плотности и частоты тока [64]. Авторы в работе [117] подробно описали эти эффекты:

- Кристаллизация аморфных фаз. Считается, что диффузия в аморфных сплавах происходит за счет коллективного движения большого количества атомов (10^x , $x = 1-3$) [118]. Коллективное движение большого количества атомов может привести к ускорению кристаллизации за счет увеличения скорости однородного зарождения кристаллической фазы. Исследователи в [119] наблюдали аномальное образование крупных монокристаллов алюминия размером около 500 нм между соседними частицами порошка металлического стекла $\text{Al}_{86}\text{Ni}_6\text{Y}_{4.5}\text{Co}_2\text{La}_{1.5}$ (рис. 12а). Возможная причина этого явления заключалась в том, что электрический ток приводил к высокой локализации температуры и усиливал дальнюю действующую диффузию атомов Al, что приводило к росту зерен и коалесценции кристаллов алюминия.

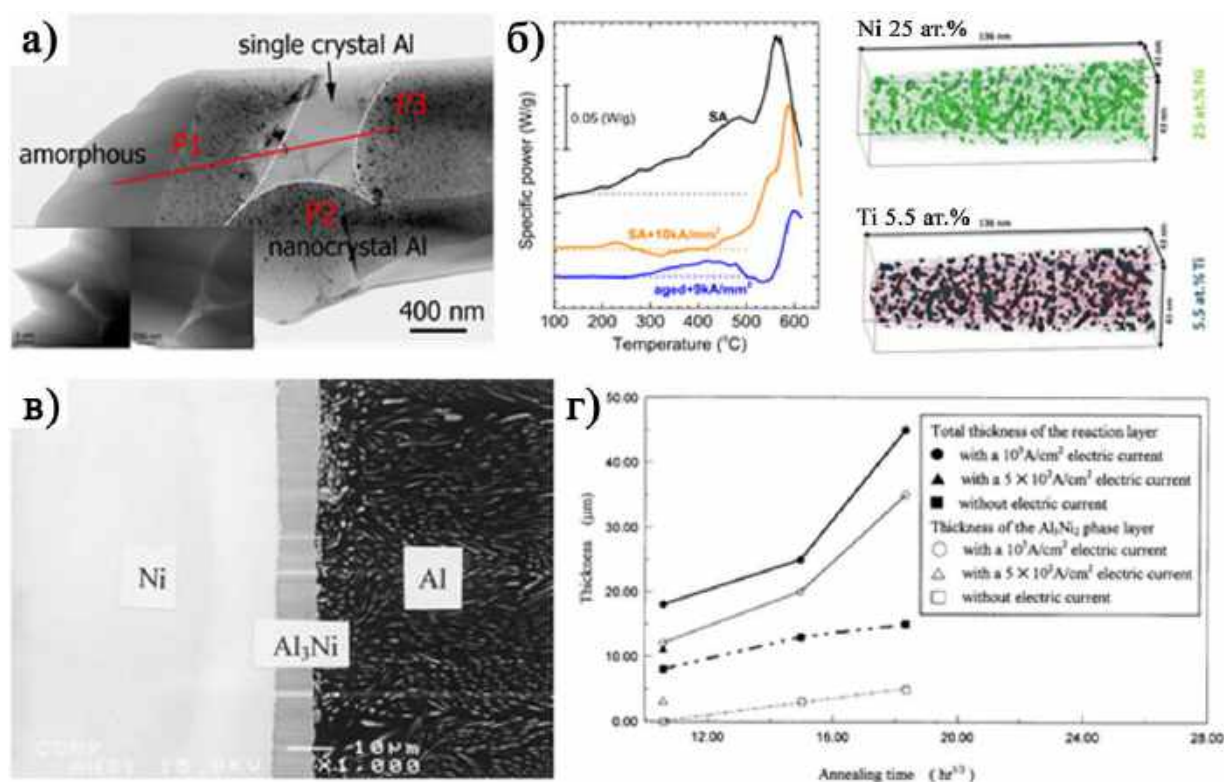


Рисунок 12 - ПЭМ изображение металлического стекла $\text{Al}_{86}\text{Ni}_6\text{Y}_{4.5}\text{Co}_2\text{La}_{1.5}$ [119] (а), ДСК зависимости отражающие число осажденных наноразмерных фаз для Ni и Ti (б) в составе стали Fe-18Ni-11.6Co-3.6Mo-1.2Ti-0.13Al [120], РЭМ изображение границы интерфейса

Al/Ni (в) и зависимость толщины данного интерфейса от времени нагрева, для образцов обработанных электрическим током (г) [121]

- Осаждение. Влияние электрического тока на осаждение в системах сплавов с твёрдым раствором замещения зависит от компонентов сплава, температуры растворения, времени и температуры обработки, а также от величины плотности тока и его частоты. В [120] исследовали микроструктуру мартенситно-стареющей стали (Fe-18Ni-11,6Co-3,6Mo-1,2Ti-0,13Al в мас.%) под воздействием импульсного электрического тока при плотности тока от 4 до 10 кА/мм². Результаты показали, что короткая электроимпульсная обработка при 450 °С в течение примерно 5 с может вызвать осаждение фазы Ni₃(Ti, Mo) и повысить твердость (540 HVN) (рис. 12б). Однако для достижения такого же эффекта при использовании обычной печи требовалась более высокая энергия (450 °С в течение 40 мин или 550 °С в течение 15 сек.). Джоулевый нагрев, полученный при коротком электроимпульсном воздействии, был недостаточен для объяснения процесса осаждения и увеличения твердости. Поэтому можно сделать вывод, что прохождение электрического тока через материал может привести к снижению энергии активации осаждения.

- Образование и рост интерметаллидных соединений. Образование и рост слоев или фаз интерметаллидных соединений в металлических диффузионных парах вызваны межфазными реакциями. Следует отметить, что (1) электрический ток влияет только на рост интерметаллидных соединений (например, Al/Ni, Sn/Ni) [121], которые в обычных условиях образуются без тока. Однако ток не оказывает очевидного влияния на рост пар Sn/Cu [122]; (2) влияние полярности тока (направленности тока) на образование интерметаллических соединений является сложным и неясным. В [121] показали, что электрический ток может ускорить рост интерметаллидного соединения, когда электроны движутся в системе через интерфейс Al/Ni, но рост замедляется, когда направление потока электронов меняется на противоположное (рис. 12в, г). Однако работа [123] по изучению диффузионной пары Au/Sn показала, что, независимо от направления потока электронов, ток приводит к быстрому фазовому превращению Au₅Sn в Au и AuSn при коротком напряжении тока.

- Рекристаллизация и рост зерен в металлах, холодной деформацией. Сообщается, что воздействие электрического тока позволяет обрабатывать материалы, подвергнутые холодной деформации. Подробные эффекты и механизмы приведены далее: (1) эффект тока заключается в увеличении частоты колебания атомов, участвующих в термически активированном процессе; (2) максимальная плотность тока во время импульса играет

важную роль в размере рекристаллизованного зерна; (3) основное влияние электрического тока имеет место только в течение 50 мкс и насыщается после этого; (4) частота тока в первую очередь влияет на скорость образования зародышей в холоднообработанных материалах. В работе [124] исследовали влияние импульсного электрического тока на сплав Ti-6Al-4V, полученный методом равноканальной угловой экструзией (equal channel angular extrusion, ECAP). Они обнаружили, что импульсный электрический ток может уменьшить плотность дислокаций, преобразовать зерна в стабильную однородную структуру и ускорить частичное фазовое превращение α -Ti в β -Ti.

Эти явления можно частично объяснить теорией электромиграции и эффектом совместного движения атомов. Стоит отметить, что для активации этих явлений требуется соответствующая плотность и частота тока. Для многих металлических материалов, таких как сплавы Al-Cu, Al-Zn, Al-Ni, Sn-Ni, Sn-Ag и аморфные сплавы Fe-Si-B, для ускорения твердофазных превращений необходима высокая плотность электрического тока (более $10^3 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$). Влияние и механизмы воздействия переменного тока и других схем на фазовые превращения остаются неясными. Кроме того, упомянутое выше воздействие тока было лишь подтверждено в металлах и сплавах. Воздействие электрического тока на керамику или керметы требует дальнейшего изучения.

1.1.2 Влияние электрического поля

Согласно известным данным, приложенное электрическое поле (без протекающего тока) может влиять на многие аспекты, связанные с уплотнением, включая диэлектрический пробой, изменение угла контакта частиц, испарение и конденсацию, миграцию по границам зерен и даже поведение при росте зерен [54].

В исследовании [125] установили, что под действием электрического поля электрону не требуется больших тепловых флуктуаций для более частых переходов, что объясняется эффектом Френкеля-Пула. При этом в [126] наблюдали уникальную «волнообразную» форму границы зерна в иттрий-стабилизированной циркониевой (YSZ) керамике, полученной ИПС и показали, что нейтральный объект в ионопроводящем твердом теле способен перемещаться под действием электрохимического поля, не ощущая воздействия сторонних физических сил. Это должно быть связано с эффектом ионного ветра, вызванного локализованной диффузией противоионов в присутствии электрического поля. В работе [127] исследовали влияние электрических полей (переменного и постоянного тока) на уплотнение порошков 3 мол.% иттрий-стабилизированного тетрагонального диоксида циркония (3Y-TZ). Было обнаружено, что поля переменного и постоянного тока могут увеличить скорость спекания 3Y-TZ. Замедление роста зерен считалось основным

фактором, ответственным за это явление. Дальнейшие исследования показали, что электрическое поле может замедлять статический и динамический рост зерен в ионных материалах, что приводит к значительному измельчению зерен [128]. Замедление объясняется уменьшением движущей силы роста зерен вследствие уменьшения энергии границ зерен. Уменьшение энергии границы зерна объясняется взаимодействием между полем и пространственными зарядами. Кроме того, на примере спекания YSZ было продемонстрировано, что скорость спекания возрастает с увеличением напряженности начального приложенного электрического поля (рис. 13а), которое повышается при увеличении температуры разогрева, а также когда напряженность поля превышает критическое значение [129, 130]. Поле переменного тока оказывает большее влияние на увеличение скорости спекания и замедление роста зерен, чем эквивалентное поле постоянного тока при всех уровнях напряженности поля.

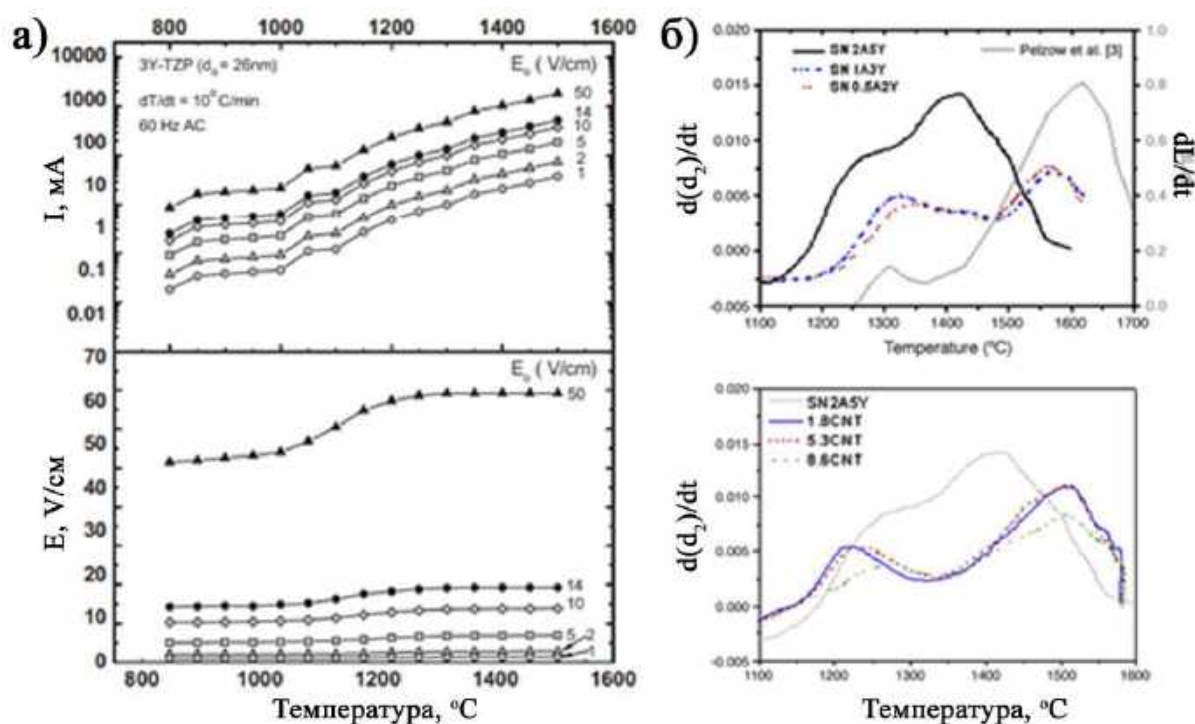


Рисунок 13 - Зависимость напряженности переменного электрического поля E от температуры спекания (нижний) и логарифм соответствующего электрического тока I (верхний) (а) при спекании YSZ [129, 130], а также кривые скорости уплотнения (усадки) порошков Si_3N_4 без добавок и с добавкой углеродных нанотрубок различного размера (б) [131] при различных температурах ИПС

Примечательно, что электрическое поле влияет не только на уплотнение проводящих материалов, но и оказывает большое влияние на непроводящие материалы. В работе [131] провели специальный эксперимент на примере получения двух видов

керамики Si_3N_4 : монокристаллическая (без добавок) и в составе со спекающими добавками в виде углеродных нанотрубок, с применением ИПС и ГП. Результаты показали, что электрическое поле может значительно усилить кинетику уплотнения, возникающую на стадии перегруппировки частиц (рис 136). Авторы связывают это уникальное явление с теорией «электросмачивания».

На этой основе были проведены дальнейшие исследования прямых связей между электрическим полем и динамикой уплотнения. В работе [132] исследовали поведение порошка ZrN при различных условиях, используя высоковольтный метод электроразрядной консолидации и ИПС. Было установлено, что относительная плотность линейно увеличивается с ростом напряжения. В целом, ползучесть считается основным механизмом уплотнения кристаллических порошков [133]. Согласно теории ползучести Эшби, любой механизм ползучести связан с чувствительностью к скорости деформации $\dot{\epsilon}$ [134]. При обычном спекании, например ГП и ГИП, процесс уплотнения обеспечивает определенный диапазон $\dot{\epsilon}$ (или n). Однако в работе [132] значение $\dot{\epsilon}$ образцов ZrN изменяется от 0 до 1 по мере увеличения напряжения ИПС с 2 до 4 кВ при одинаковых величинах тока и давления. Этот результат отражает значительное влияние электрического поля на процесс консолидации в результате чередования механизма уплотнения. Кроме того, в [54] изучали поведение консолидации объемного ZrN при температуре 1200 °С и постоянном давлении 60 МПа. В их экспериментах две скорости нагрева (10 и 100 К/мин) достигались путем подачи различных величин электрического тока на пресс-оснастку. Результаты показали, что значение J_{OL} (общая локальная плотность тока) для ИПС с высокой скоростью нагрева меньше, чем для ИПС с низкой скоростью нагрева. Это указывает на то, что эффект тока не изменяет основной механизм уплотнения ZrN . Таким образом можно сделать вывод, что электрическое поле, а не электрический ток, играет важную роль в определении механизма уплотнения спеченных материалов.

Более того, электрическое поле может также приводить к снижению напряжения течения и увеличению растяжения (или пластичности). Стоит отметить, что механизмы снижения напряжения течения, индуцированного электрическим полем, были совершенно иными, чем при использовании электрического тока. Влияние электрического поля, по-видимому, заключается в миграции вакансий или комплексов атомов-вакансий растворенного вещества вдоль границ зерен к заряженной поверхности [135].

Тем не менее, напряжение, прикладываемое в обычных установках ИПС, часто ниже, чем то, которое необходимо для обнаружения вышеупомянутых эффектов. Именно по этой причине для оксида алюминия, полностью стабилизированного диоксида циркония или ионного проводника 8YSZ не было обнаружено очевидной разницы между ИПС и ГП,

поскольку в эксперименте по контрастированию были приняты одинаковые параметры спекания [136, 137].

Последние исследования показывают, что искрообразование и разряды требуют высоких напряжений, что указывает на существование особенно сильного электрического поля, которое вместе с электрическим током влияет на образование плазмы. Р. Хаим сообщил, что локальное электрическое поле может усиливаться вместе с увеличением соответствующего коэффициента проницаемости в диэлектриках с высоким k (проницаемость, ϵ_s), особенно в сегнетоэлектрической керамике с низким напряжением пробоя [18]. Повышенная температура и уменьшенный размер частиц увеличивают поверхностную электропроводность керамических компактов. Ожидалось, что повышенная проводимость вызовет перколяционную природу протекания и распространения тока во фрактальной размерности, что приведет к интенсификации электрического поля.

Было подтверждено, что локальная интенсификация электрического поля существует только в наноматериалах, и работа авторов была выполнена на непроводящей керамике. Несмотря на то, что наноматериалы имеют более высокую (поверхностную) проводимость, чем их крупнозернистые аналоги при нагревании, они все еще в широком смысле определяются как изоляторы. Влияние локального усиления электрического поля на полупроводники и проводники остается нерешенным. Проницаемость материала может влиять на поведение заряда и усиление электрического поля [138].

В работе [69] исследовали эффект приложенного электрического поля в ИПС с помощью численных моделей. Авторами показано, что на начальной стадии формирования мостиковой связи можно ожидать заметного увеличения напряженности локального электрического поля. Также, есть исследования [139] показывающие, влияние низкой напряженности электрического поля на плотность в непроводящих материалах. Так, например, такие явления могут происходить при напряжениях до 6–15 В для материалов с высокой диэлектрической постоянной (например, Ta_2O_5 и Al_2O_3) при условии, что толщина диэлектрических слоев уменьшена до 20–70 нм. В работе [140] представлен эксперимент также доказывающий эти результаты. Исследователи изменяли напряжение ИПС от 5 до 12 В, регулируя режимы импульсов, и регистрировали относительную скорость усадки для композитов $SN_{0.5}A_2Y$ (непроводящей природы). В связи с указанным можно сделать вывод, что теория электросмачивания работает в присутствии электрических полей низкой напряженности и помогает ускорить процесс усадки. Кроме того, когда напряжение превышает 7 В, электрическое поле оказывает более значительное влияние на скорость уплотнения непроводящих материалов.

1.1.3 Влияние давления прессования

В процессе ИПС для облегчения спекания часто используется механическое одноосное давление. Основной принцип использования давления схож с принципом использования давления в ГП. Обычно считается, что поле напряжений, вызванное внешним давлением, однородно распределено в спеченном образце [141]. Однако последние работы показывают, что в материалах, полученных ИПС, могут возникать значительные градиенты напряжений. В результате в образцах большого размера возникают неоднородные микроструктуры [142, 143]. Это говорит о том, что в процессе ИПС может существовать сложный электро-термо-механический эффект.

В работе [144] исследовали эволюцию напряжений в образцах из оксида алюминия во время процесса ИПС с помощью мультифизической имитационной модели. Как обсуждалось в предыдущем разделе, Джоулево тепло, генерируемое в плунжерах, фольге и образце, может быть совершенно различным из-за разницы в электрическом сопротивлении. Поэтому градиенты напряжений могут быть вызваны несоответствием теплового расширения между пресс-формой и образцами, а также радиальными тепловыми градиентами в образцах. Экспериментально установленные преимущества применения давления прессования при спекании многочисленны:

(1) Разрушение агломератов порошка. В некоторых процессах ИПС давление может быть увеличено почти до 1 ГПа, как показано в последнем обзоре [145]. Таким образом, большая часть порошковых агломератов будет разрушена. Перегруппировка частиц может эффективно уменьшить размер пор и увеличить упаковку, что приводит к ограниченному росту зерен и однородному уплотнению.

В [146] исследовали процесс уплотнения керамики Si_3N_4 в составе с различными добавками в условиях давления прессования от 150 до 650 МПа. Они отметили, что в случае с введением добавки LiF улучшенная перегруппировка частиц может быть достигнута на низкотемпературной стадии из-за образования вязких стеклофаз, что приводит к формированию монолитной структуры образцов высокой плотности (рис. 14а-в). Кроме того, в [147] сообщили о влиянии давления на рост зерен ультрадисперсного порошка алюминия. Они предположили, что эффект подавления роста зерна при спекании алюминия может быть усилен именно высоким давлением до 100 МПа (рис. 14г-е).

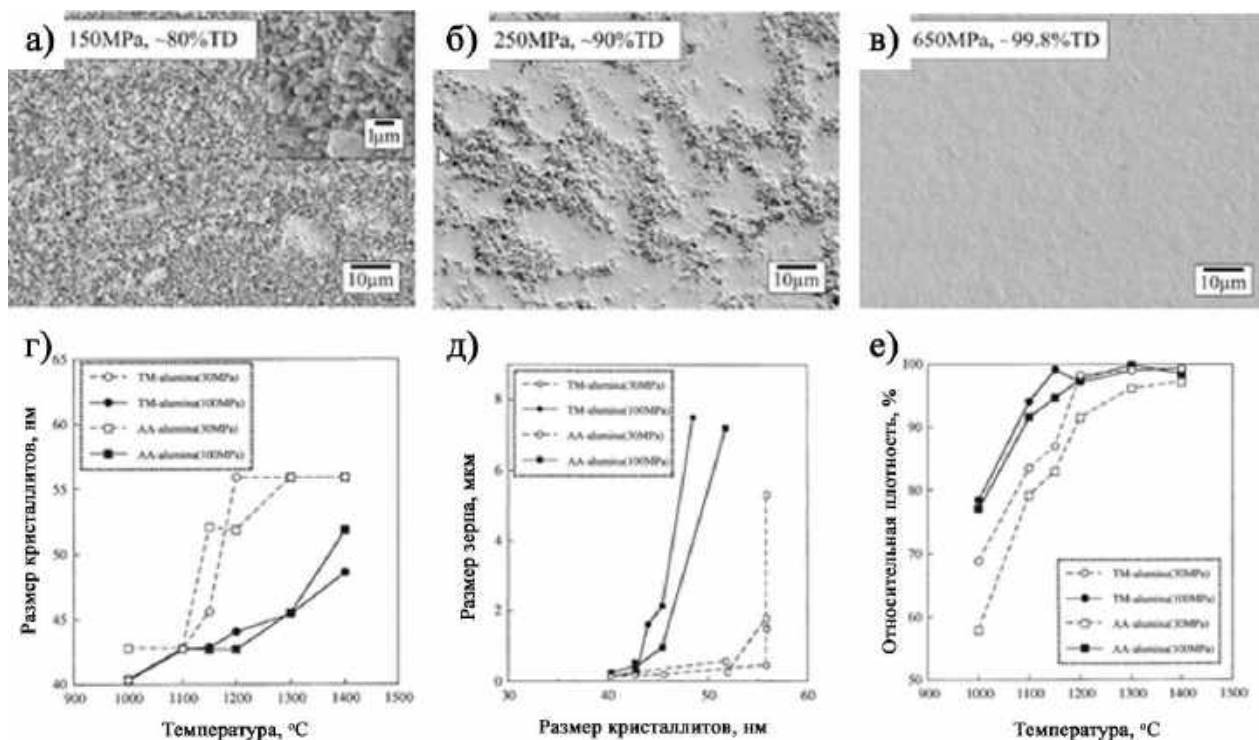


Рисунок 14 - РЭМ изображения (а-в) изменения структуры Si₃N₄ в составе с добавкой LiF, а также зависимости изменения размера зерна (г, д) [146] и относительной плотности образцов на основе Al, полученных при различном давлении в условиях ИПС [147]

(2) Снижение температуры спекания. Температура спекания может быть значительно снижена за счет использования высокого давления ИПС. В работе [148] исследовали особенности спекания композитной керамики TiC-ZrC. Результаты показали, что сверхвысокое давление уплотнения (7,8 ГПа) может повлиять на величину границы смещаемости композитной керамики ZrC-(20мас.%)TiC, снизив пороговую температуру с 1800 до 1550 °C. Кроме того, сообщалось об использовании ИПС для изготовления почти полностью плотной керамики Al₂O₃ при температуре спекания до 460 °C и давлении до 8 ГПа [149]. В исследовании [150], на примере консолидации UO₂ было установлено, что повышение давления прессования с 24,5 до 141,5 МПа в условиях ИПС позволяет снизить температуру спекания керамики с 1650 до 1100 °C значительно стабилизировать рост зерна до 3 мкм (рис. 15а, б), тем самым повысить относительную плотность изделия 97,5-98 %, с сохранением фазового состава (рис. 15в).

(3) Индуцирование фазовых превращений. В [151] изучали поведение SiC при спекании в процессе ИПС при различных давлениях 40 и 80 МПа. На рисунке 16г-е приведены дифрактограммы и величины относительной плотности образцов SiC, полученных при различных давлениях ИПС. Видно, что давление инициировало фазовый переход SiC в фазу α, которая стабильна даже при высоких температурах.

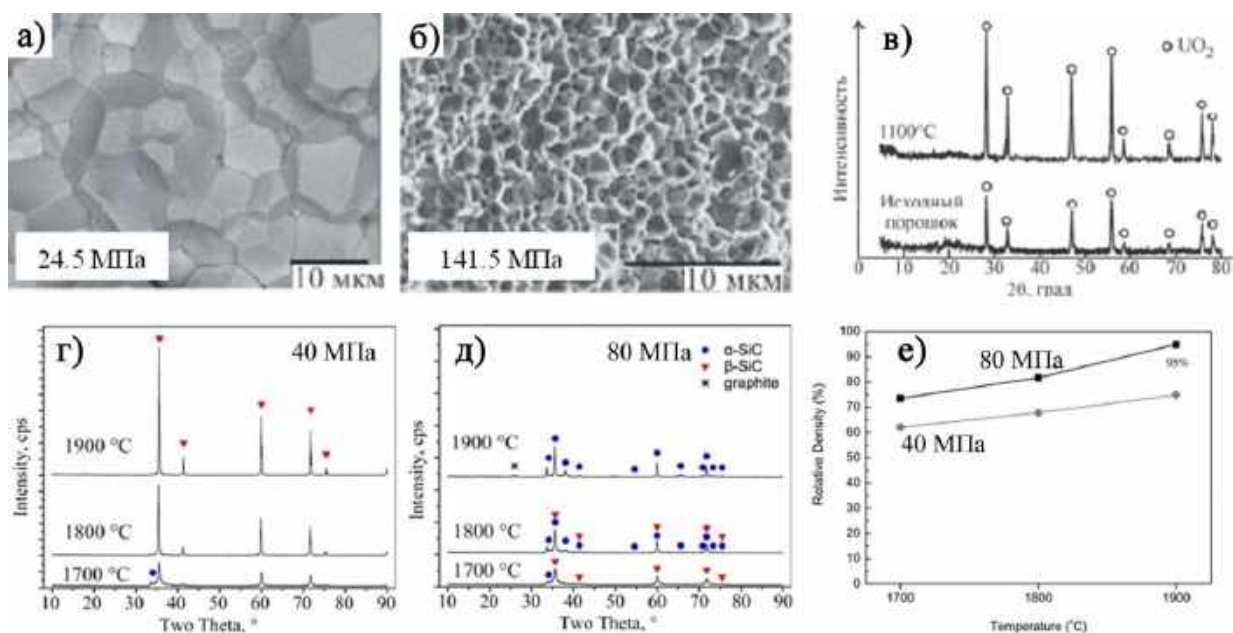


Рисунок 15 - РЭМ изображения (а, б) структуры и дифрактограмма (в) керамики на основе UO₂ [150], а также дифрактограммы (г, д) и зависимость относительной плотности (е) керамики на основе SiC [151], полученных при различном давлении прессования в условиях ИПС

Кроме положительных эффектов, упомянутых выше, в процессе уплотнения могут существовать и другие неопределенные эффекты давления ИПС. Известные исследования показали, что нагрузка может усиливать динамический рост зерен в металлах и керамике на заключительной стадии уплотнения [152]. Они также сообщили, что любой механизм такого роста зерен во время ИПС будет соответствовать динамическому (не зависящему от температуры) процессу усиления напряжения/деформации, который нельзя отнести к хорошо известной теории диффузионной миграции границ зерен под действием деформации [153]. При этом следует отметить [154]: (а) это явление имело место только на заключительной стадии для образцов с относительной плотностью выше 90 %; (б) давление может быть необходимым фактором для роста зерна, так как почти все значительные/очевидные явления роста зерна, вызванные нагрузкой, наблюдались в экспериментах с ИПС высокого давления (с более чем сотнями МПа), а низкие давления (<50 МПа) оказывают незначительное влияние на это явление; (в) динамическая скорость роста зерен линейно увеличивается с повышением скорости деформации. Однако механизмы динамического роста зерна при низких скоростях деформации не упоминались; (г) температура спекания не является ключевым фактором для этого явления, так как Б. Ратцкер подтвердил динамический рост зерен оксида алюминия в ИПС, используя низкие температуры спекания (1000-1050 °C) [154].

Рассмотренный выше динамический рост зерен не является хорошо изученным и однозначно доказанным механизмом. Так, например, исследования, проведенные на нанокристаллическом кубическом цирконии с-YSZ с использованием ИПС и ИПС высокого давления, показали, что приложенное давление в интервале 150–700 МПа не влияет на конечный размер нанокристаллического зерна материала, спекаемого при постоянной температуре (рис. 16а, в) [155]. Напротив, рост зерна происходит при увеличении времени выдержки при разогреве, в частности, как показано на примере для режимов 0–20 мин (рис. 16б, г). При этом плотность получаемого компакта зависит от давления прессования (рис. 16 г). В этой связи очевидно, что механизмы динамического роста зерен, вызванного давлением, еще требуют изучения.

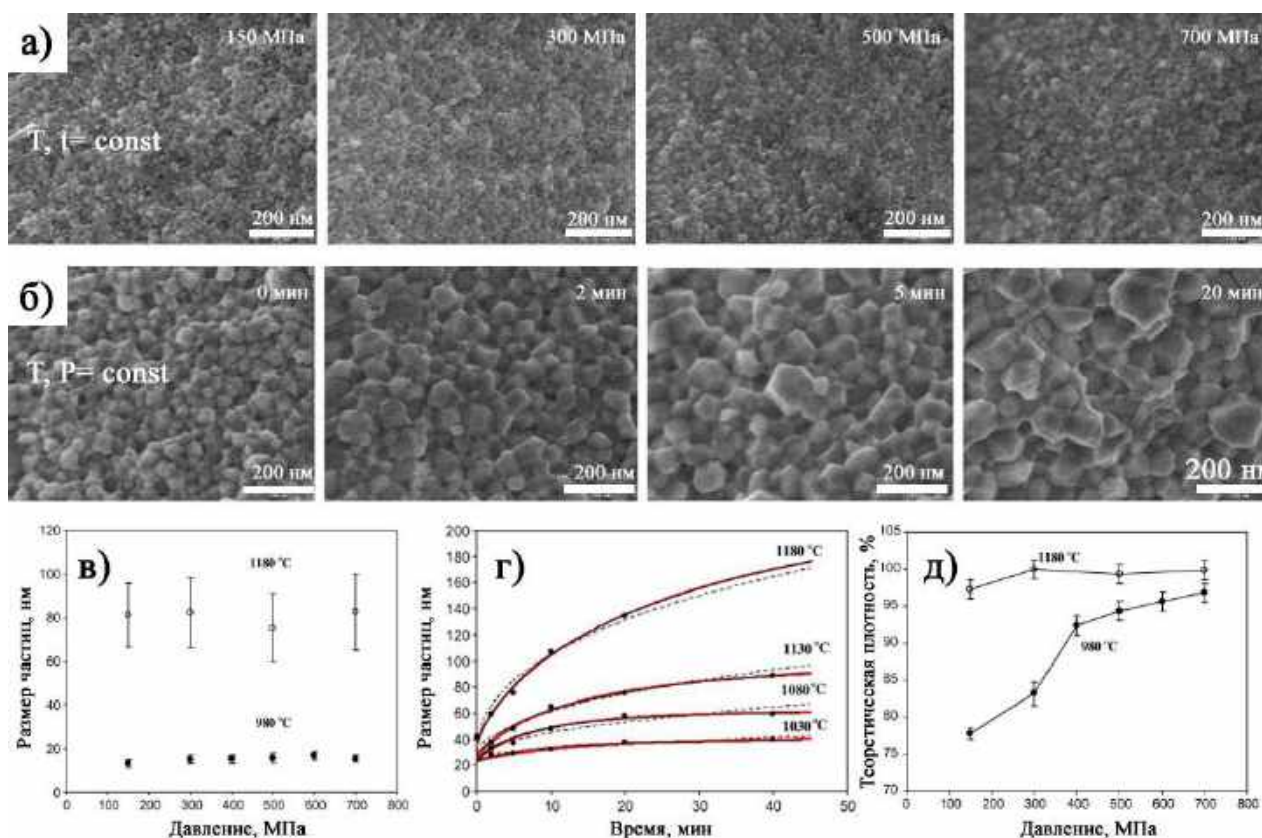


Рисунок 16 - РЭМ изображения образцов с-YSZ, полученных при различном давлении прессования (а) и различном времени выдержки при разогреве (б) в условиях ИПС. Зависимости размера частиц от давления прессования (в) и времени выдержки (г), а также зависимость теоретической плотности от давления прессования (д) для образцов с-YSZ в условиях ИПС [155]

В заключении следует отметить, что ИПС является не до конца изученным методом спекания и демонстрирует множество полезных мультифизических эффектов, включая активацию поверхности, локальную высокую температуру, испарение и очистку,

высокоскоростную миграцию ионов и диффузию, эффективный нагрев, стимулирование пластической деформации, контролируемое температурное поле и градиент. Эти мультифизические эффекты в основном создаются тепловыми полями, электрическими полями и механическим напряжением, существующими в условиях ИПС, и могут привести к ряду значительных преимуществ по сравнению с традиционными методами спекания.

На рисунке 17 кратко систематизированы явления и эффекты, вызываемые мультифизическими полями, присутствующими в условиях ИПС, а также их соответствующие преимущества [93]. Указанные эффекты, как по отдельности, так и в совокупном проявлении, требуют детального изучения применительно к огромному числу материалов и изделий, которые могут быть получены по технологии ИПС.

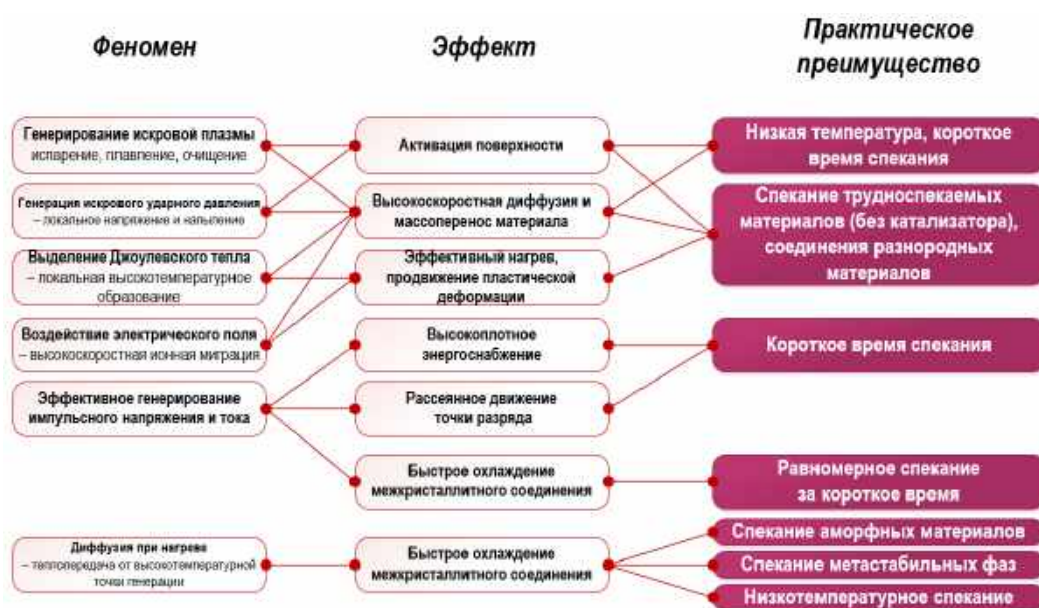


Рисунок 17 - Явление и эффекты, вызванные мультифизическими полями, которые существует в ИПС, и их соответствующие преимущества [93]

1.2 Формирование и взаимосвязь фазового состава, микроструктуры и свойств функциональных керамик, получаемых ИПС

Формирование состава и структуры керамик в процессе ИПС имеет сложный и нелинейный характер, определяемый комплексом физико-химических факторов, описанных в пункте выше. Высокие скорости нагрева, градиенты температур, приложенные электрические, магнитные и тепловые поля, а также механическая нагрузка, влияют на кинетику фазовых превращений, образование метастабильных фаз, фазовые переходы и параметры кристаллических решеток, морфологию и структуру формирующихся материалов. В том числе легирование упрочняющими или функциональными добавками, также приводит к формированию материалов, включая

композиты, со специфическим набором физико-химических, механических характеристик и функциональных свойств. Варьирование параметрами режимов ИПС (температура, давление, характеристики импульсного тока, атмосфера и др.) позволяет управлять процессами структуро- и фазообразования получаемых керамических материалов с высокой плотностью, заданным фазовым составом, оптимальной микроструктурой и требуемыми функциональными свойствами.

В литературе представлено большое число исследований по изучению физико-химических закономерностей влияния режимных факторов ИПС на состав, структуру и свойства большого спектра керамических материалов: карбиды, бориды, нитриды, силициды, оксиды, сиалоны, керамо-керамические и керамо-металлические композиты, функционально-градиентные материалы, в том числе композиты на основе графита/углерода. Данные функциональные керамики представляют основу высокотемпературных и оптических систем, электрохимических и радиационных материалов, биоматериалов, сцинтилляционных детекторов, магнитнов, термоэлектриков, радиопоглощающих экранов, материалов с памятью формы и др. Кроме многочисленного числа отдельных научных трудов значительная часть результатов физико-химических исследований систематизирована в обзорах и книгах [7, 47, 156, 157] (не ограничено данным списком). Подробные примеры взаимосвязи физико-химических параметров и характеристик с ключевыми свойствами функциональных керамик будут рассмотрены далее.

1.2.1 Керамические материалы для иммобилизации радионуклидов

Для иммобилизации радионуклидов (РН) активно разрабатывают кристаллические (керамические) материалы, которые выступают в роли твердотельных матриц-изоляторов или матриц-носителей с целью создания твердых форм радиоактивных отходов (РАО) для их долговременного захоронения и производства радиоизотопной продукции. Данные керамические матрицы представляют собой важный элемент многобарьерной радиационной защиты и обеспечивают безопасность при хранении РАО и использовании радиоизотопных изделий. Производство подобных материалов осуществляется в промышленности в условиях радиационной нагрузки, методами термомеханической обработки радиоактивной шихты. Возможности технологии ИПС, по сравнению с традиционными методами (ГП, ВС, ХП и др.), представляют высокую перспективу для данной задачи, в виду того, что обеспечивается спекание порошковой шихты, а также твердофазный синтез требуемого материала при: (а) более низкой температуре спекания, что лимитирует возгонку вторичных радиоактивных отходов в газовой фазе; (б) более

коротком времени цикла спекания, что позволяет снизить радиационную нагрузку на оборудование и персонал; (в) одностадийности процесса (в большинстве случаев), что упрощает и удешевляет технологический цикл; (г) отсутствии необходимости в предварительном фракционировании шихты и использовании спекающих добавок. В результате качество получаемых керамик или стеклокерамик также имеет превосходство в физико-химических и механических характеристиках и эксплуатационных свойствах.

Известно большое число исследований по применению ИПС для получения керамических матриц для иммобилизации индивидуальных РН и смесевых композиций, представляющих компоненты РАО. Показательная систематизация примеров матриц, полученных ИПС, и их ключевых характеристик представлена в недавнем обзоре А.И. Орловой [24].

Как отмечено в указанном обзоре [24], исследования проводятся с использованием модельных (нерадиоактивных) систем и реальных радиоактивных материалов. Например, композит $\text{Nd}_2\text{O}_3\text{-Nb}$ (Nd_2O_3 имитирует Am_2O_3) был получен методом ИПС за 5 мин при $1000\text{ }^\circ\text{C}$ [158]. В работах [159, 160] авторы отмечают преимущества ИПС для изготовления топливных композиций на основе керамики и металлов: CeO_2 (для имитации UO_2 , PuO_2 , Am_2O_3)– W и $\text{UO}_2\text{--W}$ ($T=1500\text{ }^\circ\text{C}$, $t=20$ мин). В [161] исследованы нитриды и карбиды, содержащие диспергированный оксид диспрозия для трансмутации актинидов: Dy_2O_3 для моделирования Am_2O_3 с карбидами ZrC , TiC и нитридами ZrN , TiN . Консолидацию проводили при температуре $1500\text{--}1727\text{ }^\circ\text{C}$, время спекания 1-4 мин. В работах [162, 163], авторы описали процесс спекания керамики на основе LaPO_4 (монацита) ($T=1350\text{ }^\circ\text{C}$, $t=3$ мин, относительная плотность 98 %) или на основе $\text{CaTh}(\text{PO}_4)_2$ (структура хералита) ($T=1255\text{ }^\circ\text{C}$, $t=1$ мин, относительная плотность 96,5 %).

Значительным опытом разработки соединений, которые могут служить основой рассматриваемой керамики, предназначенной для ядерных технологий, с учетом применения ИПС, обладает команда ученых из ННГУ (г. Нижний Новгород) под руководством д.х.н, профессора А.И. Орловой. Ученые разрабатывают системы минералоподобных керамических матриц структуры флюорита, граната, поллуцита, монацита, тридимита, NZP, лангбейнита, шеелита, Synroc, для иммобилизации радионуклидов из состава высокоактивных отходов (ВАО): цезий, стронций, барий и лантаноиды [23, 24, 164]. В исследованиях уделяется особое внимание физико-химическим закономерностям влияния искровой плазменной обработки на кристаллохимические характеристики веществ, их изоморфизму, фазовой стабильности, структурной однородности, химической и радиационной стойкости.

Так, в работе [165] исследованы структурно-фазовые состояния и свойства NZP керамики состава $\text{Ca}_{1/4}\text{Sr}_{1/4}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ относительной плотности 99,6 %, полученной ИПС и предназначенной для иммобилизации радионуклидов стронция и многих смесевых радионуклидов с использованием золь-гель синтетического порошка. Рентгеноструктурный анализ показал, что после спекания керамика сохраняет желаемую структуру типа NZP (рис. 18а) с незначительным увеличением зерна, размер которого варьируется в диапазоне 20–45 нм (рис. 18б). При этом практически максимальная плотность упаковки нанометрового зерна в условиях ИПС обеспечивает высокие механические свойства: вязкость разрушения $0,68 \text{ МПа}\sqrt{\text{м}}$ и микротвердость 5,9 ГПа. Также, керамика продемонстрировала радиационную стабильность в условиях облучения ионами ксенона (Xe^{26+}) с энергией 167 МэВ до флюенса до 10^{12} ионов/ см^2 . Выше данной дозовой нагрузки происходили первые механические деформации, когда грани зерен практически полностью исчезали (рис. 18в), что было обусловлено изменениями в фазовом составе керамики – ее аморфизации (рис. 18г, кривая 6).

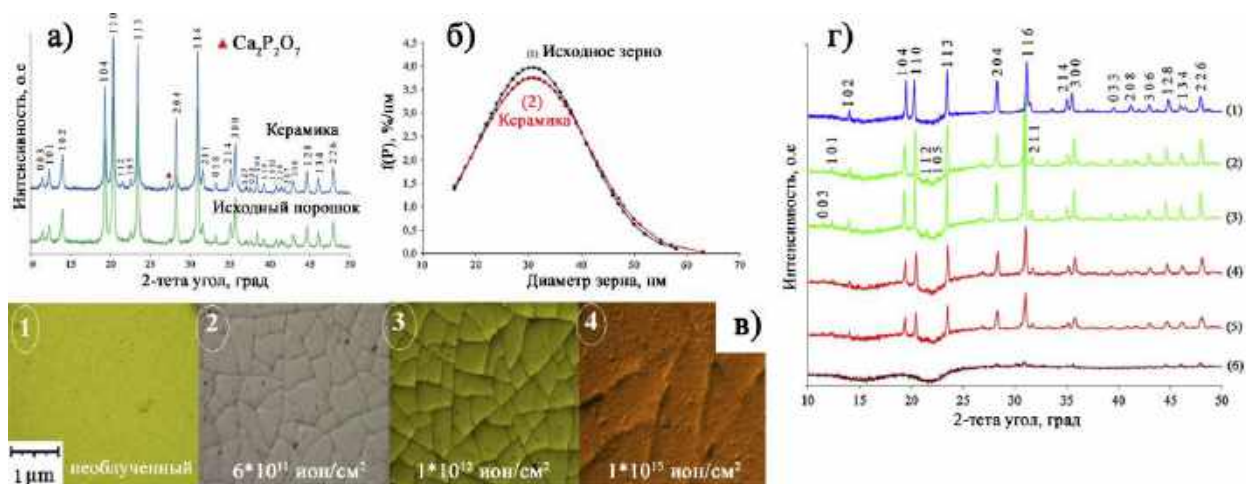


Рисунок 18 - Дифрактограммы (а) и функция распределения размера зерна (б) исходного порошка $\text{Ca}_{1/4}\text{Sr}_{1/4}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ и керамики на его основе, оптические изображения керамики (в) и дифрактограммы облученных образцов при различных флюенсах ионов Xe^{26+} (г): (1)- необлученная керамика и облученные образцы при (2)– $6 \cdot 10^{10}$; (3)- $2 \cdot 10^{11}$, (4)- $6 \cdot 10^{11}$; (5)- $1 \cdot 10^{12}$, (6)- $1 \cdot 10^{13}$ ион/ см^2 [165]

Подобные высококачественные керамики получены в условиях ИПС при следующих режимах: NdPO_4 (монацит) 900–1120 °С, 3–4 мин; $\text{Ca}_{0,5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ и $\text{Sr}_{0,5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ и $\text{Ca}_{0,25}\text{Sr}_{0,25}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ (NZP): 820–1220 °С, 5–12 мин; $\text{K}_{1,4}\text{Cs}_{0,3}\text{Sm}_{0,3}\text{Mg}_{0,5}\text{Zr}_{1,5}(\text{PO}_4)_3$ (лангбейнит): 800–950 °С, 2–3 мин; $\text{Ca}_9\text{Ln}(\text{PO}_4)_7$, $\text{Ln}=\text{Nd}, \text{Pr}$ (витлокит): 965–1140 °С, 13 мин, с относительными плотностями от 94 до 99,9 % [24]. Видно, что температуры спекания в условиях ИПС значительно ниже общепринятых значений и, в большей степени, не

превышают 1000–1200 °С. В том числе технология ИПС позволяет обеспечить повышенную плотность керамики без использования традиционных активаторов спекания (ZnO , MgO , $\text{Bi}_2\text{O}_3 + \text{NaF}$ и др.). Получение практически беспористых мелкозернистых керамических материалов, как показано на примерах соединений на рисунке 19а-г, характеризует их радиационную и химическую стабильность (за счет меньшей межфазной поверхности и, следовательно, реакционной поверхности).

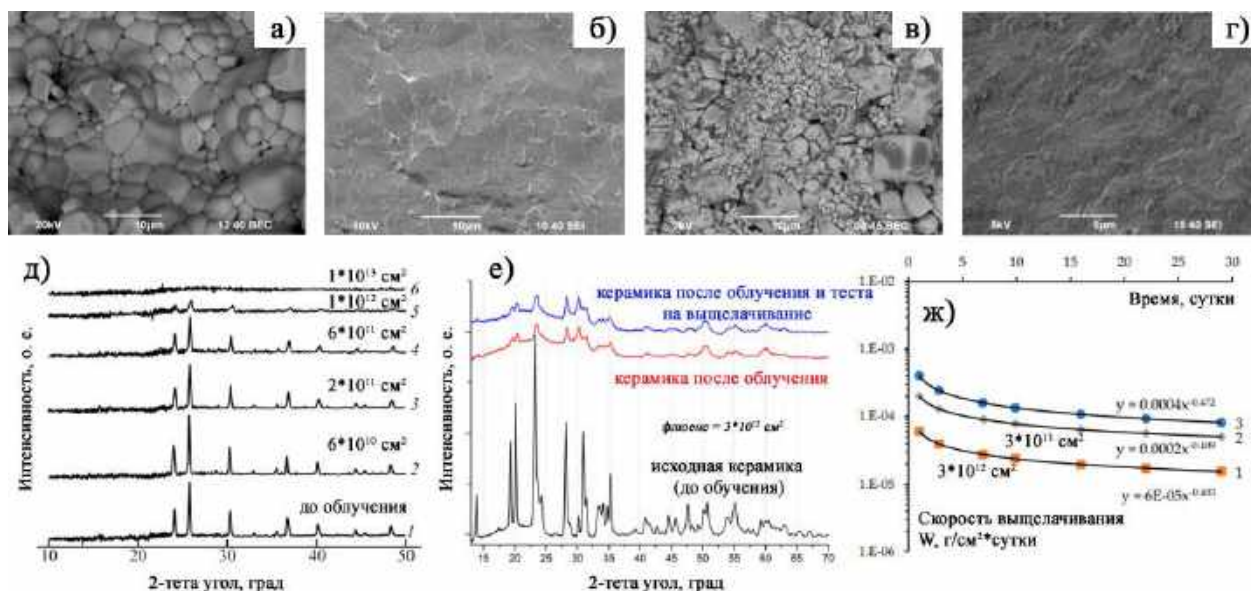


Рисунок 19 - РЭМ изображения керамических матриц структуры шеелита SrWO_4 (а) [166], иттрий-алюминиевого граната $\text{Y}_{2.5}\text{Nd}_{0.5}\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (б) [167], коснарита $\text{NaRe}_2(\text{PO}_4)_3$ (в) [168], вольфрамого граната $\text{Na}_x(\text{Ca/Sr})_{1-2x}\text{Nd}_x\text{WO}_4$ (г) [169], полученных по технологии ИПС.

Тест на радиационную устойчивость при облучении He^{26+} в интервале флюенсов: дифрактограммы керамики структуры поллуцита $\text{Cs}[\text{MgAl}_{0.5}\text{P}_{1.5}\text{O}_6]$ (д) [170] и керамики состава $\text{Na}_{0.5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_{2.5}(\text{WO}_4)_{0.5}$ (е) до и после их облучения, а также гидrolитическая стойкость керамики $\text{Na}_{0.5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_{2.5}(\text{WO}_4)_{0.5}$ после ее облучения (ж) [171]

Высокоплотная мелкозернистая структура керамики, формируемая в условиях ИПС, также способствует повышению их радиационной устойчивости, что подтверждено на примере структуры поллуцита $\text{Cs}[\text{MgAl}_{0.5}\text{P}_{1.5}\text{O}_6]$ и $\text{Cs}_{0.875}\text{Ba}_{0.125}[\text{Li}_{0.125}\text{Zn}_{0.875}\text{Al}_{0.5}\text{P}_{1.5}\text{O}_6]$, содержащей ионы Cs^+ и Ba^{2+} [170]. Химический состав поллуцитовой керамики смоделирован с учетом принципов изо- и гетеровалентного изоморфизма катионов. Как отмечено в указанной работе, наличие во второй структуре Ba^{2+} неслучайно, это моделирует образование его нестабильного изотопа $^{137\text{m}}\text{Ba}$ при распаде ^{137}Cs . Время спекания составляло всего 3–4 мин в интервале температур 600–850 °С. Относительная плотность керамики составляла 97 и 99 %. В условиях оценки радиационной стойкости образцов при облучении ионами He^{26+} ($E = 167 \text{ МэВ}$) в интервале флюенсов от $6 \cdot 10^{10}$ до

$1 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$ (плотность потока ионов $\sim 10^9 \text{ с}^{-1} \cdot \text{см}^{-2}$). Для керамики $\text{Cs}[\text{MgAl}_{0.5}\text{P}_{1.5}\text{O}_6]$ аморфизация происходила при флюенсах $(1,2\text{--}1,3)10^{12} \text{ см}^{-2}$ (рис. 19д), что указывает на высокую устойчивость образцов. Выявленные радиационные повреждения представляли собой аморфные латентные треки, перекрытие которых приводило к полной аморфизации приповерхностного слоя в облученных ионами ксенона керамических матрицах. Высокую устойчивость к облучению многозарядными ионами Xe^{+26} в диапазоне флюенсов от $1 \cdot 10^{12}$ до $6 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$ также продемонстрировала керамика на основе фосфатов вольфрама (тип NZP) $\text{Na}_{0.5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_{2.5}(\text{WO}_4)_{0.5}$, о чем свидетельствуют дифрактограммы образцов (рис. 19е) [170]. При этом скорость выщелачивания (рис. 20ж), наблюдавшаяся на 28-й день испытаний облученных образцов $\text{Na}_{0.5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_{2.5}(\text{WO}_4)_{0.5}$, составила $8,2 \cdot 10^{-5} \text{ г/см}^2 \cdot \text{сут}$ при флюенсе $3 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2}$ и $5,0 \cdot 10^{-5} \text{ г/см}^2 \cdot \text{сут}$ при флюенсе $3 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$, соответственно [171], что доказывает высокую гидролитическую стойкость образцов.

В недавних исследованиях [172–174] также экспериментально доказана высокая гидролитическая стойкость керамических матриц, полученных реакционным ИПС при температурах 900–1200 °С. Высокоплотная, чаще близкая к монолитной, поликристаллическая структура минералоподобной керамики по типу перовскита, полевого шпата, повеллита и др. (рис. 20а–в) обеспечивает низкую скорость выщелачивания иммобилизованных ионов Sr^{2+} , величина значений составляет $\leq 10^{-6} \text{ г/см}^2 \cdot \text{сут}$ (рис. 20а*–в*). Устойчивость к гидролитическому воздействию высока как в случае керамических образцов, так и в случае их принудительно измельченной (дисперсной) формы, что указывает на высокую степень химического связывания иммобилизованных ионов в кристаллической структуре минералоподобных соединений.

Большинство минералоподобной керамики для иммобилизации РН имеют низкую вязкость разрушения (типичные значения диапазона K_{IC} от 0,5 до 1,5–2 МПа·м^{1/2} [24, 169, 175], типичные значения K_{IC} для мелкозернистого структурного оксида алюминия составляют от 3 до 5 МПа·м^{1/2}, для мелкозернистого карбида вольфрама $K_{\text{IC}} = 4\text{--}6 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$, для мелкозернистых конструкционных твердых сплавов WC–Co $K_{\text{IC}} = 8\text{--}14 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$ [15, 24]. Также, значительную роль в формировании физико-механических характеристик керамики играют температурные режимы ИПС. В частности, отмечена общая тенденция повышения плотности, твердости и прочности при сжатии для большинства спекаемых керамик, как показано на примере перовскита, полевого шпата, повеллита (рис. 21а**–в**) [172–174] и других минералоподобных керамик, полученных ИПС. Это обусловлено активизацией диффузионных процессов, возникновением пластического течения в твердой фазе, росте спекаемого зерна с достижением порога ползучести материала при ИПС [176].

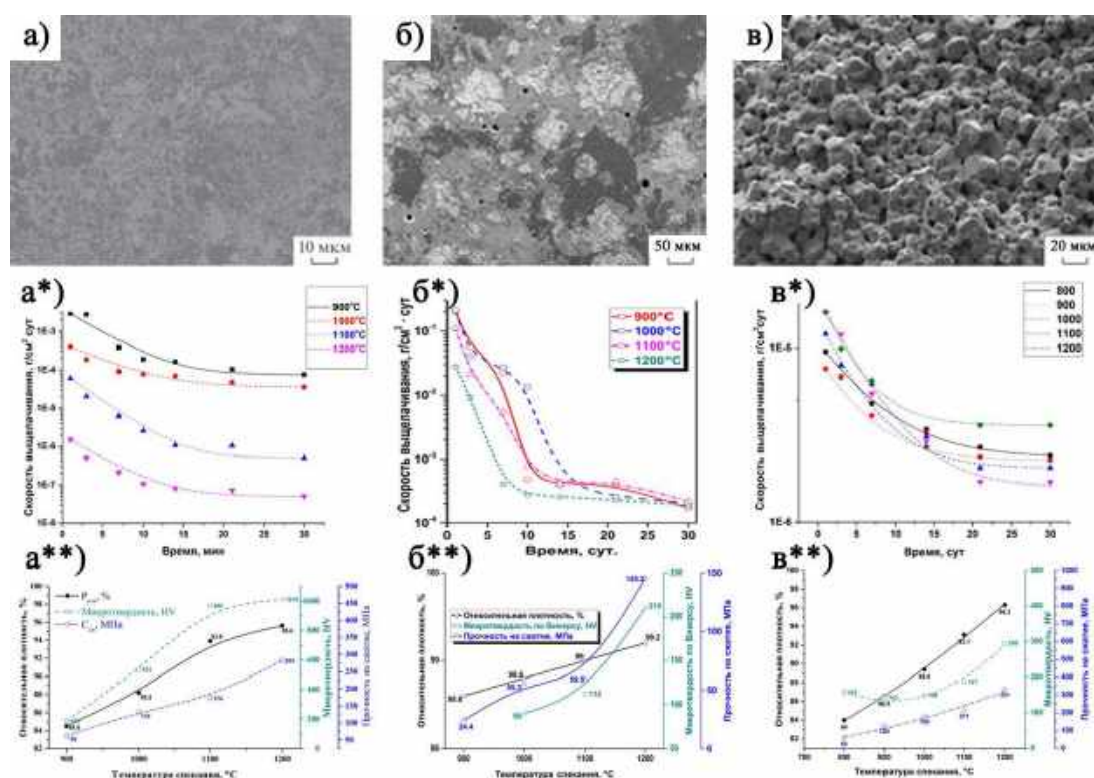


Рисунок 20 - РЭМ изображения микроструктуры, зависимости скорости выщелачивания ионов Sr^{2+} из объема и физико-механических характеристик (плотность, микротвердость по Виккерсу, прочность при сжатии) от температуры спекания для образцов минералоподобной керамики, полученной реакционным ИПС: (а-а**) - перовскит (SrTiO_3) [172]; (б-б**) - полево шпат ($\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) [173]; (в-в**) - повеллит (SrMoO_4) [174]

Известны работы по получению керамических матриц на основе поллуцита по технологии ИПС с использованием минерального (природного) сырья, например, вспученного перлита (метастабильного аморфного алюмосиликата гидратированной формы) [177]. Эффективность подхода получения керамики обусловлена низкой температурой спекания 850 °С, высокой скоростью разогрева 100 °С/мин, коротким временем выдержки 5 мин и давлением прессования 25 МПа. Плотность полученных изделий достигает 96 %, а скорость выщелачивания составляет $0,5 \cdot 10^{-3}$ - $1,5 \cdot 10^{-3}$ г/м²·сут. Также, в наших недавних исследованиях [178, 179] продемонстрировано спекание природных цеолитов с получением поллуцитовой ($\text{CsAlSi}_2\text{O}_6$) керамики и ее стеклокерамических композитов для иммобилизации радионуклидов цезия. Показано, что варьированием температуры ИПС обеспечивается контроль структуры и состава керамики. В частности, морфология представлена как поликристаллической, так и монолитной структурой (рис. 21а-в), которая не имеет дефектов и пористых образований. Монолитная структура обусловлена частичной аморфизацией алюмосиликатных фаз в составе материала при повышении температуры до 900 °С и более (рис. 21г). В результате

образуется стеклокерамический компакт. Изменение фазового состава в условиях ИПС благоприятно отражаются на гидролитической стойкости образцов, так как скорость выщелачивания ионов Cs^+ составляет менее 10^{-5} г/см²·сут (рис. 21д). Связывание цезия происходит путем его встраивания в структуру поллуцита, а также иммобилизацией в объеме образующейся аморфной стеклофазы, что и обуславливает высокие показатели гидролитической стойкости образцов. Также, формирование монолитной структуры с ростом температуры ИПС обуславливает повышение плотности, твердости и механической прочности образцов (рис. 21е).

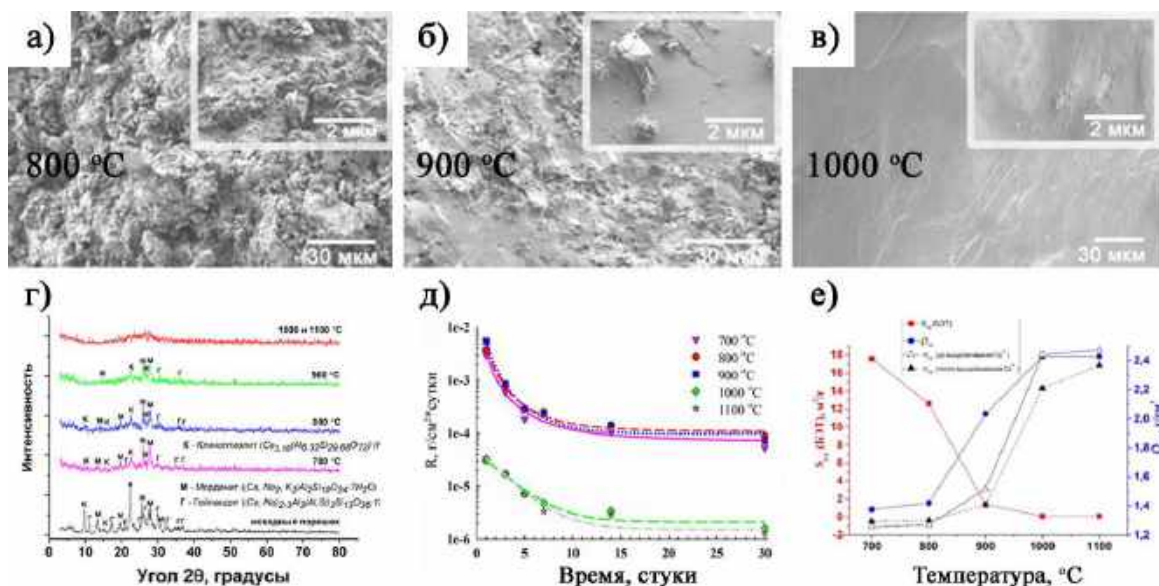


Рисунок 21 - РЭМ изображения (а-в), дифрактограммы (г), зависимости скорости выщелачивания ионов Cs^+ из объема (д) и физико-механических характеристик (е) от температуры, для образцов керамических матриц структуры поллуцита, полученных на основе природных алюмосиликатов при различных температурах ИПС [178, 179]

Отдельного внимания заслуживает ИПС для получения керамик типа Синрок полифазного состава [180, 181]: голландит ($\text{Ba}_x\text{Cs}_y\text{Al}_{2x+y}\text{Ti}_{8-2x+y}\text{O}_{16}$), цирконолит ($\text{CaZrTi}_2\text{O}_7$) и перовскит/пирохлорит ($\text{CaTiO}_3/\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$, где А и В различные +3 и +4 катионы металлов). Перспективность матриц заключается в возможности ориентации их состава на вмещение смешанного состава РН, в частности большинство актинидов, а также радиоактивного цезия. Преимущество ИПС процесса в реакционном синтезе Синрок исследователи обосновывают в сравнении с процессом сплавления аналогичных систем, где ключевым достоинством выделяют режимы ИПС (температура 1000 °C, скорость нагрева 100 °C /мин, давление 54 МПа, время выдержки 3 мин). Кроме этого, отмечено различие в микроструктуре получаемых керамических матриц, где образцы ИПС процесса имели мелкозернистую дисперсную фазу (<1 мкм), а образцы сплавления характеризовались более

крупными зернами (10–20 мкм). Плотность матриц составила относительно высокие значения 4,64 г/см³ (для ИПС) и 4,07 г/см³ (для сплавления).

Кроме режимов разогрева ИПС на качество керамических матриц может оказывать режимы охлаждения после спекания. Для решения этой задачи исследователи широко используют возможности установок ИПС, позволяющих осуществлять управляемое ступенчатое охлаждение, а также режимы снижения давления на этапе охлаждения, как показано на примере работы [182]. Поэтому при использовании технологии ИПС для изготовления образцов объемной керамики не менее важен правильный выбор стратегии применения технологических режимов (выбор режима понижения давления и режима охлаждения).

Все разработанные с применением ИПС и описанные выше структурные формы керамик не ограничены данным списком. В этой связи из анализа представленных данных очевидно, что у исследователей в области создания керамик для иммобилизации РАО имеется множество доступных для дальнейшей работы вариантов. Особенно это касается минералоподобных керамических материалов, так как здесь можно реализовать принцип «от природы к природе» и получить лучший по качеству материал, который обеспечит максимальную экологическую безопасность в процессах обращения с РАО. При этом следует отметить, что детальные возможности ИПС для синтеза керамик с высокой иммобилизационной способностью по отношению к РН, особенно с возможностью использования направленно синтезированного сырья с заранее заданными характеристиками, изучены ограничено. В частности, требуют изучения процессы ИПС консолидации и реакционного спекания синтетического сырья: (а) с высокой дисперсностью частиц, что повысит эффективность спекания; (б) с заранее структурированным пористым каркасом и химически активным составом, что поспособствует формированию исключительных эксплуатационных свойств за счет высокой емкости по РН, химической/термической/радиационной стойкости и механической прочности керамики; (в) в виде компонентов переработки ОЯТ, что может упростить технологический процесс обращения с РАО за счет прямой консолидации перерабатываемого сырья без лишних стадий его подготовки. Для большинства минералоподобных систем, таких как каркасные алюмосиликаты и сложные оксиды, данные подходы не изучены и известны только наши первые попытки исследовать изоморфно замещенные структуры поллуцита, перовскита, полевого шпата и шеелита [173, 179, 183, 184], некоторые из которых показали высокую перспективу и были далее изучены в рамках настоящего диссертационного исследования. Также, отсутствуют разработки и научное обоснование промышленного применения ИПС для производства радиоизотопной

продукции в виде готовых изделий на основе керамики, обеспечивающей эффективную иммобилизацию РН, кроме наших двух пилотных исследований, проведенных ранее [185, 186]. Отмеченные работы явились основополагающими для цикла дальнейших исследований, представленных в данной диссертации. Это указывает на высокую актуальность и перспективу реализации данных научных исследований.

1.2.2. Ультравысокотемпературная керамика

Ультравысокотемпературная керамика (англ. “Ultra-high-temperature ceramics”, УНТС) весьма перспективна для изготовления компонентов двигателей и конструкций теплозащиты в (гиперзвуковых) возвращаемых космических аппаратах нового поколения. В основном УНТС разделяют на две категории: (1) бинарные соединения (БС), включая бориды, нитриды и карбиды элементы группы IVB–VB в периодической таблице (например, Ti, Zr, Ta и Hf) и (2) металлокерамические композиты, которые относятся к материалам, состоящим из бинарных соединений и тугоплавких металлов (например, W и Ta) или высокоэнтропийных сплавов (ВЭС). Результаты в литературе показывают, что спекаемость УНТС очень плохая по сравнению с обычной керамикой из-за низких коэффициентов самодиффузии, высокого ковалентного характера атомных связей и примесей кислорода, нанесенных на поверхность частиц [187]. Поэтому уплотнение экологически чистых и энергоэффективных объемов УНТС без или с небольшим количеством спекающих добавок является серьезной проблемой.

На текущий момент в мире накоплен большой опыт получения УНТС с применением ИПС. Наиболее хорошо изучены системы на основе SiC с указанными выше добавками (боридами, нитридами, оксидами, карбидами Zr, Hf, Ti, Ta). Под руководством д.х.н Е.П. Симоненко (ИОНХ РАН, г. Москва) разработан широкий спектр УНТС и исследованы их ключевые эксплуатационные характеристики в высокотемпературных плазменных потоках газа, в том числе представлен цикл исследований, успешно реализованный совместно с коллективом из ДВФУ (г. Владивосток), по изготовлению УНТС на основе HfB₂-SiC с применением технологии ИПС [35, 36, 188–192].

Так, в работах [36, 190, 191, 193] показано, что ИПС обеспечивает получение УНТС композитов состава HfB₂-SiC с содержанием карбида кремния 10, 15, 20, 25, 35, 40 и 45 об.% при температуре не более 1500 °С в течение 20 мин выдержки. Было показано, что в условиях ИПС наибольшая интенсивность спекания с получением керамики наименьшей расчетной пористости (19,9 %) и максимально рекомендуемой шероховатости поверхности <1-2 мкм наблюдается при максимальном содержании SiC (45 об.%) (рис. 22а, б, табл. 1.1). Плазмохимическое исследование поведения композиционного материала

HfB₂-SiC(45 об.%) в условиях нагрева потоком диссоциированного воздуха с применением индукционного плазмотрона ВГУ-4 (рис. 23в-д) показало, что материалы не подвергаются разрушению (рис. 22е, ж) даже в условиях выдержки при температуре поверхности >2000 °С (и общим разогревом образцов до 2700 °С) в течение 11-18 мин прямого воздействия потока (общее время эксперимента 30 мин). Также, образец с обогащенной концентрацией SiC (45 об.%) проявил наибольшую устойчивость к потере массы, которая составила <1,5 %, по сравнению с другими испытываемыми образцами до 2,4 %. Изучение структуры и состава образца УНТС керамики полученной ИПС, претерпевает частичное окисление в приповерхностном слое (глубина не более 600–650 мкм). Данный слой состоит преимущественно из HfO₂ там, где температура воздействия была максимальной до 2700 °С (рис. 22з, область 1–3), а также присутствует примесь силиката гафния HfSiO₄ в области поверхности, где температура была ниже максимально достижимой до 1800 °С (рис. 22з, область 4–5). Кроме этого, в менее окисленных областях присутствует фаза HfB₂, что подтверждается данными РФА (рис. 22и, к).

Таблица 1.1 – Характеристики полученных образцов HfB₂-SiC

Серия	Содержание SiC, об.%	Плотность, г/см ³	*Пористость, %	Параметры шероховатости поверхности, мкм	
				R _a **	R _y **
1	25	6,1±0,2	29±3,0	0,71	3,93
2	35	5,6±0,2	28±,25	0,64	4,68
3	45	5,9±0,2	18±1,5	1,58	6,24
Примечание: *Определено по сравнению с расчетными значениями плотности, полученными по аддитивному методу (плотность HfB ₂ принята равной 10,5 г/см ³ , SiC – 3,2 г/см ³); ** (R _a)- среднее арифметическое отклонение профиля, R _y - наибольшая высота профиля.					

Сравнительный анализ провели ученые в работе [194] по получению объемной и монокристаллической керамики ZrB₂ обычным (нереакционным) и реакционным ИПС. Результаты показали, что относительная плотность образцов значительно увеличивается при увеличении силы тока, зависящей от повышения скорости разогрева, особенно в случае реакционного ИПС (рис. 23а). Образцы имеют относительную микроструктурную однородность (рис. 24б, в), с более мелкой зернистостью керамики при реакционном ИПС, что обеспечивает высокую механическую прочность (около 400 МПа). По результатам испытаний ТГА изотермического окисления от комнатной температуры до 1450 °С данных образцов ZrB₂ и TaB₂ (рис. 23г) показано, что все образцы имеют высокую окислительную устойчивость до 1200 °С. Некоторую повышенную скорость окисления демонстрирует TaB₂, изготовленный ИПС.

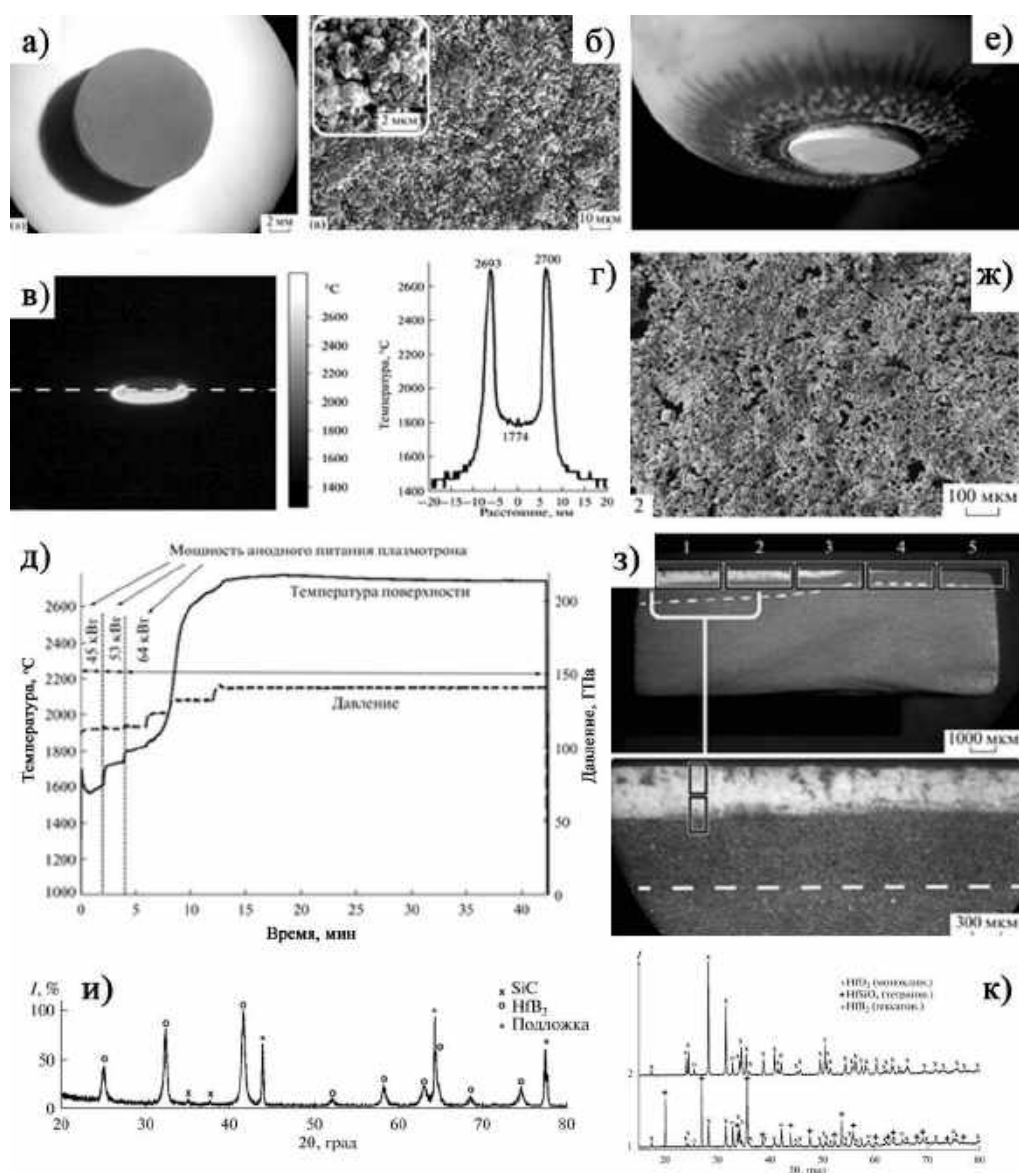


Рисунок 22 - Общий вид (а), РЭМ изображение структуры (б) образца композиционного материала $\text{HfB}_2\text{-SiC}$ (45 об. % SiC), полученного по технологии ИПС. Термоизображение (в) и изменение температуры на поверхности данного образца при испытаниях в условиях плазменного разогрева до 2700 °С (г). Рентгенограммы композита, полученного ИПС до (и) и после (к) плазмохимических испытаний [36, 190, 191, 193, 195]

По данным РФА (рис. 23д) установлено окисление фаз свыше 1200 °С, которое обусловлено в большей степени для образцов, полученных прямым ИПС без реакционного взаимодействия. Эту особенность авторы связывают с возможным наличием относительно большого количества мелких пор, распределенных по образцу (рис. 23в), так как диффузия кислорода внутри объема материала в данной структуре более активная в порах. Таким образом, более интенсивный разогрев, приводящий к более плотной структуре, является благоприятным для формирования окислительной устойчивости таких материалов.

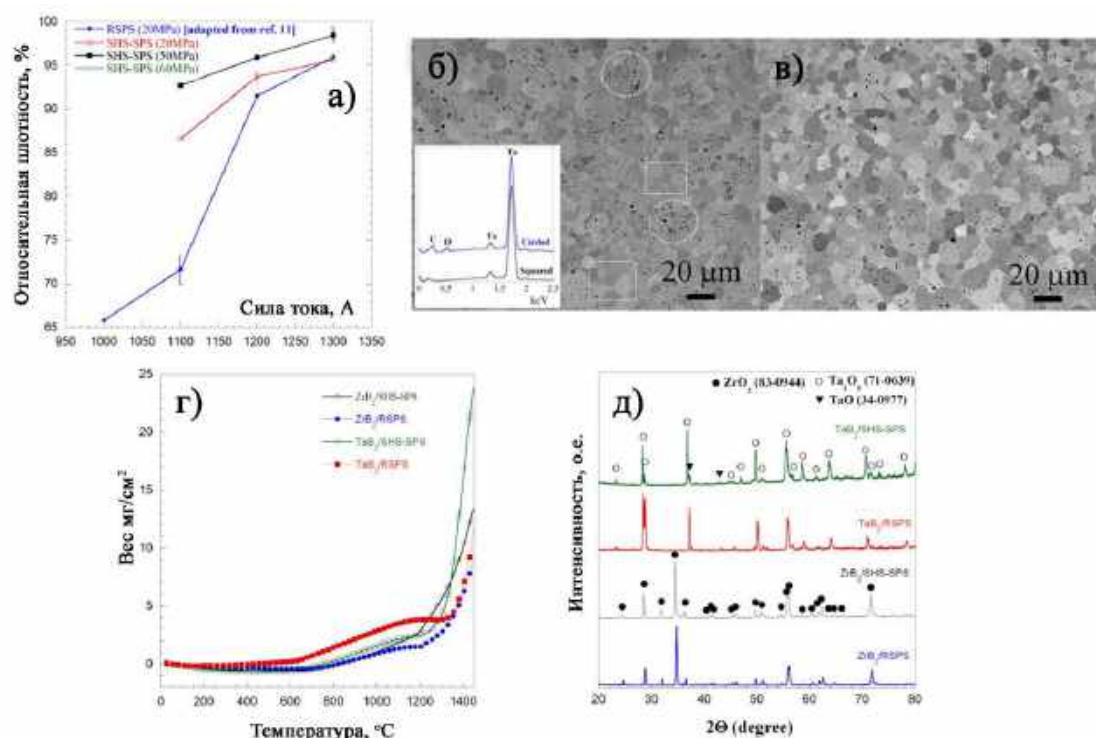


Рисунок 23 - Влияние приложенного тока на плотность (а) и РЭМ изображения образцов ZrB_2 , полученных ИПС (б) и реакционного ИПС (в). ТГА на воздухе (г) и дифрактограммы (д) образцов ZrB_2 и TaB_2 , полученных указанными методами [194]

УНТС керамика на основе HfB_2 с практически полным уплотнением достигается за счет градиентного спекания ИПС без каких-либо добавок. В работе [196] показано, что при повышении температуры с 1800 до 1950 °C размер зерна HfB_2 увеличивается с $6,12 \pm 1,33$ до $10,99 \pm 2,25$ мкм (рис. 24а) из-за чего керамика демонстрирует превосходные механические свойства. Наибольшие значения твердости $26,34 \pm 2,1$ ГПа, вязкости разрушения $7,12 \pm 1,33$ МПа·м^{1/2} и прочности на изгиб 501 ± 10 МПа соответствует керамике HfB_2 , полученной при 1950 °C (рис. 24б, в). Керамика также демонстрирует характеристики термоэлектронной эмиссии с самой высокой плотностью тока $6,12$ А/см² и самой низкой работой выхода $2,92$ эВ, улучшающейся с повышением температуры ИПС (рис. 24г).

Перспектива ИПС очевидна в случае получения данных композитов в составе с легирующими добавками, обеспечивающими повышение окислительной устойчивости УНТС в жестких термонагруженных условиях эксплуатации. Высокая устойчивость к абляции доказана экспериментальным и теоретическим анализом для HfB_2-SiC , легированным $MoSi_2$, в условиях ацетиленовой абляции ($2,4$ МВт/м²), где композит демонстрирует самую низкую скорость линейного изменения - $0,19$ мкм/с [197].

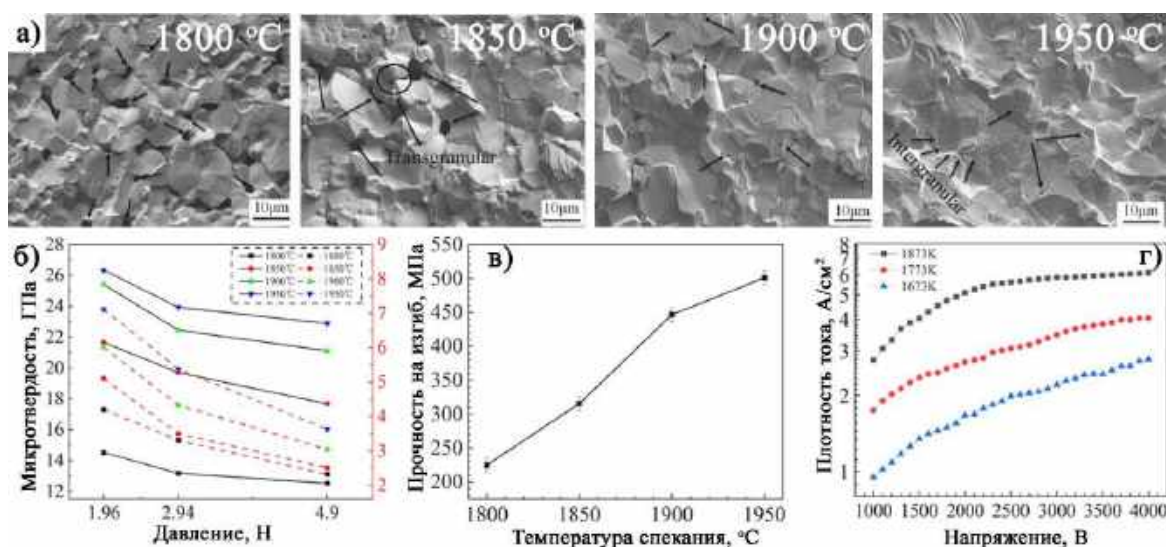


Рисунок 24 - РЭМ изображения (а), величины микротвердости по Виккерсу (б), прочности на изгиб (в) и изменение плотности тока термоэлектронной эмиссии в зависимости от приложенного напряжения и температуры катода (г) для образцов керамики состава HfB₂, полученных при различных температурах ИПС

Подобное, вышеупомянутому, исследование провели в работе [198] для керамических монолитных композитов HfB₂, HfB₂-(30 об.%)SiC и HfB₂-(10 об.%)MoSi₂, полученных ИПС, окисляя их при 1500 °C в течение 70 мин на воздухе. В результате установлено, что увеличение фазы в HfSiO₄ в составе окисленного поверхностного слоя являются основными причинами лучшей стойкости к окислению HfB₂-10 об.%. MoSi₂. В исследовании [199] изготовили композиты на основе HfB₂-(30 об.%)SiC и HfB₂-(30 об.%)SiC с добавкой 2 об.%. Nd₂O₃ при 1950 °C в течение 10 мин. Окислительное поведение полученных композитов исследовали при 1400 °C и в разное время: 4, 8, 12 и 16 ч. Улучшенная стойкость легированного композита к окислению была связана с образованием фаз Nd(Hf,Si)O_xC_y и уменьшением пористости окисленного слоя, что привело к образованию тонких, плотных, адгезионных и защитных слоев. В работе [200] провели сравнительный анализ характеристик керамики HfB₂-(30 об.%) SiC, в составе с легирующей добавкой 2 об.%. TaSi₂, полученной методами ИПС и ГП. Обе керамики отлично выдерживают окислительное воздействие в условиях нагрева на воздухе от 1450 до 1650 °C при 20 часовой выдержки - эффективная защита от окисления достигнута за счет покрытия боросиликатным стеклом, модифицированного атомами Ta.

Несмотря на впечатляющие результаты, достигнутые в производстве УНТС с применением ИПС, многие фундаментальные аспекты протекающих при этом физико-химических процессов все еще недостаточно изучены. Во-первых, кинетика фазовых переходов, рекристаллизация, взаимодействие компонентов и формирование новых фаз

при температурах выше 2000 °С требуют дальнейшего изучения. Понимание этих процессов на атомарном и микроструктурном уровне позволит оптимизировать технологические режимы ИПС для получения УНТС с заданными характеристиками. Во-вторых, несмотря на то, что большинство существующих УНТС базируются на традиционных материалах, таких как карбиды, бориды и нитриды тугоплавких соединений, где наиболее ярким примером является SiC, данные составы продолжают практически полностью удовлетворять современным запросам. Однако поиск и создание инновационных композиций, включающих редкоземельные, высокоэнтропийные или наноструктурированные компоненты, может привести к получению УНТС с еще более уникальными характеристиками (термической и окислительной стойкостью, механическим характеристикам и теплофизическим свойствам). Применение ИПС как высокотехнологичного метода производства таких композитов следует активно развивать, что позволит реализовать синергетический потенциал этих новых материалов. В-третьих, еще более дефицитная с точки зрения проработки тема исследований связана с установлением механизмов упрочнения и разрушения УНТС, особенно при экстремальных условиях эксплуатации. Основные механизмы, определяющие прочность, вязкость разрушения и долговечность УНТС формируемых в условиях ИПС, в том числе, содержащих различные легирующие добавки, до сих пор слабо изучены. В-четвертых, создание УНТС-деталей сложной геометрии, особенно функционально-градиентного состава, а также подходов в их изготовлении, например, путем реализации диффузионного спекания/сваривания/спаивания или применения метода “деформированных интерфейсов”, о чем будет описано далее, представляет важную научную и технологическую задачу, которая не имеет однозначного решения в рамках текущей концепции ИПС.

1.2.3 Функционально-градиентные материалы

Функционально градиентные материалы (ФГМ) представляют собой особый класс современных композитов, которые разрабатываются для обеспечения характеристик и функций, в которых пространственный градиент структурных особенностей и/или состава позволяет изменять свойства материалов [201]. ФГМ считаются новой концепцией для реализации дифференцированной функциональности, которая иначе не может быть достигнута с помощью обычных однородных материалов.

ФГМ востребованы для применения в таких областях, как ядерная и термоядерная энергетика, обеспечение потребностей военно-промышленного комплекса, биомедицина, аэрокосмическая промышленность, полупроводники, производство режущих инструментов. Технология порошковой металлургии позволяет изготавливать ФГМ

дискретной разновидности, который позволяет получить любой вид градиента (линейный, гиперболический, экспоненциальный). Литературный обзор научных достижений по этому направлению указывает, что большая часть технико-технологических решений в области ФГМ относится к комбинации металлокерамических материалов [202]. Большинство результатов указывают на улучшение механических свойств (твердость, прочность на изгиб, вязкость, электропроводность), а также на трибологические преимущества по сравнению с материалами в чистом виде. Для биомедицинских применений в разработанной структуре ФГМ требуется идеальное сочетание биологической активности на поверхности материала, развитой структурной иерархии, а также хороших физических свойств (прочность/вязкость/твердость) объема. Для применения в аэрокосмической отрасли, кроме указанных физических характеристик, важную роль играют теплофизические свойства ФГМ. В атомной промышленности дополнительно учитывается радиационная стойкость таких материалов. В большинстве задач машиностроительной отрасли отдельным важным фактором выступает износостойкость ФГМ.

Обзор возможностей различных комбинаций ФГМ, изготовленных с использованием твердофазных процессов, и связанных с ними параметров, таких как температура спекания, давление и время выдержки при ИПС были ранее подробно рассмотрены в обзорной работе [202]. Из имеющихся в литературе сведений известно, что изготовление ФГМ возможно различными методами: газовые (химическое осаждение из паровой фазы, термическое распыление), жидкофазный (центробежное литье, шликерное литье, электрофоретическое осаждение) и твердофазными процессами (технология порошковой металлургии, включая термомеханическую консолидацию методом ИПС) [202, 203]. В зависимости от выбранного метода можно получить различный градиент – непрерывный или дискретный (ступенчатый). Большим преимуществом технологии порошковой металлургии перед остальными подходами к синтезу ФГМ является возможность контроля градиента по составу. Согласно имеющейся литературной информации, формирование ФГМ в условиях ИПС сопровождается рядом преимуществ, включающих возможность варьирования химическим составом (контроль фазовых переходов и возможность работы с метастабильными фазами), структурой (формирование пористости за счет быстрого разогрева в локальных областях и предотвращение деформации зерна или достижения монолитного компакта), возможен синтез дополнительных фаз в составе ФГМ, формирование прочных неразъемных соединений слоистого типа и др.

В работе [204] показано, что ИПС оказался эффективным при изготовлении четырехслойных ФГМ тетрагонального циркония, стабилизированный иттрием Y-

TZP/фарфор, с различным объемным содержанием компонентов (от 100/0 до 70/30), для применения в стоматологии (рис. 25а). ФГМ показал определенную градуированную структуру без четкой границы раздела слоев. В условиях ИПС порошок фарфора претерпел переход из кристаллического состояния в стеклообразное. Y-TZP был представлен как тетрагональной, так и кубической фазами, причем содержание кубической фазы было выше в составе ФГМ, полученного ИПС, по сравнению с традиционно спеченным Y-TZP. Увеличение температуры ИПС в пределах 1150–1350 °С приводило к повышению относительной плотности Y-TZP/фарфор, при этом прочность на изгиб снижалась по мере увеличения содержания фарфора. Тем не менее, ФГМ показали улучшенную прочность на изгиб, особенно когда во время испытаний слой 100 % Y-TZP был помещен на сторону растягивающего напряжения. Это было связано с эффективным снижением напряжения, обеспечиваемым ступенчатой структурой композита.

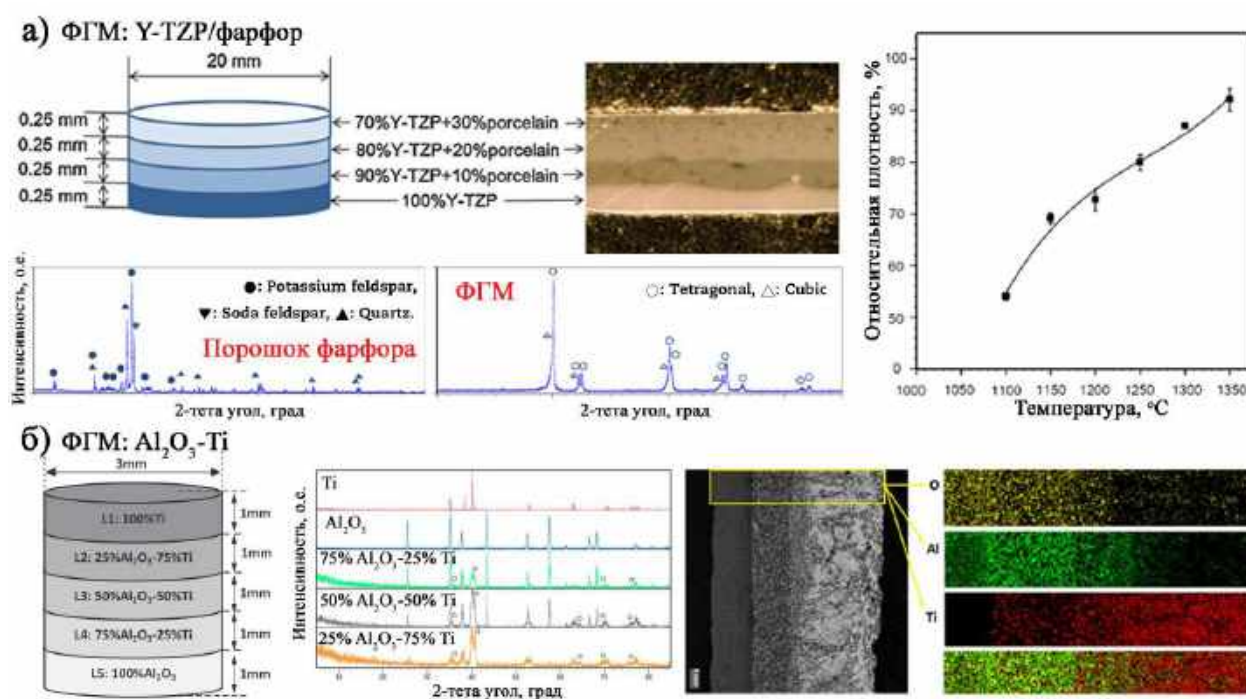


Рисунок 25 - ФГМ состава Y-TZP/фарфор (а) [204] и Al₂O₃-Ti (б) [205], с различным соотношением компонентов, полученные по технологии ИПС

Исследования формирования ФГМ состава Al₂O₃-Ti [205] для ортопедии в условиях ИПС показали хорошую адгезию и связь между фазами Al₂O₃ и Ti, а также между слоями композита (рис. 25б). По мере увеличения содержания Ti микроструктура менялась от дисперсной к сетчатой. Плотности композитов были близки к теоретическим значениям вне зависимости от количества Ti. При этом твердость и прочность на изгиб образцов ФГМ монотонно снижались. По данным РФА было установлено, что в условиях взаимодиффузии атомов на границе раздела слоев Al₂O₃-Ti при ИПС образуются хрупкие интерметаллидные

фазы Ti_3Al и $TiAl$, особенно с увеличением содержания Ti . Однако количество слоев с различным соотношением Al_2O_3 и Ti , формируют градуированную структуру, которая нивелирует хрупкое разрушение ФГМ и делает композит более прочным за счет снижения концентрации образующихся интерметаллидных соединений, а также делает эффект низкой пластичности титана менее выраженным.

Эффект упрочнения ФГМ для военно-промышленного применения за счет создания градуированной по составу слоистой структуры, в том числе, с дополнительным упрочнением слоев легирующей добавкой, был продемонстрирован для системы $Ti-6Al-4V/xTiB_2$ (где $x=0-30$ мас.%) [206]. Показано, что во время процесса ИПС добавка TiB_2 реагировала с металлической матрицей $Ti-6Al-4V$ с образованием нитевидных фаз TiB (рис. 26а, б). Такое локальное образование TiB оказывало благоприятный эффект для межфазного соединения и распределением внутренних напряжений между армирующей фазой и металлической матрицей. Это эффект локального дисперсионного упрочнения фаз. Постепенное градиентное (неравномерное) изменение состава помогает снизить концентрацию напряжений и обеспечивает эффективный баланс прочности и ударной вязкости. В результате, по мере увеличения градиента по химическому составу (от 0 до 30 мас.% TiB_2) по направлению градиента наблюдалось увеличение микротвердости в диапазоне от 565 ± 5 HV до 1270 ± 5 HV соответственно (рис. 26в). По мере уменьшения градиента материалы демонстрировали лучший баланс прочности и вязкости. Композит с соотношением 0-0-15-30 мас.% TiB_2 в распределении по слоям показал оптимальное сочетание высокой прочности на сжатие (2148 ± 5 МПа) и хорошей пластичности (деформация $20 \pm 0,5$ %).

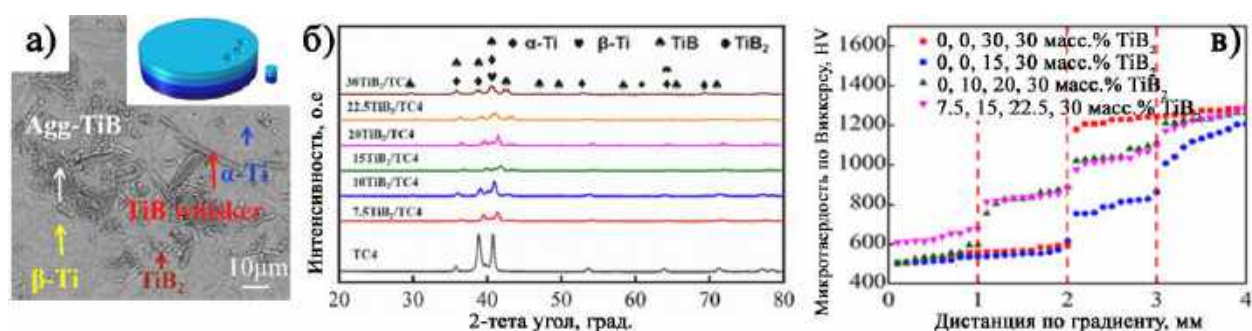


Рисунок 26 - РЭМ изображение (а), дифрактограммы (б), микротвердость по Виккерсу для образцов ФГМ состава $Ti-6Al-4V/xTiB_2$ (где $x=0-30$ %) (в), полученных ИПС [206]

В недавней работе [207] авторы изготовили ФГМ керамического состава SiC /графит, в том числе со спекающими добавками Y_2O_3 и Al_2O_3 , с применением ИПС для высокотемпературных областей применения, в частности для авиа- и ракетостроения. Было выявлено, что на границе раздела между соседними слоями образца ФГМ видимые дефекты

(разрыв, расслоение) отсутствуют (рис. 27а). Это предполагает хорошее межфазное соединение и минимизацию остаточных напряжений, возникающих из-за несоответствия ТКЛР между SiC и графитом. Обращает на себя внимание тот факт, что спекание графита и его композитных систем крайне затруднено традиционными методами, при этом результаты исследования показывают высокую динамику усадки SiC/графит при различной температуре ИПС, даже по сравнению с использованием спекающих добавок (рис. 27б).

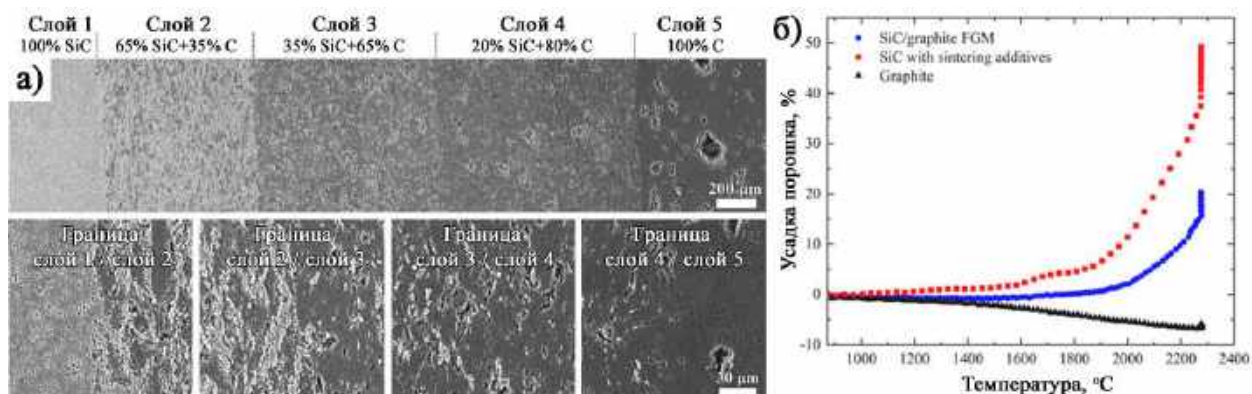


Рисунок 27 - РЭМ изображения поперечного среза образца ФГМ SiC/графит и границ раздела слоев (а) и график усадки исходных порошков (графит, SiC/графит без добавок, SiC/графит со спекающими добавками) в условиях обработки ИПС (б) [207]

Также, известны исследования по получению ФГМ AlN/Al с шестислойной алюминиевой матрицей при относительно низкой температуре (600 °C) для терморегулирующих устройств [208]. Температура и время выдержки ИПС существенно влияют на относительную плотность, микроструктуру и свойства композитов AlN/Al, что обеспечивает хорошо связанный интерфейс AlN-Al, который минимизирует тепловые напряжения, вызванные несоответствием ТКЛР модуля передатчика и приемника в электронных устройствах. ИПС позволил изготовить полностью плотные ФГМ Al-Cu высокой теплопроводности при относительно низкой температуре (400 °C) с возможностью подавления образования хрупких интерметаллидных соединений Cu_9Al_4 и CuAl_2 , повсеместно наблюдаемых в случае других традиционных процессов и имеющих решающее значения для механических и термических свойств ФГМ [209]. Получены семислойные ФГМ состава W/Cu с высокой температурой плавления, высоким порогом распыления, низким удерживанием трития, хорошими термомеханическими свойствами для диверторных применений в термоядерных реакторах. ИПС обеспечивает формирование высокоплотной градиентной структуры с равномерным распределением частиц W и Cu в каждом слое композита [210]. Связанные между собой слои характеризуются однородным бездефектным интерфейсом. С повышением температуры

ИПС увеличивается относительная плотность и твердость, которые составили 90,5 % и 239 ± 5 HV соответственно для образцов, полученных при 1050 °С. Подобное исследование проведено для конструкционных материалов термоядерных установок в виде ФГМ на основе стали марки 316L и вольфрама W, где вольфрам использовали в виде проволоки (композит 316L/W) и порошка (316L/Wp) [211]. В результате было показано, что в условиях ИПС при 1050 °С и 45,5 МПа интерфейс образца ФГМ состава 316L/Wp имел меньшее количество пор, чем у 316L/W. Толщина и однородность интердиффузионного слоя на границе раздела слоев, контролируемые временем ИПС обработки, имели решающее значение для определения механических свойств и распределения твердости. При неоптимальных условиях времени выдержки в условиях ИПС и легировании наблюдалось образование интерметаллидных фаз Fe_2W , Fe_7W_6 и $\text{Fe}_3\text{W}_3\text{C}$, которые улучшили твердость, но также способствовали образованию микротрещин в объеме образца.

Из литературных данных видно, что для развития исследований в области ФГМ первостепенными не до конца изученными задачами являются механизмы формирования структурно-фазовых состояний в зоне контакта разнородных материалов. Формирование микроструктуры и фазового состава в переходной зоне на границе раздела фаз для широкого спектра материалов, в том числе для УНТС и их термостойких металл-керамических композитов требуют обширных исследований. В частности, необходимо изучить химические реакции, диффузионные процессы, фазовые превращения и напряжения, возникающие на границе фаз, что позволит управлять структурой и свойствами переходной зоны, улучшая адгезию на границе раздела в объеме ФГМ. Кроме этого, необходима разработка новых композиционных систем металл-керамика с расширенными функциональными возможностями на основе перспективных сплавов (высокоэнтропийных, интерметаллидных и т.д.), керамических фаз (УНТС, МАХ-фазы, керметы), что может привести к получению материалов с улучшенными механическими, термическими, триботехническими и другими свойствами. Здесь необходимы комплексные исследования для выявления закономерностей взаимного влияния металлических и керамических фаз в процессе консолидации ИПС и их влияния на формирование градиентной структуры композита. Требуется разработка методов управления напряжениями и надежностью слоистых металл-керамических композитов пригодных для эксплуатации в экстремальных условиях. Возникающие в процессе эксплуатации термические и механические напряжения на границах раздела металл-керамика могут приводить к расслоению и разрушению композита. Необходимы исследования, направленные на разработку подходов к управлению остаточными напряжениями при формировании ФГМ, которые также основаны на выборе связующих и демпферных

компонентов, обеспечивающих формирование фаз для прочного связывания и оптимизации КТЛР. Отсутствует открытая информация о научно-технических разработках образцов-демонстраторов, конструктивно подобных элементов или готовых изделий ФГМ соединенного типа практического назначения с применением ИПС. Выявление и накопление указанной выше информации способна обосновать потенциал промышленного применения продукции и технологии ИПС, согласно требованиям современных высокотехнологичных отраслей.

1.2.4 Керамические материалы для поглощения ионизирующего излучения

Возможности ИПС в получении высокоплотных, непористых и бездефектных керамических материалов с контролируемой стехиометрией и фазовым составом имеют решающее значение для адаптации таких материалов с целью поглощения и рассеяния ионизирующего (рентгеновское, нейтронное, гамма-) излучения для высокотехнологичных задач ядерной энергетики, радиационных и космических технологий, ядерной медицины и др. Чаще всего это системы защиты для защиты от радиационного излучения, а также для его обнаружения и регистрации. Также, высокий интерес к керамике обусловлен возможностью альтернативной замены традиционных изделий на основе свинца, характеризующегося высокой токсичностью и сложностью своей переработки.

Высокий потенциал использования керамики для указанных задач обоснован в различных научных трудах. В частности, одним из примеров является класс боридной керамики: B_4C , TiB_2 , ZrB_2 , HfB_2 , NbB_2 , CrB_2 , LaB_6 , CeB_6 , NdB_6 , SmB_6 , YbB_6 , PrB_6 , Gd_2B_4 , EuB_6 и др, которая описана в обзоре [212]. Ряд из указанных материалов получают с применением ИПС, однако работы по изучению свойств этих образцов в условиях ионизирующего облучения в литературе отсутствуют. Количество имеющихся работ для подобных систем, получаемых ИПС, для задач высокоэффективной защиты от излучения, очень ограничено и в основном описаны композитные структуры. В настоящей работе далее предлагается рассмотреть примеры данных композитных систем и их свойства, которые представлены в литературе и максимально соответствуют задачам данного научного исследования.

Из числа самых недавних исследований интерес представляют композитные системы W/Al , WB/Al , $(W+B)/Al$ [213–216]. Алюминий рассматривался в качестве основной матрицы, в которую вводили W , WB , W и B в виде отдельного объемного слоя и дисперсного наполнителя (металлических частиц). Было изучено влияние температуры консолидации данных композитов на межфазную и объемную микроструктуру, механические свойства и эффективность защиты от γ -лучей и нейтронного излучения. Было

установлено, что в случае получения слоистого композита [213] в условиях ИПС образовывались слои непрерывных двухслойных интерметаллидов $Al_{12}W$ и Al_5W на границе раздела W/Al при температуре 615 °С (рис. 28а). При более низких температурах 600 и 610 °С данные фазы отсутствовали. Наличие и морфология интерметаллидов существенно влияли на механические свойства многослойных композитов. Композиты, спеченные при 615 °С, показали наибольшую прочность при сжатии 678,6 МПа (рис. 28б) за счет образования интерметаллидных слоев, по сравнению с композитами без интерметаллидов.

Введение частиц WB и отдельно W и В после обработки ИПС приводит к их равномерному распределению в алюминиевой матрице и образованию хорошего межфазного контакта (рис. 28в, д) [214, 215]. Аналогично слоистому композиту в интерфейсе межчастичного контакта идентифицируется продукт межфазной реакции в виде интерметаллидной фазы $Al_{12}W$. Механические свойства композитов WB/Al и (W+B)/Al чувствительны к содержанию WB. Твердость, модуль упругости и прочность на изгиб композитов монотонно возрастают с увеличением объемной доли WB или W и В (рис. 28г, е). Однако предел прочности на растяжение достигает пика, когда объемная доля частиц составляет 20 об.%. При увеличении концентрации добавки до 30 об.% происходила сильная агломерация частиц W, что приводило к значительному ухудшению механических свойств, особенно для (W+B)/Al композита (рис. 28е). Дополнительно для (W+B)/Al было изучено влияние термической постобработки композитов после их спекания в условиях ИПС [215]. В результате было установлено, что влияние термообработки на прочность композитов было незначительным, особенно для материалов с высоким содержанием W, что указывает на то, что процесс ИПС эффективно контролирует образование нежелательных интерметаллических соединений.

Оптимальный массовый коэффициент ослабления гамма-излучения (источник ^{137}Cs , доза 13,44 мГр/с, время выдержки 60 с) до 157,4 % от коэффициента для свинца, был достигнут для слоистого композита W/Al, полученного при 610 °С (рис. 29а). Слоистый композит 20 об.% W/Al показал большую эффективность поглощения на 27 % по сравнению с аналогами в виде спеченных порошков (рис. 29а). При этом защитные свойства композитов WB/Al и (W+B)/Al от гамма-лучей и тепловых нейтронов возрастают с увеличением толщины материала и содержания добавки WB или W и В. Композиты с 30 об.% WB/Al толщиной 5 см могут экранировать почти 80 % гамма-лучей ^{60}Co (рис. 29б) и более 90 % гамма-лучей ^{137}Cs (рис. 29в), а для защиты более 99 % тепловых нейтронов требуется всего 0,73 см (рис. 29г, д).

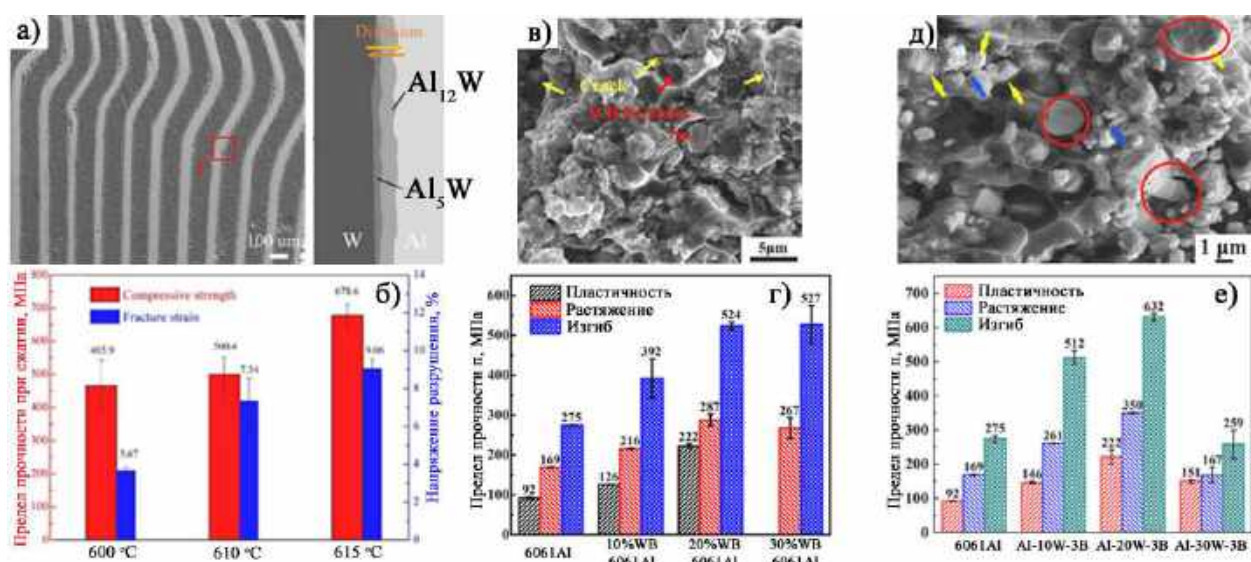


Рисунок 28 - РЭМ изображения микроструктуры и величины механической прочности (на сжатие, изгиб, растяжение, пластичности) композитов полученных ИПС: (а, б)- W/Al слоистого типа [213]; (в, г)- WB/Al с дисперсным распределением частиц WB [214]; (д, е)- (W+B)/Al с дисперсным распределением частиц W и B [215]

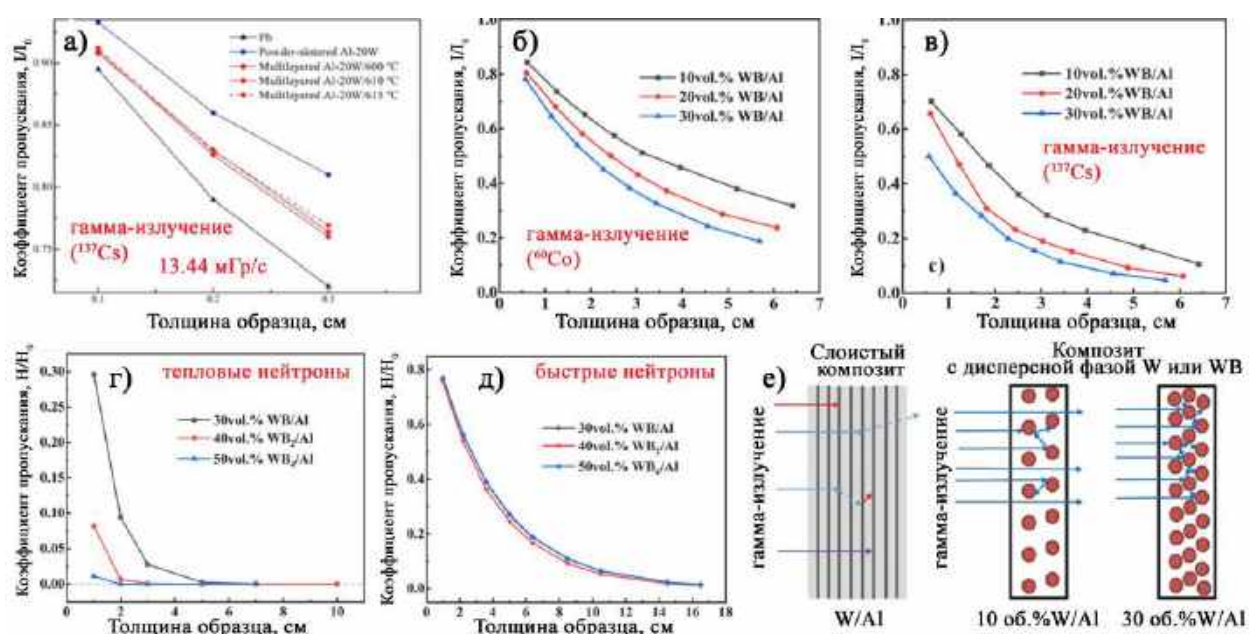


Рисунок 29 - Коэффициенты пропускания гамма-излучения для композитов W/Al, полученных ИПС, на источниках ^{137}Cs (а), WB/Al на источнике ^{60}Co (б) и ^{137}Cs (в), тепловых (г) и быстрых (д) нейтронов. Схема взаимодействия γ -лучей с композитными материалами (е) [213–216]

Реальные взаимодействия между γ -лучами и добавками W и WB в композитах показаны на рисунке 29е. Во время экранирования между γ -лучами и добавками происходит пять основных взаимодействий: (1) γ -лучи проникают в композиты и не взаимодействуют

с добавками; (2) γ -лучи поглощаются за счет фотоэлектрического эффекта; (3) γ -лучи аннигилируются за счет эффекта образования пар; (4) ослабленные γ -лучи проникают в композиты после небольшого комптоновского рассеяния; (5) γ -лучи окончательно поглощаются за счет фотоэлектрического эффекта после комптоновского рассеяния. На иллюстрации видно, что некоторые γ -лучи напрямую проникают в порошково-спеченные композиты не взаимодействуя с частицами W из-за дисперсии частиц W в композитах, а в случае слоистого композита этот эффект снижается. При этом, в случае увеличения содержания добавки, как показано на схеме, γ -лучи чаще взаимодействуют с частицами добавки W и WB при их более высоком содержании, что приводит к более эффективному поглощению излучения (рис. 29е).

Получение керамического композита SiC/Gd₂O₃/6061Al [217] с добавкой SiC и Gd₂O₃ в виде микро- и наноразмерных частиц в условиях ИПС (580 °С, 10 МПа, 4 мин разогрева и 5 мин выдержки) приводит к внутризеренному и межзеренному упрочнению всего материала в Al матрице (рис. 30а). На границе раздела Al-SiC образуется новая фаза Al₄SiC₄, улучшающая межфазное соединение. Показано, что механизмы упрочнения включают дислокационное и дисперсионное упрочнение частицами Gd₂O₃.

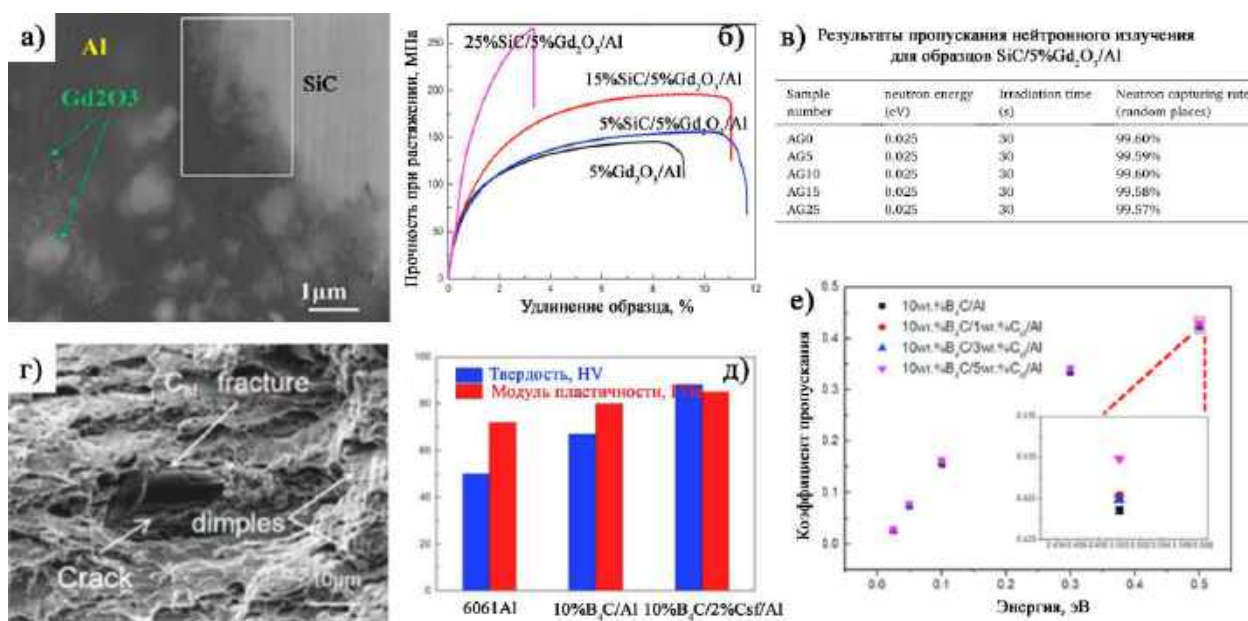


Рисунок 30 - ТЭМ изображение микроструктуры (а), прочность при растяжении (б), пропускание нейтронного излучения (в) для композитов (0-25 мас.%)SiC/5мас.%Gd₂O₃/6061Al [217] и РЭМ изображение микроструктуры (г), механические характеристики (д) и коэффициенты пропускания нейтронного излучения (е) для композитов (0-5 мас.%)Csf/10 мас.%B₄C/Al6061 [218], полученных ИПС

Испытания механических свойств показали, что композит (15 мас.% SiC+5 мас.% Gd₂O₃)/6061Al характеризуется превосходными свойствами: прочность на разрыв 196 МПа и удлинение 11 % (рис. 30б). Испытания на эффективность защиты от нейтронов показали, что все композиты с различным содержанием SiC (0–25 мас.%)SiC/5 мас.%Gd₂O₃/6061Al толщиной 5 мм, полученные ИПС, достигли скорости захвата нейтронов более 99,5 % (рис. 30в). Содержание SiC существенно не повлияло на эффективность нейтронной защиты.

Еще один способ демонстрирует, что добавление коротких углеродных волокон (C_{sf}) в композит В₄С/Al6061, формируемый ИПС (570 °С, 20 МПа, 1 ч выдержки), улучшает как нейтронную защиту, так и механические свойства материала [218]. Синергетическое упрочнение C_{sf} и В₄С приводит к более высокой твердости и пластичности композита C_{sf}/В₄С/Al6061 (рис. 30д). Микроструктурный анализ показывает, что C_{sf} может препятствовать распространению трещин и поглощать энергию разрушения (рис. 30г), улучшая ударную вязкость. Однако интерфейс между матрицей C_{sf} и Al имеет решающее значение: плохое межфазное соединение приводит к образованию хрупкой фазы Al₄C₃, что ухудшает механические характеристики. Оптимизация параметров ИПС для достижения прочного интерфейса C_{sf}-матрица имеет решающее значение. Экспериментальные испытания подтвердили улучшенную защиту от тепловых нейтронов композита C_{sf}/В₄С/Al6061 по сравнению с аналогом В₄С/Al6061 (рис. 30е). Результаты моделирования показывают, что присутствие атомов углерода в C_{sf} усиливает рассеяние тепловых нейтронов, замедляя их и улучшая общие характеристики экранирования. Спектр энерговыделения нейтронов указывает также на эффективное экранирование нейтронов высоких энергий.

На основе подтвержденной эффективности вышеописанного композита В₄С/Al исследователями недавно был разработан сплав Al-6Mg-(5 мас.%)Gd с применением ИПС (405 и 480 °С, 100 °С/мин, 50 МПа, 5 мин выдержки), который был предварительно смоделирован по модели Шмакова-Ямомото [219]. Образование наноразмерной фазы τ(C15) (Al₄MgGd) в условиях ИПС (рис. 31а) и ее склонность к трансформации оказали существенное влияние на микроструктуру (рис. 31б) композитного сплава. Al-6Mg-(5 мас.%)Gd, полученный ИПС и в последующем подвергшийся горячей экструзии, показал превосходные механические свойства, включая высокий предел текучести (335±7 МПа), предел прочности при растяжении (462±5 МПа) и удлинение (10,2±0,3 %), что было связано с наноразмерным фазовым упрочнением, модуляцией интерфейса α-Al/τ и особенностью бимодальной фракции исходного зерна. Al-6Mg-(5 мас.%)Gd продемонстрировал сравнимые характеристики защиты от нейтронов с композитом (30 мас.%)В₄С/Al (рис. 31в).

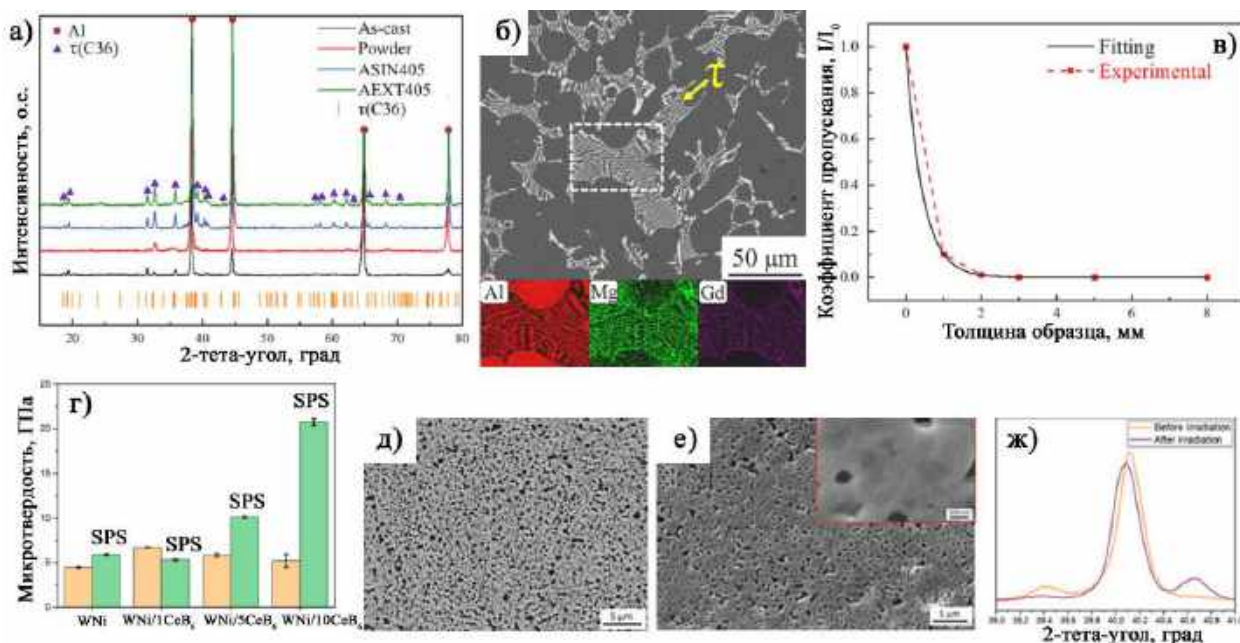


Рисунок 31 - Дифрактограммы (а), РЭМ изображения и ЭДС анализ (б), коэффициент пропускания нейтронного излучения (в) для композита Al-6Mg-(5 мас.%)Gd [219] и значения микротвердости по Виккерсу (г), РЭМ изображения микроstructures образцов до (д) и после (е) облучения протонами H^+ , а также сравнение их дифрактограмм (ж) [220]

В работе [220] композит на основе CeB_6/W -(1 мас.%)Ni был получен ИПС (1410 °C, 90 °C/мин, 40 МПа, 1 мин выдержки) для обеспечения высокой защиты от нейтронного облучения. Увеличение содержания армирующего материала CeB_6 в композитах вызвало образование фазы W_2B , особенно в композите W1Ni-(10 мас.%) CeB_6 . Механические и радиационные свойства были улучшены за счет увеличения количества CeB_6 (рис. 31г). Композит W1Ni-(10 мас.%) CeB_6 , показал наименьшую удельную скорость изнашивания $\sim 4 \cdot 10^{-7} \text{ мм}^3/\text{Нм}$ и максимальную твердость ~ 21 ГПа. Композит W1Ni-(5 мас.%) CeB_6 показал сравнительно более высокую стойкость к облучению ионами He^+ на основании анализа поверхностной деформации. Микроstructure композита W1Ni-(5 мас.%) CeB_6 не подвергается изменению (рис. 31д, е). После испытания на облучение для всех образцов был проведен РФА анализ. Было определено, что для всех образцов пики смещались влево после облучения. Сдвиг пиков указывает на изменения в параметрах кристаллической решетки W, вызванное облучением. При этом композит W1Ni-(5 мас.%) CeB_6 имел минимальные структурные изменения, так как его рентгеноструктурный пик был смещен незначительно (рис. 31ж).

Как уже упоминалось выше, в литературе представлено незначительное количество работ по применению ИПС для производства радиационно-стойких керамик с доказанной эффективностью эксплуатационных свойств в реальных условиях воздействия

ионизирующего (гамма, рентгеновское и нейтронное) излучения. Поэтому изучение влияния параметров ИПС на структуру, фазовый состав и, в итоге, на радиационно-защитные характеристики таких материалов требует широкого исследования. Отдельно необходимо проводить детальные исследования механизмов взаимодействия ионизирующего излучения с керамиками, полученными ИПС, уточняя аспекты поглощения и рассеяния различных видов ионизирующего излучения при взаимодействии с кристаллической решеткой, дефектами, примесями и др. Установление закономерностей между параметрами ИПС и радиационно-поглощающими свойствами керамик позволит оптимизировать технологический процесс для получения материалов с заданными характеристиками. Практически полностью отсутствует информация о технических и технологических возможностях ИПС для получения конкретных изделий, востребованных для задач устойчивой защиты ионизирующего излучения.

1.2.5 Биокерамические материалы

Наиболее распространенным составом биокерамических материалов, представляющих интерес для медицинских задач, является чистый гидроксипатит (ГАП). Его спекание традиционными методами обеспечивается при температуре 800 °С, но для получения биокерамических композитов на его основе, в частности, в составе биоинертных оксидов ZrO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 и силикатов SiO_2 и $CaSiO_3$, требуется более высокая температура. Очевидной проблемой является термодеструкция ГАП при температурах выше 1000–1100 °С. Также, при повышенных температурах спекания происходит разрушение пористой структуры биокерамики, которая аналогично химическому составу отвечает за эффективность биосовместимых свойств изделия. В этой связи высокоскоростной разогрев в условиях ИПС представляет перспективу для получения бездефектных пористых биокерамических каркасов требуемого состава.

Первые пилотные исследования показывают, что спекание ГАП в условиях ИПС может быть достигнуто при различных температурах от 850 до 1100 °С (скорость нагрева 50-100 °С/мин, время выдержки 5 мин) при механической нагрузке 30 МПа [221]. При спекании образцов при температурах 900 или 950 °С фазовых переходов не наблюдалось. Однако при спекании при 1000 и 1100 °С ГАП начал разлагаться и наблюдалось образование β -трикальцийфосфата (β -ТКФ). Плотность быстро возрастала с температурой спекания до 950 °С (рис. 32а). После спекания при 950 °С в течение 5 мин относительная плотность оказалась близка к теоретической - 99,6 %. Установлено, что средний размер

зерна и площадь зерен увеличиваются с температурой (рис. 32б). Прочность на сдвиг, микротвердость и модуль Юнга также увеличиваются при спекании до 950 °С (рис. 32б).

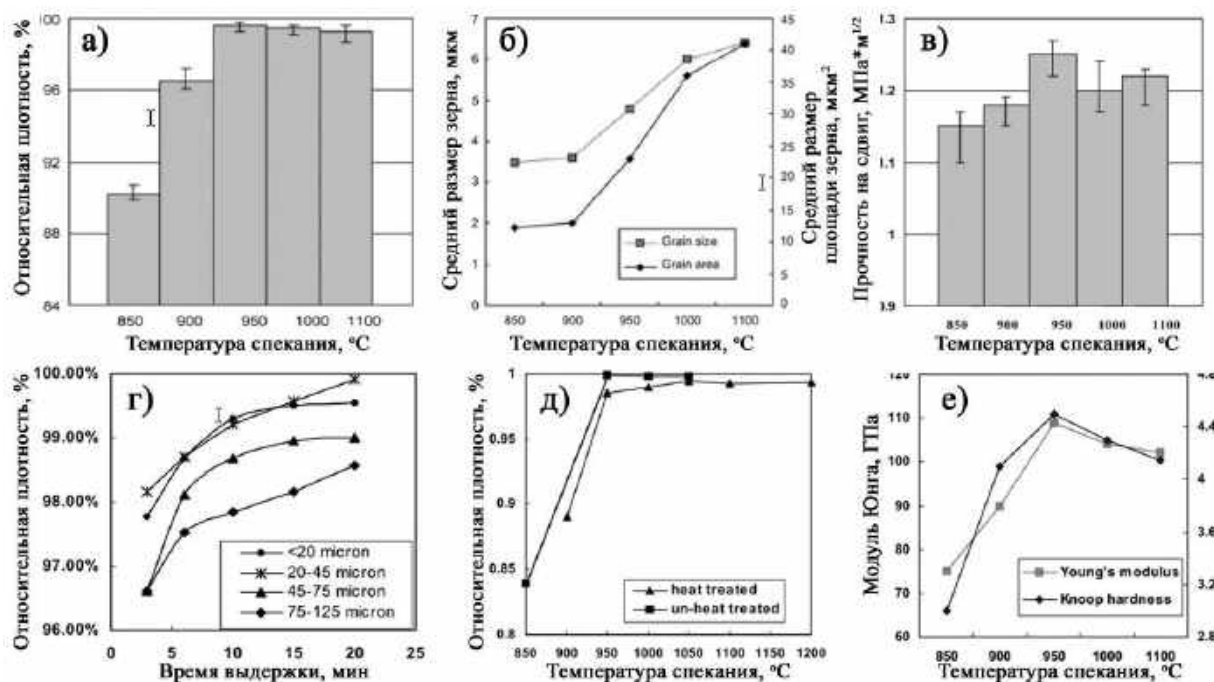


Рисунок 32 - Зависимости: (а, б, в)- относительной плотности, среднего размера зерна, прочности на сдвиг от температуры ИПС [221]; (г)- относительной плотности от времени выдержки в условиях ИПС; (д, е)- относительной плотности и модуля Юнга от температуры ИПС для образцов биокерамики ГАП [222]

Также сообщалось [222], что высушенные распылением порошки ГАП эффективно спекаются в керамику с плотностью близкой к теоретической (99,9 %) в условиях ИПС при температуре не более 950 °С в течение 20 мин. Было обнаружено, что размер частиц исходного порошка играет важную роль. Чем меньше размер частиц, тем выше относительная плотность керамики, в том числе при увеличении времени выдержки при спекании (рис. 32г). Установлено, что спекаемость порошков без термообработки выше, чем у порошков после термообработки (рис. 32д). Сохранение мелкого размера зерен при оптимальном температурном режиме, отчетливо влияющем на механические характеристики, указывает на высокий потенциал процесса ИПС (рис. 32е).

Аналогично выше представленному эксперименту порошки ГАП, приготовленные методом распылительной сушки, спекали методом ИПС при различных температурах 700-1200 °С (скорость нагрева 100 °С/мин) в течение 5 мин под давлением 30 МПа [223]. В указанном исследовании образцы сравнения ГАП были приготовлены также методом ГП. По результатам сравнительного анализа было показано, что образцы керамики максимальной плотности были получены ИПС при 700 °С, тогда как в случае ГП полное

уплотнение (>99 %) достигалось только при 1200 °С. Равноосная и очень мелкая структура (размер зерен 500 нм) была получена методом ИПС по сравнению с ГП. При повышении температуры ИПС наблюдалось укрупнение зерен, но незначительное по сравнению с образцами полученными ГП. При этом оценка биологической активности ГАП керамики показала, что большой костеподобный слой апатита формировался для образцов полученных ИПС через 2 дня пребывания в искусственной плазме крови человека. Для образцов керамики, изготовленных ГП осаждения и роста костеподобных кристаллов не наблюдалось.

Комбинацией методов ИПС и реакционного ИПС были получены композиты ZrO_2 -ГАП с улучшенными механическими свойствами [224]. Порошки спекали при температуре 1050-1100 °С при различном давлении от 4,5 до 17,3 МПа в течение 5 мин. Фазовый состав биокерамических композитов был представлен ГАП в качестве основной фазы и трикальций фосфата (ТКФ), а также кубического, тетрагонального, моноклинного ZrO_2 и $CaZrO_3$, который существенно не менялся в зависимости от температуры ИПС. Было обнаружено, что уплотнение увеличивается с увеличением давления прессования. В частности, пористость составляла <3 % при спекании при 17,3 МПа, тогда как при 4,5 МПа она составляла около 42 %. Кроме того, вязкость разрушения увеличивалась с повышением пористости образцов. Сообщалось, что композиты ZrO_2 -(40–60 об.%)ГАП спекались методом ИПС при 1100 °С без заметного разложения фазы ГАП, что подтверждает эффективность ИПС для повышения стабильности ГАП, поскольку кратковременность процесса спекания снижает потерю структурной воды из ГАП [225].

Композиты ГАП-(40 мас.%)YSZ были изготовлены методом ИПС из субмикрометровых порошков [226] при температуре 900-1250 °С в течение 5 мин. Фазовых изменений для биокерамики при температуре <1150 °С не наблюдалось. Однако при спекании при 1200 °С ГАП начал разлагаться на ТКФ. При этом ZrO_2 оставался в тетрагональной модификации даже при достижении 1250 °С. Плотность полученных образцов увеличивалась с увеличением температуры спекания от 1050 до 1200 °С, достигая максимума около 93 % от теоретической. При 1250 °С она несколько уменьшилась за счет разложения ГАП. При исследовании микроструктуры продукта было обнаружено, что ZrO_2 однородно распределен на границе зерен с ГАП. После спекания при 1200 °С зерна ГАП выросли до 1 мкм. В результате механические свойства увеличивались с повышением температуры и оказались значительно выше, чем у чистого ГАП.

Известен пример [227] изучения нанокомпозитов TiO_2 -ГАП, полученных ИПС, в части фазового состава, микроструктуры, механических свойств и исследований *in vitro*.

Результаты показали, что ГАП в составе композита в условиях ИПС начинает разлагаться при температуре выше 900 °С на β -ТКФ за счет включения TiO_2 . Далее ГАП реагирует с TiO_2 с образованием CaTiO_3 и в последующем фаза β -ТКФ превращается в фазу α -ТКФ, а TiO_2 структуры анатаза переходит в рутил (рис. 33а). При этом было продемонстрировано, что добавление TiO_2 оказывает положительное влияние на улучшение твердости и модуля Юнга TiO_2 -ГАП композита при температуре спекания до 1100 °С (рис. 33б). Выше данной температуры значения снижаются, что обусловлено резким изменением фазового состава биокерамики. Биоактивность композита подтверждена испытаниями, где в условиях его контакта с искусственной плазмой крови наблюдали формирование обильного слоя апатита (костеоподобного материала) с составом и структурой аналогичной минеральной фазе натуральной кости (рис. 33в).

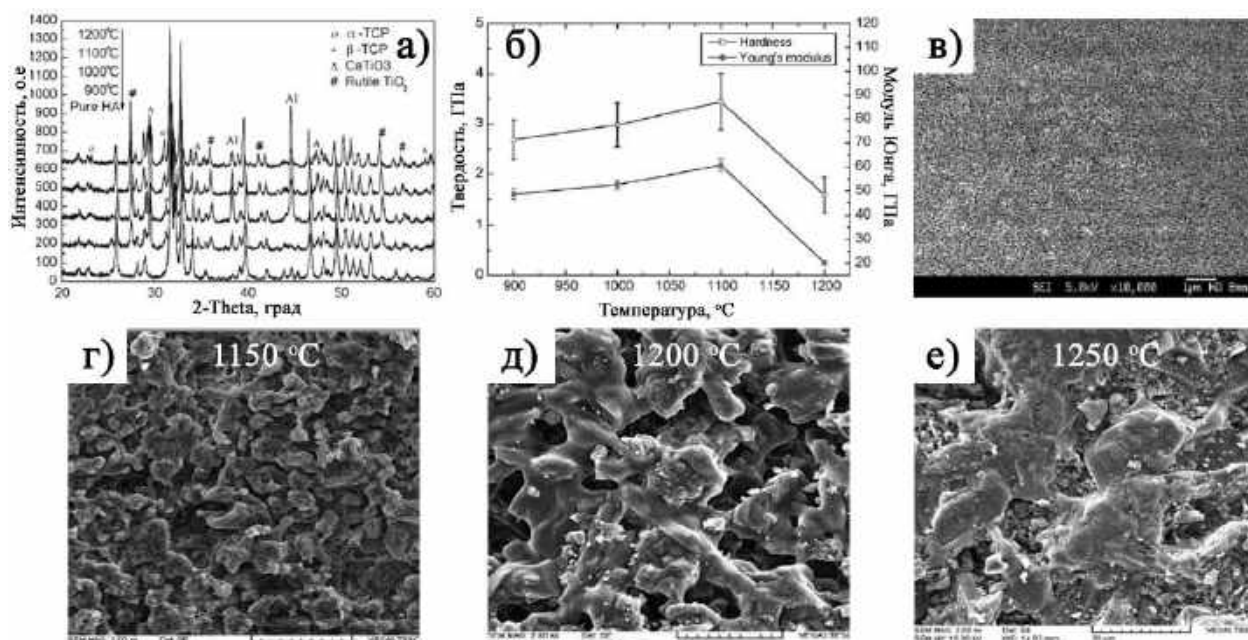


Рисунок 33 - Дифрактограммы (а), зависимость механической прочности и модуля Юнга от температуры (б) и РЭМ изображение морфологии поверхности с образованным слоем апатита (в) образцов TiO_2 -ГАП биокерамики, полученной ИПС [227]; (г-е)- морфология поверхности биокерамического композита TiO_2 -ГАП с добавкой CaSiO_3 , полученного при различных температурах ИПС [228]

Также, значительный эффект на спекание и биосовместимость композита TiO_2 -ГАП оказывает добавка волластонита CaSiO_3 , как показано в работе [228]. Повышение температуры спекания в пределах 1150–1250 °С позволяет достигать относительной плотности 98 %, в том числе, повышая твердость и прочность на сжатие до 67 и 225 МПа соответственно. Исследование микроструктуры образцов показало, что поверх волластонитовых композитов сформировались пористая и шероховатая поверхность, а

добавки были распределены равномерно. Рост частиц происходил при повышении температуры ИПС (рис. 33г-е). Новообразованные частицы представляли собой ультраразмерные зерна кристаллической структуры размером 32 нм, которые были сформированы при температуре спекания 1250 °С.

За последние годы в широком цикле исследований была обоснована очевидная перспектива применения ИПС для синтеза остеопластической биокерамики на основе волластонита (CaSiO_3) [185, 229] и его композитной формы в составе с ГАП [230, 231] и др. Было показано, что режимы ИПС в пределах 700-900 °С и давлении прессования до 24,5 МПа обеспечивают получение высокопористых каркасов с моно- и бимодальным распределением пор в объеме биокерамики на основе CaSiO_3 (рис. 34а-в), крайне необходимых для направленного остеосинтеза и пролиферации клеток, отвечающих за рост костной ткани. Фазовый состав синтезируемого биокомпозита CaSiO_3 -(20 мас.%)ГАП в пределах 700-900 °С в условиях ИПС стабилен и не сопровождается деструкцией ГАП [232]. Повышение температуры ИПС способствует увеличению относительной механической прочности ($\sigma_{\text{сж}}=201,1\text{--}393,2$ МПа) и удельной плотности ($\rho_{\text{уд}}=2,75\text{--}2,86$ г/см³) биокомпозита, при этом сохраняется пористая структура биокерамического каркаса ($S_{\text{уд}}=12,17\text{--}8,56$ м²/г) (рис. 34г-е).

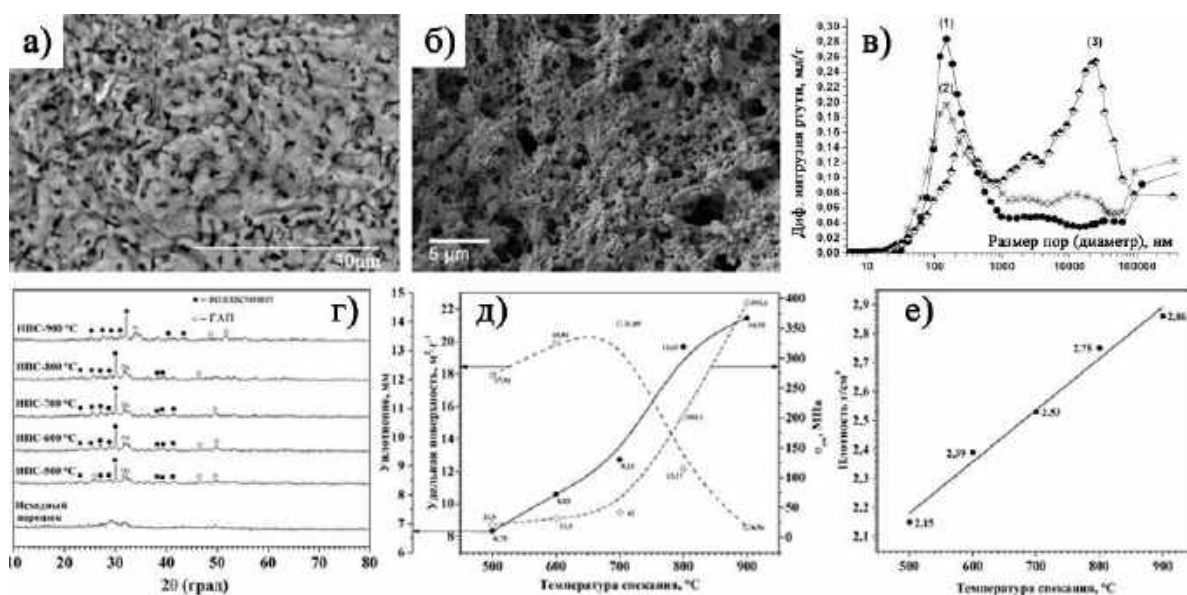


Рисунок 34 - РЭМ изображения (а, б) и ртутная порометрия (в); (г, д, е)- фазовый состав и зависимости физико-механических характеристик (удельная поверхность, прочность при сжатии, плотность) от температуры ИПС для образцов биокерамического композита CaSiO_3 -(20 мас.%)ГАП [232–234]

Описанные образцы биокерамики и исходное прекерамическое сырье для спекания, комплексно изучены с точки зрения оценки биосовместимых свойств на моделях “*in vitro*”

и “*in vivo*”. В частности, по результатам общего и клинического анализа крови на подопытных мышах линии ICR (CD-1) для образцов CaSiO_3 биокерамики, полученных при 900 °С в условиях ИПС доказано отсутствие токсичности на организм [235]. На клеточных моделях установлено отсутствие цитотоксичности, обусловленное низким проявлением некроза нейтрофилов и макрофагов в присутствии образцов биоконпозитов CaSiO_3 и CaSiO_3 -(20 мас.%)ГАП [236]. Также, для последнего выявлена способность к остеointеграции в костную ткань в области дефекта челюсти (лунка удаленного зуба) у подопытного животного (кроль) [237].

Из анализа литературы видно, что биомедицинские технологии находятся в постоянном активном поиске оптимальных по составу, структуре, механическим и биологическим характеристикам биоматериалов, включая биокерамику. Это связано с тем, что природные биологически активные системы не имеют достаточного оптимального набора характеристик. В большинстве случаев не обеспечивается идеальная биосовместимость и часто наблюдается развитие инфекционных заболеваний от донора к потребителю материала. Синтетические системы способны решить данную проблему, но выбор метода их синтеза, который позволит контролировать набор свойств, является весьма сложной задачей и требует детального научного обоснования. В частности, это касается и рассмотренного выше метода ИПС, использование которого обеспечивает возможность контроля химического состава биокерамики с достижением требуемой химической чистоты, варьирования микроструктурой с последующим положительным влиянием на биоактивность, биорезорбцию и биосовместимость материалов. При этом, на текущий момент, исследован ограниченный перечень биокерамик, получаемых ИПС, особенно очевиден недостаток в научных сведениях о структурно-фазовом формировании биоконпозитных керамических систем, включающих термомеханически чувствительные биоактивные компоненты. Недостаточно данных о возможностях использования порообразователей в условиях ИПС для формирования развитых структурированных неорганических каркасов биосовместимого состава для остеосинтеза. Практически полностью отсутствуют литературные данные по оценке биосовместимых свойств биокерамических изделий, получаемых ИПС, в частности для направленного остеосинтеза в условиях *in vivo* регенерации костной ткани, включая динамику регенеративного процесса или их контакта с мягкими тканями, с учетом гематологических показателей организма. В этой связи исследование процессов консолидации биоматериалов в условиях ИПС для создания универсальных, доступных и экологически чистых биоматериалов является весьма актуальной и непроработанной в достаточной степени научной задачей, критически важной для современной персонализированной медицины.

1.3 Физико-химические, технические и технологические аспекты изготовления керамик и изделий с применением ИПС

Современные исследования в области технологии ИПС, в том числе описанные выше, демонстрируют уникальность механизмов, позволяющих формировать и направленно влиять на физико-химические, механические характеристики и соответственно функциональные свойства керамических и композитных материалов. При этом изготовление материалов и изделий с заданным набором функционала и качества для конкретного практического применения связано с важными физико-химическими, техническими и технологическими аспектами. В частности, с физико-химической точки зрения, ИПС инициирует целый ряд сложных термомеханических и электрохимических процессов, обеспечивающих быстрое и эффективное уплотнение заготовок. На техническом уровне для реализации указанных процессов требуется специализированное оборудование, которое включает системы контроля температуры, давления, характеристик тока и др. В технологическом аспекте, помимо указанного, ИПС предъявляет специфические требования к исходному сырью, специальной пресс-оснастке, стадиям процесса, геометрии и формы получаемых материалов и изделий, их постобработки и др. Взаимосвязь всех важных аспектов применительно к получению конкретного материала и изделия определяет его качество и эффективность процесса производства. В этой связи комплексное понимание указанных аспектов критически важно при применении новых модификаций процесса ИПС в виде гибридных систем, сочетающих в себе подходы различных технологий и методов, также при изготовлении сложнопрофильных материалов и изделий, при промышленном масштабировании ИПС для производства продукции. В этом направлении развития ИПС за последние годы был достигнут ряд значимых результатов, которые рассмотрены далее.

1.3.1 Влияние модификаций процесса ИПС на характеристики керамик и изделий

1.3.1.1 ИПС высокого давления

Основная причина применения давления прессования во время любого вида спекания заключается в улучшении уплотнения. Давление обеспечивает перегруппировку частиц и сближает их для лучшего контакта, способствуя переносу массы при низких температурах на ранних стадиях спекания. Внешнее давление увеличивает химический потенциал на поверхностях контакта частиц (шейка или граница зерна) [58] и дополняет естественное напряжение спекания, вызванное снижением поверхностной энергии [238]. В

результате даже умеренное давление до 150-200 МПа может значительно улучшить относительную плотность спеченных материалов [239, 240].

До недавнего времени максимальное давление в традиционных экспериментах по применению ИПС было ограничено мощностью силы нагрузки в пределах 50–2000 кН и механической прочностью пресс-формы ~140 МПа (для стандартной графитовой пресс-оснастки). Модификации конструкции пресс-формы позволили достичь гораздо более высокого давления [241, 242], что широко описано в актуальных обзорах [145, 243]. Так, например, в работе [241] разработали пресс-форму двойного действия, состоящую из внешней графитовой матрицы и внутренней матрицы из карбида кремния (рис. 35а). С помощью этой пресс-формы удалось достигнуть давления на образец с радиусом 5 мм до 1000 МПа при нагрузке 100 кН на оборудовании ИПС. Пресс-форма изготовленная на основе SiC (рис. 35б) и описанная в [244] обеспечила достижение давления 350-400 МПа, а ее модификация с дополнительными проставками из аналогичного SiC (рис. 35в, г) позволила повысить давление до 600 МПа [245]. Альтернативным решением выступает пресс-оснастка на основе карбида вольфрама (500 МПа) [246], сплав титан-цирконий-молибден (395 МПа) [247], конструкция из двустенной графитовой оснастки (200 МПа) [248] и оснастки усиленной конструкционной прочностью для процесса сверхвысокого (6 ГПа) давления ИПС (“HP-SPS- Belt”) [249] (рис. 35д-з).

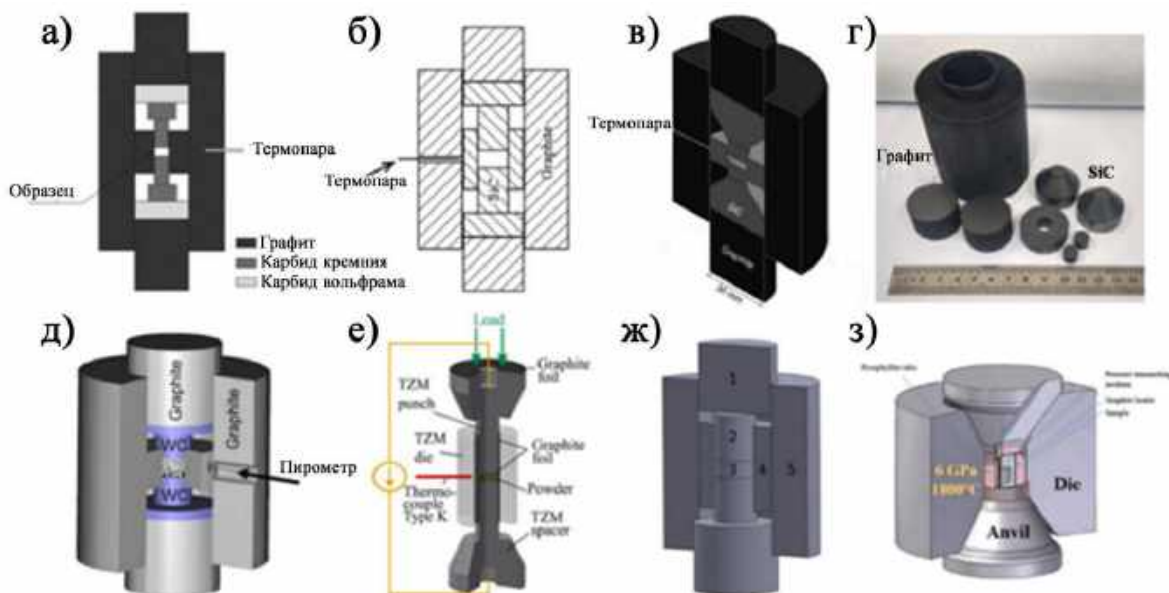


Рисунок 35 - Схематичные изображения систем пресс-оснастки для реализации процесса ИПС высокого давления («high pressure SPS» HP-SPS): (а)- гибридная пресс-оснастка (пуансоны и прокладка из SiC + прокладка WC) [241]; (б)- пресс-оснастка из SiC [244]; (в)- SiC с коническими проставками [245]; (г)- пресс-оснастка из SiC; (д)- пуансоны и прокладки из WC с графитовой матрицей [246]; (е)- сплав титан-цирконий-молибден [247]; (ж)- двустенный графит [248]; (з)- оснастки для сверхвысокого давления [249]

Для всех случаев видоизмененных (гибридных) конструкций пресс-форм очевидна проблема со сложностью измерения температуры внутри ее объема. Распределение и контроль температуры, как известно, является сложной проблемой и зависит от различных факторов, таких как оборудование ИПС, конфигурация пресс-оснастки, параметры спекания, спекаемый материал, типы термопар и пирометров [6, 250].

Кроме видоизменения конструкций пресс-оснастки для достижения повышенного давления прессования активно разрабатываются установки ИПС спекания при сверхвысоком давлении (HP-SPS), которые рассмотрены в недавнем обзоре [19]. В частности, установка сверхвысокого давления HP-SPS-Belt представляет собой конструкцию с объединением ИПС и устройство ленточного типа с импульсным источником питания (рис. 36) [249]. Нижняя половина камеры высокого давления была частично установлена на нижнюю подвижную наковальню. Другая половина камеры высокого давления (верхняя прокладка, состоящая из частей E и F (рис. 36), устанавливалась внутрь пресс-формы после того, как нижняя половина камеры высокого давления перемещалась вверх и вставлялась в пресс-форму. Таким образом, непрерывная нагрузка создавала высокое давление на спекаемые изделия. Это устройство способно создавать давление до 6 ГПа в диапазоне температур от комнатной до 1800 °С при нагрузке гидравлической системы 10 МН и при длительности до нескольких часов [249].

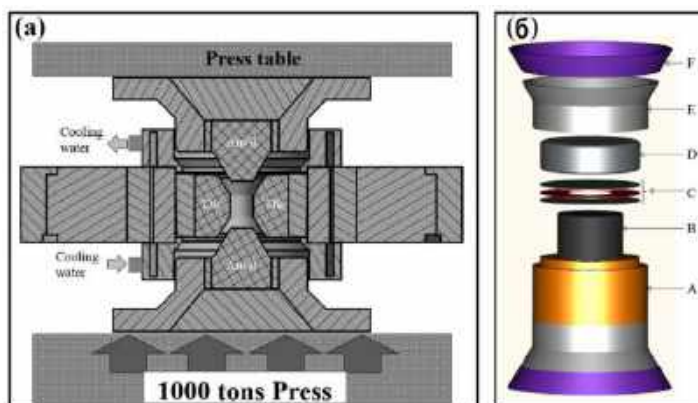


Рисунок 36 - Сборка устройства, включающая наковальню и пресс-конструкцию для HP-SPS-Belt [249]: (а) сборка ячейки прессования ленточного типа (б): А– трубка из обожженного пиррофиллита, В– графитовый нагреватель, С– диски из Мо, покрытые слюдяными кольцами, D- стальная крышка, заполненная гранулами обожженного пиррофиллита, E– прокладка из сырого пиррофиллита, F– полимерная прокладка

Юнг и др. из IAMT (Краков, Польша) разработали установку HP-SPS-Bridgman [242]. Оборудование сконструировано из высокотоннажного гидравлического пресса, оснащенного наковальной Бриджмена, и генератора постоянного импульсного тока с

системой компьютерного управления (рис. 37). Исходные порошки должны быть предварительно спрессованы в таблетки, установлены на графитовые диски и керамические прокладки, а затем помещены в установку. Данная установка позволяет проводить спекание при давлении до 8 ГПа с продолжительностью 2 мин.

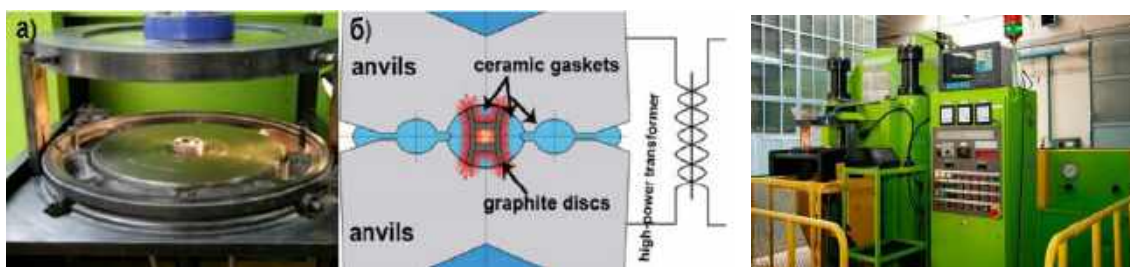


Рисунок 37 - ИПС сверхвысокого давления HP-SPS-Бриджмена: (а)- общий вид демонстрирующий поднятую наковальню и спекаемый образец, помещенный в центр; (б)- схема уплотнения и спекания; (в)- общий вид установки Института передовых промышленных технологий (г. Краков, Польша) [242]

Очевидный положительный эффект от применения HP-SPS уже широко изучен в ряде работ, основные результаты которых отражены в недавнем обзоре [145]. В качестве эталонного примера, по которому оценивается эффективность методов спекания или влияние параметров спекания, следует рассматривать оксид алюминия (Al_2O_3). Как отражено в обзоре [145], увеличение давления, приложенного во время спекания в условиях ИПС, даже в диапазоне от низких до средних величин давления, значительно улучшает плотность при различных температурах спекания, как показано для Al_2O_3 (рис. 38а, б) [239, 251] и для ZrO_2 , стабилизированного иттрием (YSZ) (рис. 38в) [58]. В условиях ИПС Al_2O_3 относительно легко спекается с достижением теоретической плотности даже при относительно низких температурах при давлении ≥ 100 МПа. Однако высокие или сверхвысокие давления позволяют снизить температуры спекания и существенно улучшить механические и оптические свойства Al_2O_3 [252].

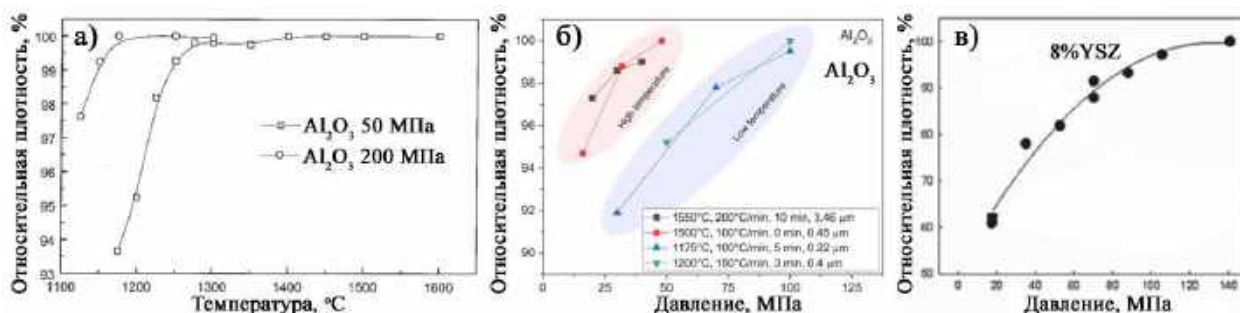


Рисунок 38 - Влияние давления на относительную плотность керамики, полученной в условиях ИПС: (а)- Al_2O_3 [239]; (б)- Al_2O_3 [253]; (в)- ZrO_2 , стабилизированный иттрием (8 % YSZ) [58]

В обзорной работе [6] показано, что одноосное давление, прикладываемое при ИПС, является одним из основных преимуществ данного метода спекания. В ходе данного процесса возникает усиленная диффузия под напряжением, скольжение по границам зерен, степенная ползучесть и пластическая деформация [176]. При сверхвысоком давлении управляющим механизмом уплотнения будет пластическая текучесть, при умеренном и высоком давлении - скольжение по границам зерен и диффузия по границам зерен, а при низком давлении - решеточная диффузия [254]. Обнаружено, что для уплотнения TaC (керамики, которая относительно трудно спекается) режим высокого давления 100–1000 МПа был наиболее эффективным режимом для достижения высокой относительной плотности, также влияющим на относительно незначительный рост зерна (рис. 39а). Очевидно, что механизмы уплотнения зависят не только от параметров спекания, таких как приложенное давление, но также в значительной степени и от внутренних свойств материала, таких как предел пластической текучести или внешних характеристик, например, размера частиц порошка [255]. В работе [256] продемонстрировано спекание WC без связующего с помощью HP-SPS. Применение давления величиной 300 МПа позволило получить керамику WC без связующего с плотностью близкой к теоретической и высокой твердости при температуре 1400 °С, что на 300–400 °С ниже, чем требуется при использовании стандартных методов спекания или даже классического ИПС (рис. 39б). Другие примеры керамики с высокими температурами спекания, полученной с помощью HP-SPS, включают B₄C с высокой плотностью и прочностью (относительная плотность <95,6 %, твердость 27,6±1,8 ГПа, трещиностойкость 6,6±0,7 МПа·м^{1/2}, прочность при сжатии 1420 МПа) [257], текстурированный ZrB₂ (относительная плотность <98 %; твердость 20,53 ГПа и трещиностойкость 2,70 МПа·м^{1/2}) [258] и ZrC (относительная плотность ~99,8 %, твердость 17,9±0,6 ГПа) [259]. HP-SPS также эффективен для снижения температуры спекания с увеличением плотности металлов и сплавов (рис. 39в) [260, 261].

В [265] показали, что применение высокого давления увеличивает скорость уплотнения Ti6Al4V в основном на промежуточной стадии спекания (относительная плотность ~60-90 %), а доминирующим механизмом уплотнения является пластическая деформация (рис. 39г). Плотность сплава Ti6Al4V, полученного при приложенном давлении 555 МПа и температуре 600 °С (скорость нагрева 100 С/мин) составила почти 90 % и, далее, достигла почти максимально возможной плотности после короткого (10 мин) времени выдержки при 650 °С (рис. 39д). В то время как спекание при 600 °С и обычном давлении 60 МПа плотность достигает примерно 60 %, а ее увеличение возможно только при существенном увеличении температуры до 950 °С и более (рис. 39д). Такое поведение

объясняется пластичностью, поскольку было выявлено механическое двойникование: полосы скольжения и дислокационные сети (рис. 39е).

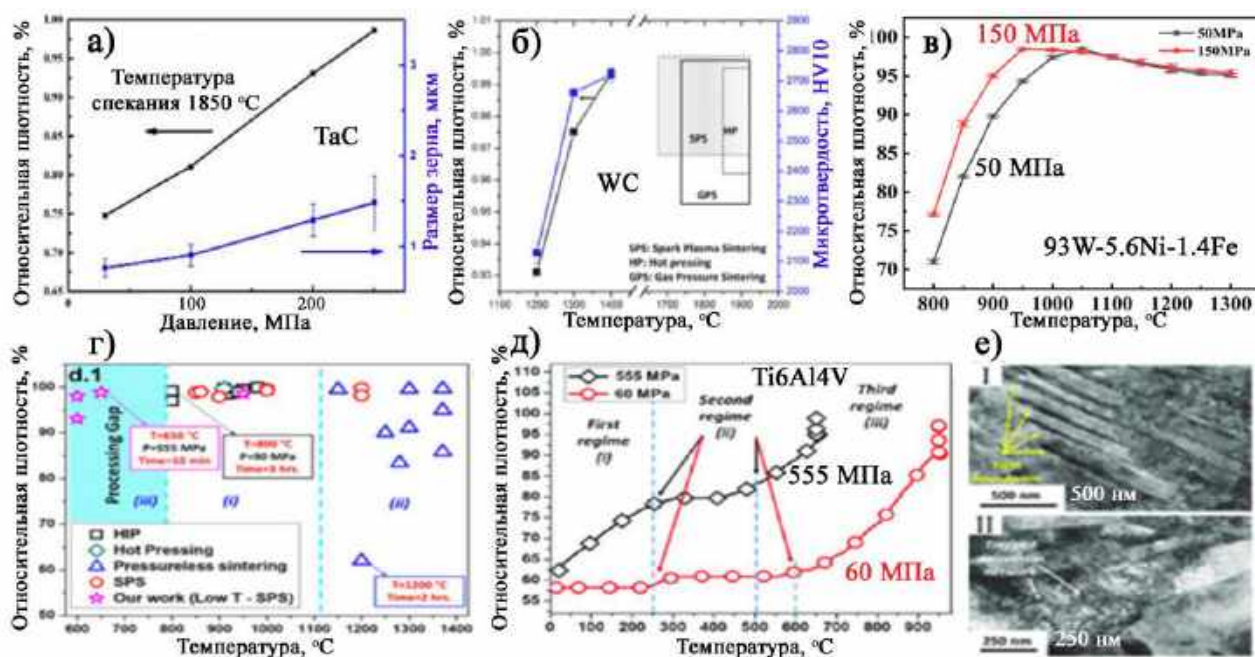


Рисунок 39 - Влияние высокого давления на уплотнение различных материалов в условиях HP-SPS: (а)- TaC [262]; (б)- WC (при 300 МПа) [263]; (в)- 93W-5.6Ni-1.4Fe [264]; (г)- сравнительная диаграмма методов спекания Ti6Al4V без давления и с его использованием; (д)- кривые уплотнения, сравнивающие механизмы спекания Ti6Al4V при низком давлении и высокой температуре и при высоком давлении и низкой температуре [264]; (е)- границы механического двойникования, вызванные высокими давлениями спекания [264, 265]

Анализируя вышеописанное следует отметить, что одним из основных преимуществ HP-SPS является возможность получения спеченных материалов с более высокой плотностью, меньшим размером зерна и улучшенными физическими и механическими свойствами. Трудно установить универсальное правило для всех материалов, но, как правило, увеличение приложенного давления при ИПС позволяет снизить температуру спекания не менее чем на 10–20 %.

Снижение требуемых для спекания температур дает возможность управлять фазовыми превращениями и термической стабильностью при получении материалов чувствительных к воздействию температур. Примеры различных термочувствительных фаз и материалов, уплотненных путем HPSPS при относительно низкой температуре, обобщены в обзоре [145]. В литературе указано, что положительный эффект снижения температуры ИПС в условиях высоких давлений прессования достигнут для системы Si_3N_4 с сохранением термодинамической стабильности фазы $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ по сравнению с $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ при

относительно низкой температуре 1350 °C в условиях давления от 150 до 650 МПа (относительная плотность увеличена с 80 до 99,8 %) [146]. Сохранение фазы анатаза при спекании TiO_2 [266], предотвращение разложения Ti_3SiC_2 в TiC [267] или получение объемного метастабильного SnO вместо стабильного SnO_2 [72], также было детально исследовано. Было изучено спекание объемного однофазного орторомбического Ca_2Si [30] и ромбоэдрического Cr_2S_3 [28], что позволило впервые оценить их объемные электрические и термоэлектрические свойства. Кубический $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Si}_2$ с содержанием Ba выше предела растворимости в твердом состоянии был синтезирован в условиях HP-SPS [268]. Замена Ba^{2+} снизила теплопроводность и увеличила коэффициент Зеебека. Таким образом, подход HP-SPS позволяет изготавливать новые материалы и анализировать соответствующие свойства для конкретных приложений, в частности для термоэлектрического преобразования энергии. Другой интересный пример кристаллизации и фазового контроля с помощью HP-SPS был описан в [269] для биосовместимого 45S5 Bioglass®. Авторы продемонстрировали консолидацию материала при низкой температуре спекания (≤ 550 °C) получив аморфную фазу. Более того, они обнаружили, что HP-SPS при более высокой температуре (600 °C) может использоваться для контроля частично образующихся кристаллических фаз, то есть регулирование образования фазы $\text{Na}_2\text{CaSi}_2\text{O}_6$, а не $\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{Si}_3\text{O}_9$. В результате получается биоактивная стеклокерамика с улучшенной вязкостью разрушения. В работе [270] показано, что высокое давление сохранило исходный состав квазикристаллического армирования $\text{Al}_{70}\text{Cr}_{20}\text{Fe}_{10}$ в матрице Ti, предотвратив реакцию с металлической матрицей. В исследовании [271] продемонстрировано уплотнение высокопроизводительного термопластичного полимера (поли(эфир-эфир-кетон)) и показано, что высокое давление сохранило кристалличность, увеличило кажущуюся T_g и способствовало высокой когезии между частицами полимера. Еще более оригинальный подход представлен в [272], который называют HP-SPS «Cool-SPS», представляющий перспективу для спекания термически хрупких мультиферроических и магнитоэлектрических керамик, которые требуют особенно низких температур спекания ≥ 400 °C: $\text{BiMnO}_{3+\delta}$, MnSO_4 , $\text{NH}_4\text{FeP}_2\text{O}_7$ и карбонаты меди $\text{K}_2\text{Cu}(\text{CO}_3)_2$ и $\text{Na}_2\text{Cu}(\text{CO}_3)_2$ [273–276]. HP-SPS также можно использовать для получения молекулярной керамики, такой как $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{NH}_3$ [277].

В итоге установлено, что уплотнение с помощью HP-SPS преодолевает ряд проблем при обработки термически чувствительных материалов, включая металлы, керамику, полимеры, молекулярные материалы и композиты. В этом случае режим обработки HP-SPS имеет явное преимущество перед традиционными методами спекания.

1.3.1.2 ИПС без давления

ИПС без давления (англ.: «pressureless SPS» (PSPS) или «free pressureless SPS» (FPSPS)), является относительно новой модификацией технологии ИПС и систематизированные обзорные работы в литературе отсутствуют. С описанием принципа метода можно ознакомиться только в индивидуальных исследованиях, на примере работы [278], включая подходы в получении пористых керамик [279] и других материалов, которые будут представлены далее. До настоящего времени известны установки PSPS для лабораторных экспериментов и промышленного производства:

(1) PSPS с использованием модифицированной пресс-оснастки в виде Т-образных плунжеров вместо обычных цилиндрических [280–283]. В ходе процесса спекания при приложении давления прессования между поверхностями Т-образных плунжеров создается рабочее пространство без внешней нагрузки (рис. 40а) [281]. Либо эта конструкция включает обычную графитовую пресс-форму без плунжеров в виде тигля с графитовыми проставками, выполняющих роль верхней и нижней крышек, как показано на схеме (рис. 40б, в) [284]. В результате устройства PSPS значительно упрощаются и в них могут обрабатываться образцы с различной исходной морфологией, включая порошок, жидкость и предварительно сформированные формы различной геометрии. Примеры микроструктуры полученных образцов керамик на основе ГАП и CrB_2 представлены развитой системой открытых субмикронных пор (рис. 40г, д). При этом было показано, что применение многоступенчатой обработки PSPS, включающих чередование высоких ($2000\text{ }^{\circ}\text{C}$) и низких ($1900\text{ }^{\circ}\text{C}$) температурных циклов, позволило достичь еще более высокой плотности (93 % от теоретической) для CrB_2 [284]. Однако это сопровождалось значительным укрупнением зерен, что привело к образованию захваченных пор субмикронного масштаба внутри зерен CrB_2 и отрицательно сказалось на механических свойствах материала. Данное исследование демонстрирует потенциал PSPS, но также подчеркивает важность оптимизации параметров спекания для баланса уплотнения и микроструктурной эволюции.

Кроме керамик, подобные исследования были проведены для получения пористого сплава Ti-5Al-2.5Fe методом PSPS с использованием Т-образных плунжеров [285]. Порошок Ti-5Al-2.5Fe со сферическими частицами спекали при 750 , 800 и $850\text{ }^{\circ}\text{C}$. Контактное давление поддерживали на уровне 5 МПа на протяжении всего процесса. Компакты, спеченные при 750 , 800 и $850\text{ }^{\circ}\text{C}$ имели пористость $29,1$, $28,7$ и $28,4\text{ }\%$ соответственно. Образцы характеризовались пористым объемом, структурированным сферическими частицами сплава (рис. 41а). Отношение размера перешейков, образующихся между частицами, к диаметру частиц (равное $0,3$) соответствовало

начальному этапу классического спекания. Ямочки на поверхности переломов шеек указывали на усиленную диффузию в этих областях во время ИПС (рис. 41а). Межчастичные контакты оказались достаточно прочными - пористая прессовка, спеченная при 850 °С, имела прочность на сжатие 300 МПа (рис. 41б).

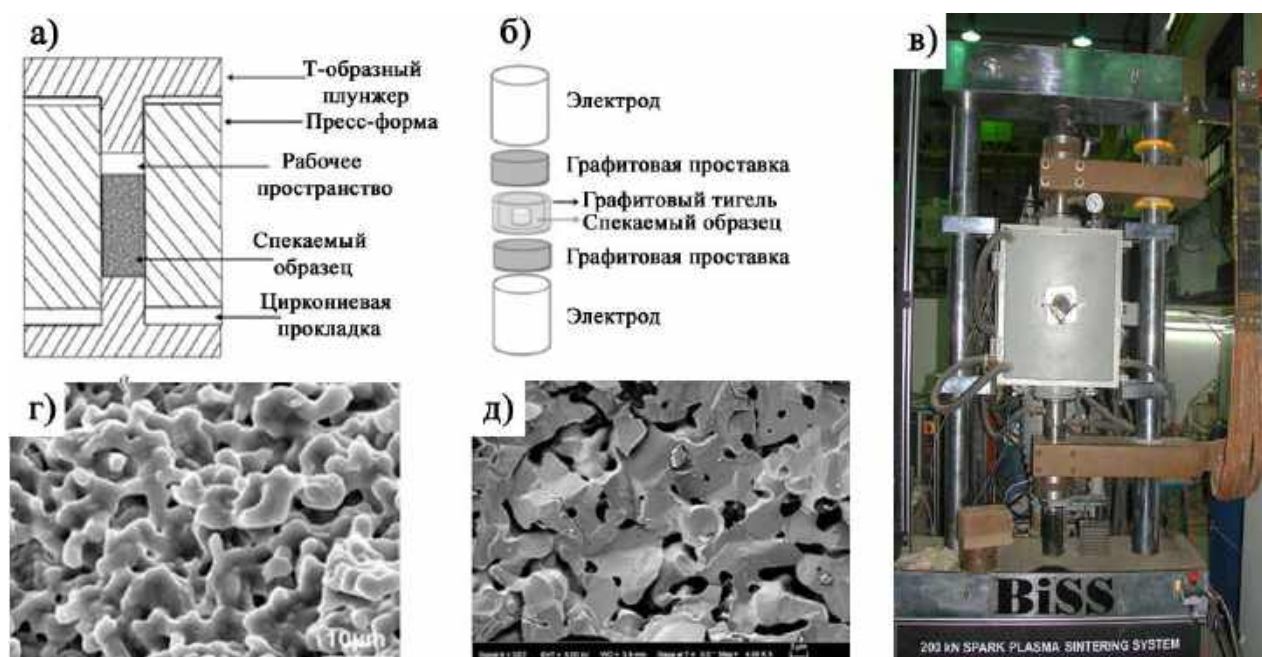


Рисунок 40 - Схема пресс-оснастки для процесса PPS: (а)- Т-образные плунжера [281]; (б, в)- графитовый тигель и установка ИПС [284], а также РЭМ изображения микроструктуры полученных образцов керамики на основе ГАП (г) [281] и CrB₂ (д) [284]

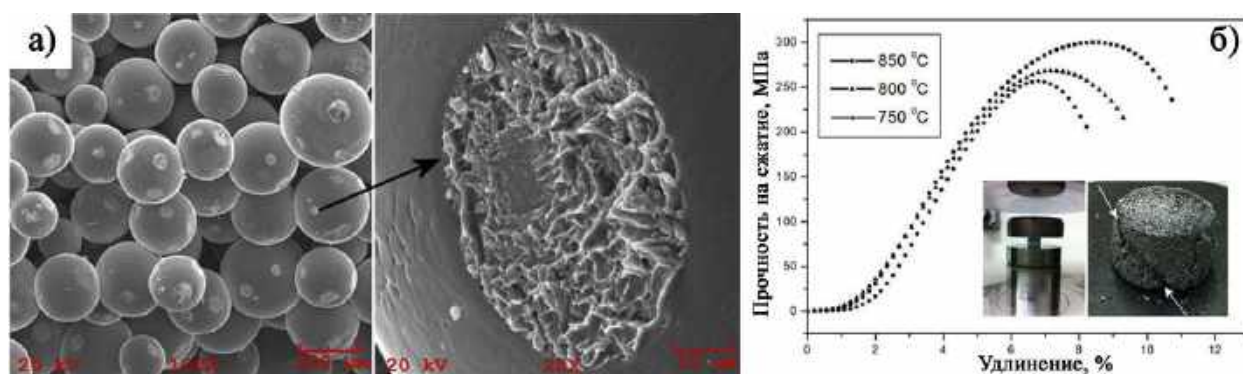


Рисунок 41 - РЭМ изображения (а) и величины прочности при сжатии (б) образцов сплава Ti-5Al-2.5Fe, полученных PPS с использованием Т-образных плунжеров [285]

(2) PPS с дополнительным встроенным графитовым тиглем. Для достижения условий отсутствия давления также предлагается использовать дополнительный графитовый тигель, который помещается внутрь обычной цилиндрической пресс-формы, как показано на рисунке 42а [280, 286]. Высота встроенного элемента должна быть больше, чем высота заготовок, чтобы любое минимальное давление накладывалось на встроенный

элемент, а не на разогреваемый образец. В результате успешно получены образцы биостекла Bioglass 45S5 и проведено сравнительное исследование его физико-механических характеристик с аналогичным стеклом, полученным прямой плавкой при аналогичных температурных режимах. Было показано, что при относительно одинаковой морфологии образцов (рис. 42б) метод PSPS позволяет повысить плотность биостекла с $96,1 \pm 0,3$ до $97,6 \pm 0,3$ %, микротвердость с $326,6 \pm 19,4$ до $480,9 \pm 25,7$ (при HV1), модуль эластичности с $91,4 \pm 3,5$ до $97,4 \pm 3,6$ ГПа и значительно увеличить коэффициент трещиностойкости (рис. 46в).

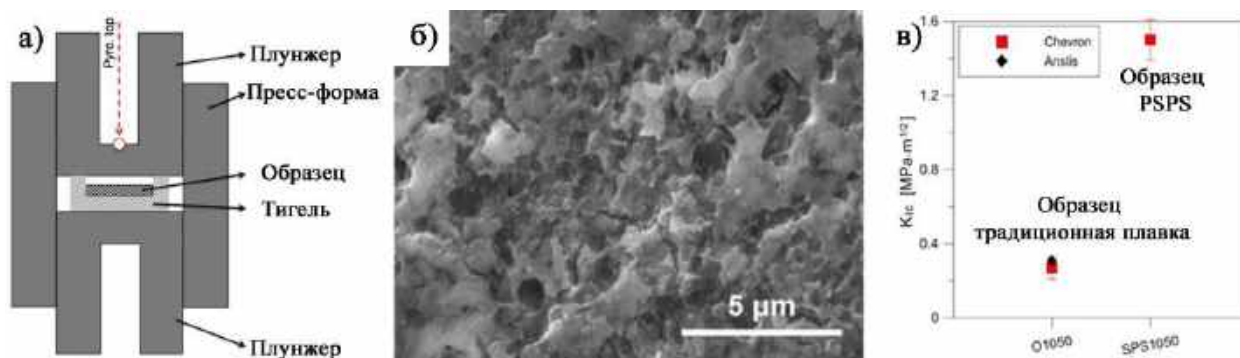


Рисунок 42 - Схема установки PSPS с использованием пресс-оснастки с дополнительными графитовым тиглем (а), РЭМ изображение микроструктуры образца биостекла, полученного PSPS (б) и величины коэффициента трещиностойкости образцов полученных различными методами (PSPS и традиционной плавкой) [286]

1.3.1.3 ИПС высоких токов

С целью достижения более высокой скорости спекания и более высокой температуры были разработаны усовершенствованные установки ИПС с высокой плотностью тока. Схема разрядного контура подобной установке описана в работе [287] и приведена на рисунке 43а. Емкостная система накопления энергии может разряжать импульс тока высокой плотности, высокого напряжения и малой длительности каждого импульса из батареи конденсаторов через порошки под внешним давлением. Емкостной накопитель энергии может быть нагружен максимальным напряжением (10 кВ) с помощью переменного трансформатора. Время длительности каждого импульса и частота импульсов могут составлять до 50 мкс и 20 кГц соответственно. Сила и плотность приложенного электрического тока могут достигать 90 кА и 2800 MA/m^2 . Типичные кривые импульсного тока при спекании (рис. 43б) [288]. Общий вид установки ИПС высокого тока созданной в Ruhr Universität Bochum в Германии представлен ниже (рис. 43в) [289].

Результатами применения метода ИПС высоких токов являются металлические каркасы, имеющие структурированный пористый объем за счет межзеренного

пространства на основе титана (рис. 43г), ниобия и тантала [287]. В работе [289] было показано, что уплотнение нанокристаллического порошка NdFeB в условиях высокой сжимающей нагрузки (110 кН) и умеренные энергии разряда 40-48 кДж приводят к высоким магнитным свойствам и оптимальной микроструктуре с Nd-богатой и Fe-богатой фазами (рис. 43д). Напротив, высокая энергия разряда (72 кДж и более) приводит к перегреву микроструктуры, что сопровождается растворением фазы Nd₂Fe₁₄B и укрупнению зерна, а следовательно, и к ухудшению магнитных свойств. Порошки WC-Co и W-Ni-Fe-Co также консолидировали в твердые сплавы с минимальными нежелательными микроструктурными изменениями (рис. 43е) без роста кристаллитов, с достижением требуемой плотности, которая увеличивалась с ростом плотности электрического разряда до 23,5 кА/мм² и далее снижалась в виду диффузии и испарения кобальтового связующего (рис. 43ж) [290]. Следует отметить, что общее потребление энергии невелико, цикл разогрева очень короткий и составляет миллисекунды и секунды. Кроме того, эффект быстрого электрического разряда может быть интегрирован в процесс горячего прессования, что позволит создать гибридную форму разогрева.

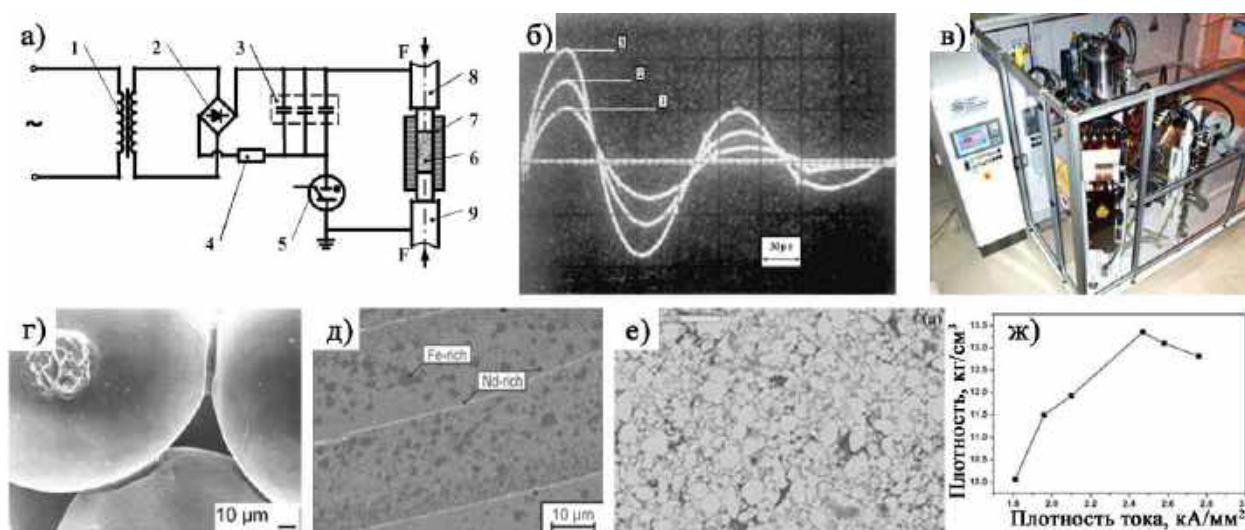


Рисунок 43 - Схема высокотоковой установки ИПС (а) [287] (1– повышающий трансформатор; 2– выпрямитель; 3– емкостной накопитель энергии; 4– ограничительный резистор; 5– разрядник зажигания; 6– порошок; 7– диэлектрическая матрица; 8– верхний электрод; 9– нижний электрод); регистрация дорожек импульсного электрического тока 50, 80 и 110 кА (б) [288]; (в)- общий вид установки [289]; РЭМ изображения микроструктуры образцов сплавов Ti (г) [287], Nd-Fe-B (д) [289], WC-11Co (е), полученных ИПС высоких токов и зависимость плотности образцов сплава WC-11Co от приложенной величины плотности тока (ж) [290]

1.3.1.4 Искровая плазменная экструзия

Искровая плазменная экструзия (англ.: «spark plasma extrusion», SPE), основана на достижении комбинированного воздействия активации спекания электрическим током и горячей деформации с последующей экструзией разогреваемого образца материала [291]. Известна разработка конструкции специальной установки (рис. 44а, б), а также нескольких видов пресс-оснастки на основе инструментальной стали, включая отдельную систему водяного охлаждения, а также на основе графита (рис. 44в, г) для реализации процесса SPE.

Исследования применения SPE в литературе представлены очень ограничено. Первые исследования были продемонстрированы на сплаве WC-Co с получением первого образца (рис. 44д) при трех температурах начала экструзии (250, 350 и 450 °C) и электрическом токе 400, 500 и 700 А с плотностью тока 129, 160 и 225 А см² соответственно, при напряжении менее 5 В [291]. Также, данный подход был успешно апробирован для получения материалов на основе Al, его композита Al-CNT (рис. 44е) [291, 292] и Si₃N₄ с добавками Y₂O₃ и Al₂O₃ (рис. 44ж) [293].

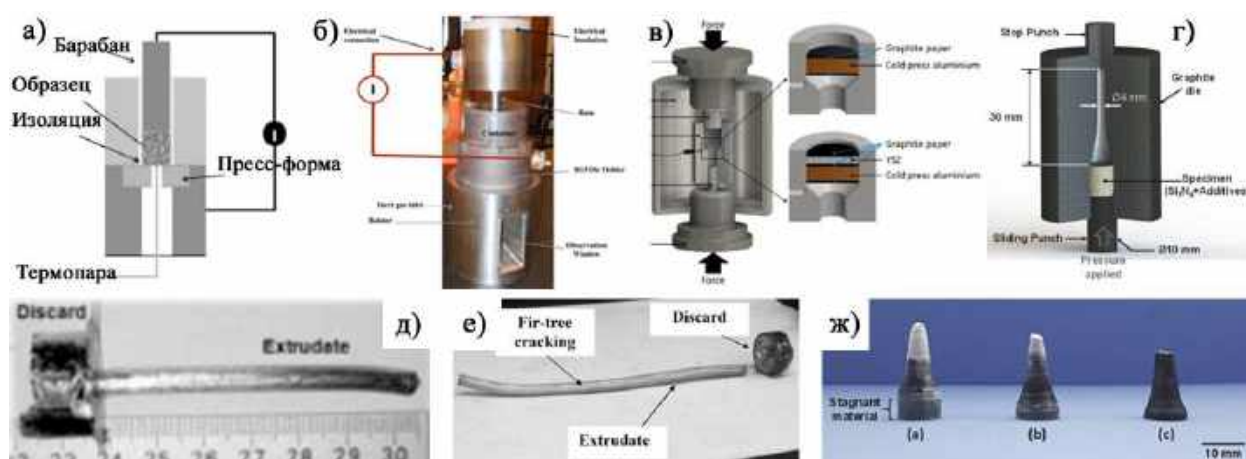


Рисунок 44 - Установка искровой плазменной экструзии: (а)- принципиальная схема; (б)- фотография установки [291, 294]; (в, г)- графитовая пресс-оснастка для различной формы образцов [293, 295] (д)- образец сплава WC-Co [291]; (е)- образец композита Al-CNT [295]; (ж)- образец Si₃N₄ с добавками Y₂O₃ и Al₂O₃ (з) [293]

В отмеченных исследованиях [291–293] описано, что физико-химические и механические характеристики образцов SPE зависят от ряда факторов. Помимо процесса подготовки исходного порошка следует учитывать скорость экструзии (которая может влиять на распределение температуры во время экструзии), температуру экструзии, плотность тока, динамическую рекристаллизацию и рост зерен при высоких температурах экструзии. Так, например, материалы, подвергшиеся условиям ИПС, показали меньшую микротвердость, чем те, которые были подвергнуты искровой плазменной экструзии

(рис. 45а) [291]. При этом отмечено общее снижение микротвердости с ростом температуры экструзии до 450 °С, из-за возможных процессов динамического восстановления/размягчения металла.

На рисунке 45а показано, что для каждой из двух температур процесса (350 и 450 °С) средние значения микротвердости, измеренные для областей верхней (не экструдированной и подвергшейся процессу SPS) и нижней (подвергшейся экструзии SPE) частей образцов WC-Co, находятся в одинаковых пределах. Однако, как для областей SPE, так и для SPS, микротвердость выше при температуре начала экструзии 350 °С по сравнению с 450 °С. По данным РЭМ установлено (рис. 45б), что на протравленных и непротравленных поверхностях всех образцов присутствует остаточная пористость. Области SPS имеют незначительно меньшее количество остаточных пор, что обусловлено более высоким приложенным давлением, по сравнению с экструдированными частями образца. Таким образом, авторы отмечают, что пластическое течение является почти мгновенным механизмом уплотнения при спекании [291].

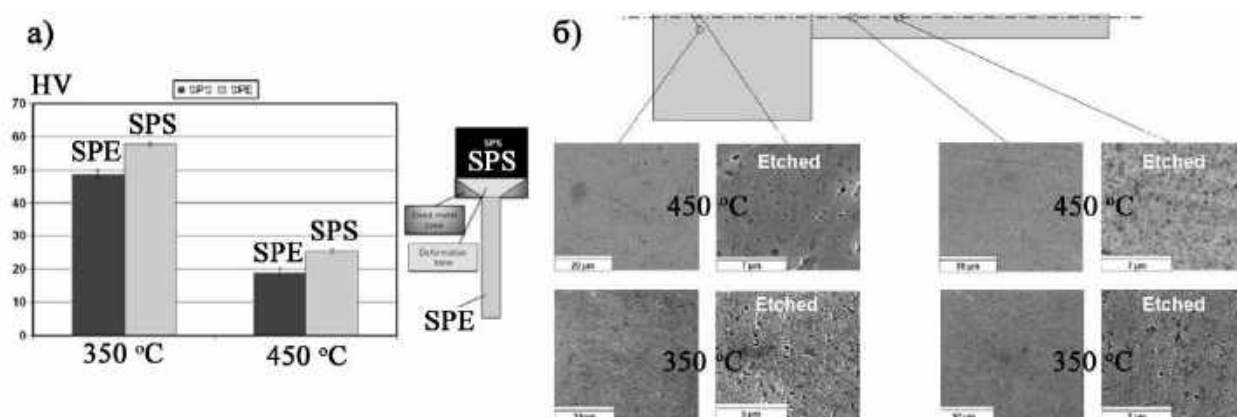


Рисунок 45 - Средние значения микротвердости по Виккерсу (а) и РЭМ изображения (б) для образцов сплава WC-Co, полученных SPE при температурах 350 и 450 °С [291] (общий вид образца представлен на рис. 44д)

В работе [292] была исследована гипотеза о негетогенном распределении тепла в процессе SPE, который условно разделяли на две стадии: (i) стадия нагрева и (ii) стадия экструзии. На первой стадии верхний (экструзионный) пуансон может достигать температуры, почти в три раза превышающей температуру плавления обрабатываемого материала в виде Al. Этот сильный перегрев обусловлен очень высокой плотностью тока, локализованной на верхнем пуансоне и границе раздела графитовой пресс-формы. Данная температура выше, чем на стадии экструзии, что приводит к преждевременному плавлению образцов. В результате полученные материалы обладали неоднородной микроструктурой и, следовательно, разной твердостью по всему объему (рис. 46а). Благодаря использованию

концепции “теплового барьера”, который авторы воплотили путем использования дополнительной прослойки на основе ZrO_2 стабилизированный Y_2O_3 между верхним пуансоном и обрабатываемым материалом Al-CNT, был предотвращен чрезмерный перегрев образца. В этом случае в экструдированном материале наблюдалось однородное распределение добавки CNT внутри алюминиевой матрицы, также происходило измельчение зерна с очевидным увеличением твердости всего образца (рис. 46б). Результаты доказывают осуществимость концепции теплового барьера в процессе SPE, которая позволяет проводить одностадийную обработку различных порошковых материалов с достижением гомогенности состава и структуры.

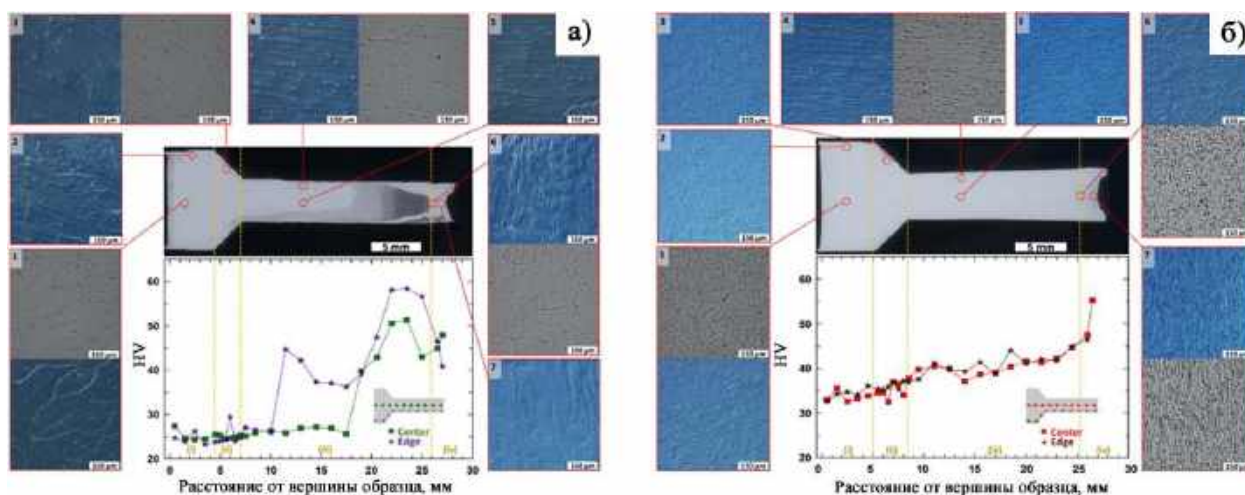


Рисунок 46 - Общий внешний вид и твердость, измеренные вдоль образцов Al-CNT, полученных SPE: (а)- без реализации концепции теплового барьера; (б)- с реализацией данной концепции. На рисунке представлена микроструктура: (i) зоны нагрева (в районе верхнего пуансона где экструзия отсутствует); (ii) зоны восстановления; (iii) зоны экструзии и (iv) зоны кончика образца [292] (общий вид образца представлен на рис. 44е)

Результаты исследования в работе [293] показали, что SPE применим для экструзии порошка Si_3N_4 с учетом введения добавок Y_2O_3 и Al_2O_3 для формирования жидкой фазы, которая может способствовать скольжению керамических частиц. Жидкая фаза с наименьшей добавкой (4 мас.%) приводила к незначительному скольжению частиц, из-за отсутствия активного образования фазы $\beta-Si_3N_4$ (рис. 47а), что сказывалось на снижении относительной плотности конечного продукта (рис. 51б). Было установлено, что для того, чтобы бета-фаза начала зародышеобразование и образовалось необходимое количество жидкой фазы для активного скольжения частиц в порошке Si_3N_4 , требовалось не менее 12 мас.% добавок. Таким образом, количество образовавшейся жидкости создавало градиенты капиллярного давления, которые развивались внутри керамического тела и

создавали неоднородное распределение жидкости по всему образцу, что, в свою очередь, приводило к разнице плотностей. Образец с наибольшим содержанием добавок (20 мас.%), по сравнению с другими образцами, имел наибольшую степень экструзии с высоким уровнем уплотнения. Образец характеризовался однородной плотностью по большей части своей длины (рис. 47б). Более того, это был единственный образец, который обладал однородной микроструктурой от основания до верхней части и в котором было четко видно наличие гексагональных волокон, принадлежащих бета-фазе Si_3N_4 (рис. 47в).

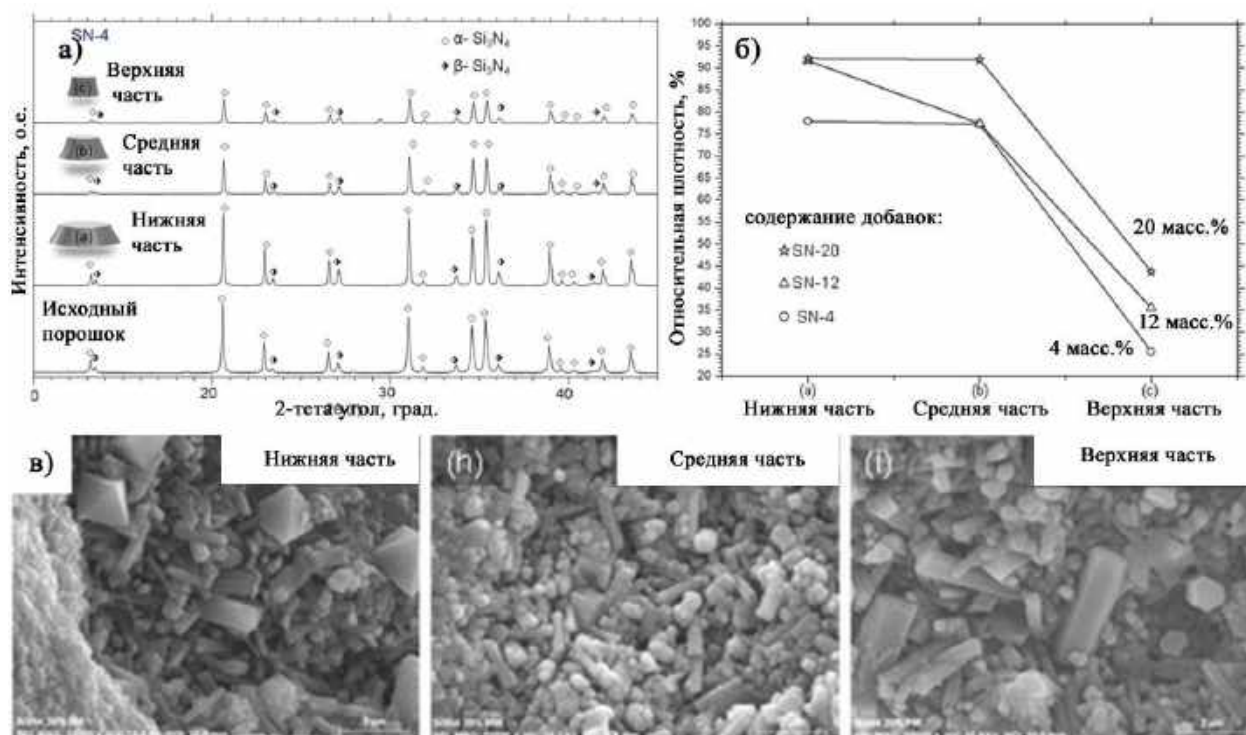


Рисунок 47 - Дифрактограммы (а), величины относительной плотности (б) и РЭМ изображения (в) сечений (нижняя часть, средняя часть, верхняя часть) образца на основе Si_3N_4 с добавками Y_2O_3 и Al_2O_3 , полученного SPE при 1500 °C в течение 5 мин [293] (общий вид образца представлен на рис. 48ж)

В литературе известны еще две работы по применению SPE для получения многокомпонентного аморфного сплава $\text{Fe}_{49.7}\text{Cr}_{17.7}\text{Mn}_{1.9}\text{Mo}_{7.4}\text{W}_{1.6}\text{B}_{15.2}\text{C}_{3.8}\text{Si}_{2.4}$, допированного Y_2O_3 [296], и $\text{Bi}_{0.85}\text{Sb}_{0.15}$ [297]. В первой работе показано, что SPE позволяет сформировать образец сплава длиной до нескольких сантиметров при температурах экструзии в диапазоне от 1000 до 1100 °C. Анализ механических свойств с помощью испытаний на микротвердость вместе с микроструктурной характеристикой показал, что свойства экструдированных композитов значительно превосходят свойства обычных сталей – микротвердость достигает 900 и 1100 HV [296]. В случае висмутовой сурьмы $\text{Bi}_{0.85}\text{Sb}_{0.15}$, в составе с (0,25, 0,5, 0,75 и 1,0 мас.%) графена, SPE приводит к однородной

перестройке зерен с текстурной ориентацией в результате процесса консолидации-деформации. Процесс SPE позволил увеличить размер зерна и значительно повысить степень однородности текстуры, что положительно сказалось на подвижности носителей и электропроводности. В результате были получены высокие термоэлектрические характеристики при содержании графена 0,75 мас.%, коэффициент мощности составил $4,08 \cdot 10^{-3} \text{ Вт м}^{-1} \text{ К}^{-2}$ и ZT 0,52 [297].

Представленные работы описывают возможности влияния процесса ИПС (в виде его модификации SPE) на механические и термоэлектрические свойства керамических материалов.

1.3.1.5 Высокоскоростное ИПС

Высокоскоростное искровое плазменное спекание (англ. «flash spark plasma sintering», FSPS) это модификация высокоскоростного спекания (англ. «flash sintering», FS) и ИПС (англ. «SPS») [298]. FS основан на нагревании консолидируемого материала до определенной температуры за счет пропускания через него электрического тока, который приводит к консолидации образца за считанные секунды (менее минуты), но в условиях отсутствия давления прессования. Комбинирование двух технологий заключается в размещении электродов непосредственно на поверхности спекаемого материала в виде компакта с последующей подачей тока большой мощности, включая импульсный ток, и давления прессования (рис. 48а, б) [280]. Отличие FSPS от традиционного ИПС заключается, в первую очередь, в отсутствии электропроводящей пресс-формы, что способствует исключению вклада теплового поля при ее разогреве в процесс спекания материала. Импульсный ток подается непосредственно на спекаемый образец от электродов через плунжеры.

Преимущества FSPS можно кратко суммировать следующим образом: (а) движущая сила агломерированных частиц значительно улучшается за счет прямого приложения одноосного давления на образец, что приводит к его быстрому уплотнению; (б) площадь контакта между электродом FSPS и образцом более значительна, что способствует изготовлению объемных материалов с желаемым уплотнением и однородной микроструктурой. В работе [299] проведено сравнительное исследование получения термоэлектрического материала $\text{TiNiCu}_{0,05}\text{Sn}$ методами ИПС и гибридного FSPS. Было выявлено, что можно достичь высокой скорости нагрева ($7700 \text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$) в течение 5 мин с получением практически однофазных образцов с относительной плотностью 92,5 %. Образец, спеченный при $1040 \text{ }^\circ\text{C}$, показал более высокий коэффициент мощности и меньшую теплопроводность, чем образец, спеченный обычным методом ИПС, что привело

к более высокому коэффициенту термоэлектрической мощности ZT (0,44) при 350 °C (рис. 48в, г). В подобном сравнительном исследовании [300] FSPS был успешно применен для получения керамики ZrB_2 всего за 35 с при скорости нагрева до 4000 °C/мин, достигнув относительной плотности до 95 %, что значительно короче по сравнению с традиционным ИПС (около 40-45 мин). Изменения в микроструктуре показали, что уплотнение в условиях FSPS происходит в два этапа: начальный умеренный рост зерен при относительной плотности 76 % и далее следует значительное укрупнение зерен до среднего размера 11,8 мкм с достижением плотности 95 % (рис. 48д), что характеризуется практически монолитной структурой (рис. 48е). Также было выявлено, что образцы ZrB_2 сохранили больше остаточного углерода, диффундированного с поверхности электродов, в своем объеме по сравнению с образцами ИПС, что указывает на незавершенность реакций в течение очень короткого времени обработки FSPS.

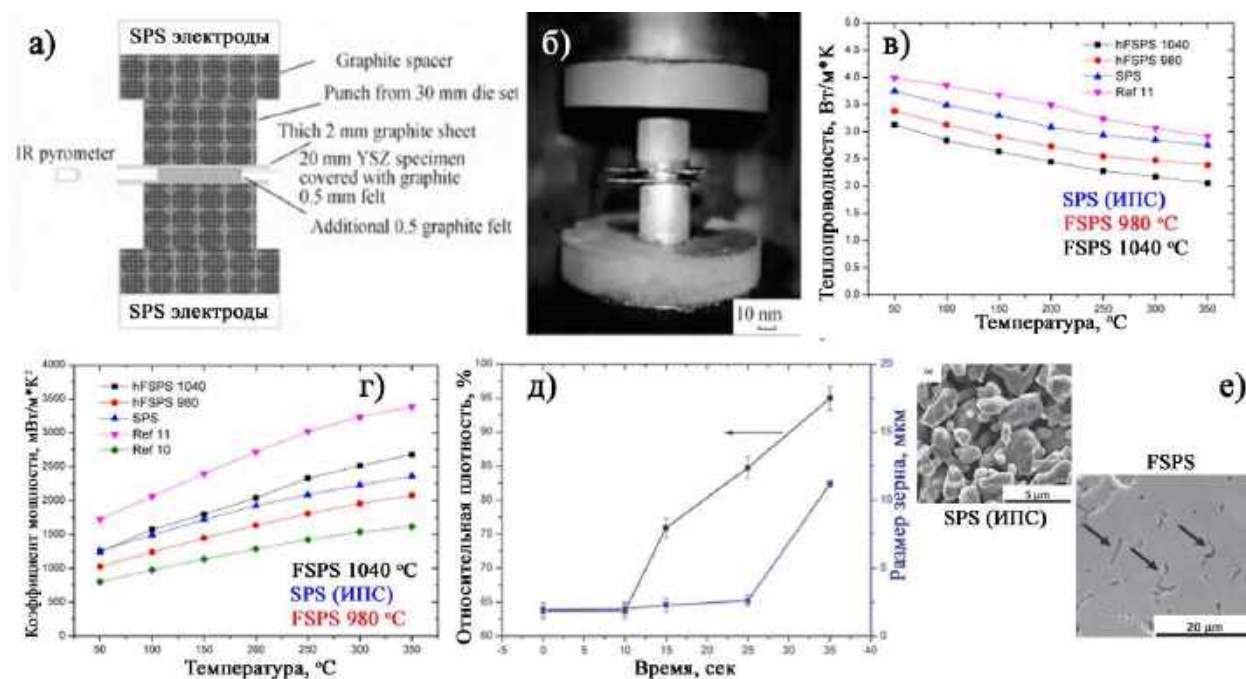


Рисунок 48 - Схема и общий вид установки FSPS (а, б) [280], теплопроводность кристаллической решетки (в) и коэффициент мощности (г) для образцов термоэлектриков $TiNiCu_{0,05}Sn$ [299], а также зависимости относительной плотности и размера зерна (д) и РЭМ изображения микроструктуры образцов ZrB_2 [300], полученных методами FSPS в сравнении с ИПС

При синтезе термоэлектриков на основе $MnSi\gamma$ ($\gamma = 1,73-1,75$) было показано, что условия FSPS существенно подавляют рост зерен по сравнению с образцами ИПС [301]. Однако образцы имели аналогичные кристаллографические свойства и термоэлектрические характеристики, несмотря на значительно более короткое время спекания FSPS (<50 с) по

сравнению с ИПС (время процесса >3500 с). Коэффициент Зеебека, электрическое сопротивление и теплопроводность были сопоставимы между образцами FSPS и ИПС (рис. 49а, б), что указывает на то, что метод FSPS может эффективно консолидировать $\text{MnSi}\gamma$ со сложной кристаллической структурой, экономя при этом время и энергию.

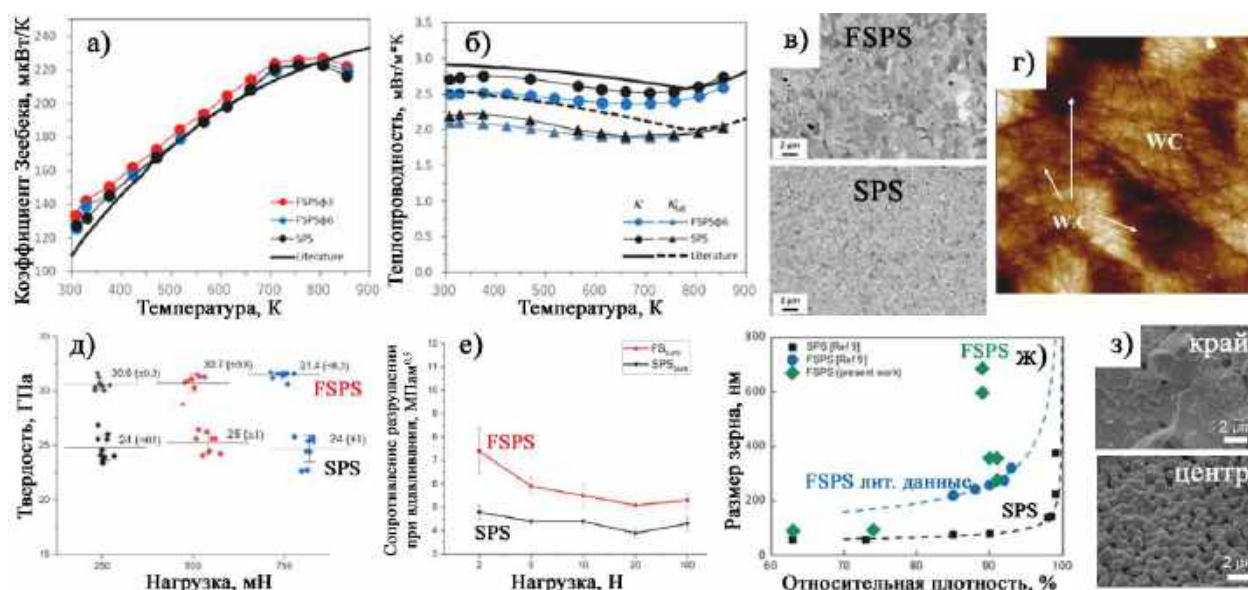


Рисунок 49 - Температурная зависимость коэффициента Зеебека (а) и теплопроводности (б) для поликристаллических образцов $\text{MnSi}\gamma$ ($\gamma = 1,73\text{--}1,75$) [301], РЭМ изображения (в) и томографический снимок микроструктуры (г), а также величины микротвердости (нагрузки 250, 500 и 700 мН) (д) и сопротивление разрушению при вдавливании (нагрузки 2, 5, 10, 20 и 10 Н) для образцов WC (е) [302], относительная плотность (ж) и РЭМ изображения микроструктуры (з) для образцов 3YSZ [303], полученных методами FSPS в сравнении с ИПС

Индивидуальные преимущества и недостатки FSPS и ИПС были установлены в работе [302] для WC. Образцы, полученные ИПС, имеют более высокую плотность и твердость, что объясняется более мелким уплотненным размером зерна (рис. 49в). Однако сопротивление разрушению данной керамики ограничено из-за отсутствия макроскопических механизмов упрочнения. Напротив, WC полученный FSPS обладает уникальной двухфазной микроструктурой WC/W₂C (рис. 49г), которая способствует отклонению трещин и механизмам перемикающего упрочнения. Материалы, полученные FSPS обладают более пластичным характером и меньшим влиянием градиента деформации на пластичность материала при вдавливании индентора, что приводит к повышению стойкости к разрушению, особенно при меньших нагрузках (рис. 49д, е). FSPS позволяет быстро спекать ZrO_2 , стабилизированный 3 мол.% иттрия (3YSZ) при скорости нагрева около 11000 °C/мин в течение нескольких секунд [303]. Однако процесс FSPS

сопровождается формированием значительных структурных неоднородностей в спеченных образцах 3YSZ, в отличие от более однородной микроструктуры образцов, полученных ИПС. Плотность образцов FSPS достигает не более 91 % от теоретической плотности и неожиданно снижается при температурах спекания выше 1600 °С, вероятно, из-за развития температурных градиентов внутри образцов (рис. 49ж). Сердцевина образцов 3YSZ, спеченных FSPS, сохраняет моноклинную фазу ZrO_2 даже после спекания при 2060 °С, что позволяет предположить наличие значительных температурных градиентов, которые препятствуют полному фазовому превращению. Значительные различия в размере и морфологии зерен наблюдаются по толщине образца: более крупные и ограненные зерна вблизи поверхности, по сравнению с более пористыми сферическими зёрнами в ядре (рис. 49з). Авторами отмечено, что изменение цвета образцов 3YSZ с белого на темно-серый при самой высокой температуре спекания 2060 °С указывает на образование кислородных вакансий и связанные с этим изменения электронной проводимости, также связанные с температурными градиентами, возникающими во время FSPS. Авторы в работе [304] методом FSPS синтезировали TiB_2 , достигнув относительной плотности до 98,3 % в центральных областях образцов всего за 20-40 с. Выявлено, что чрезвычайно высокие скорости нагрева FSPS (до 6000 °С/мин), по-видимому, препятствовали полному удалению примесей B_2O_3 из исходного порошка TiB_2 , что привело к образованию жидкой фазы на границах зерен, богатой бором. Данная фаза, вероятно, ускорила процесс уплотнения и обеспечила быстрый путь диффузии. Однако, это также привело к значительной микроструктурной неоднородности с образованием пористых областей и зерен разного размера по всему объему образца. Основным выводом исследования стало утверждение о том, что по сравнению с обычным процессом ИПС, подход FSPS создает метастабильную микроструктуру в керамике TiB_2 . При этом богатая бором межзеренная фаза потенциально изменяет электрические, термические и механические свойства материала.

Кроме отмеченных исследований, в литературе также представлены примеры применения FSSP для получения керамики SiC, B_4C , TiO_2 и др. материалов, в том числе, армированных композитов. Все исследования дают ценную информацию о взаимосвязи между структурно-фазовыми состояниями и результирующими функциональными и механическими свойствами. Исследователи подчеркивают потенциал FSPS для сверхбыстрой консолидации керамики. При этом указывают на необходимость тщательного детального изучения вопросов влияния сверхвысоких скоростей нагрева на структурно-фазовую эволюцию и, как следствие, функциональные свойства материалов, что расширит понимание о их практическом потенциале.

1.3.1.6 ИПС конвейерного типа

Сегодня существуют установки ИПС для производства серийных объемов изделий, а также изделий большого геометрического размера. Первыми установками явились роботизированные комплексы и установки конвейерного (туннельного) типа, которые способны осуществлять бесперебойную загрузку и выгрузку камер спекания прессооснасткой, с последующим извлечением готовых изделий (рис. 50). Установка ИПС непрерывного типа 6 МН включает в себя автоматическую конвейерную систему (производства Sumitomo/SPSS., Япония) и одноголовочный тип 8 МН с источником питания на 150000 А (производитель Thermal Technology LLC, США) [305].

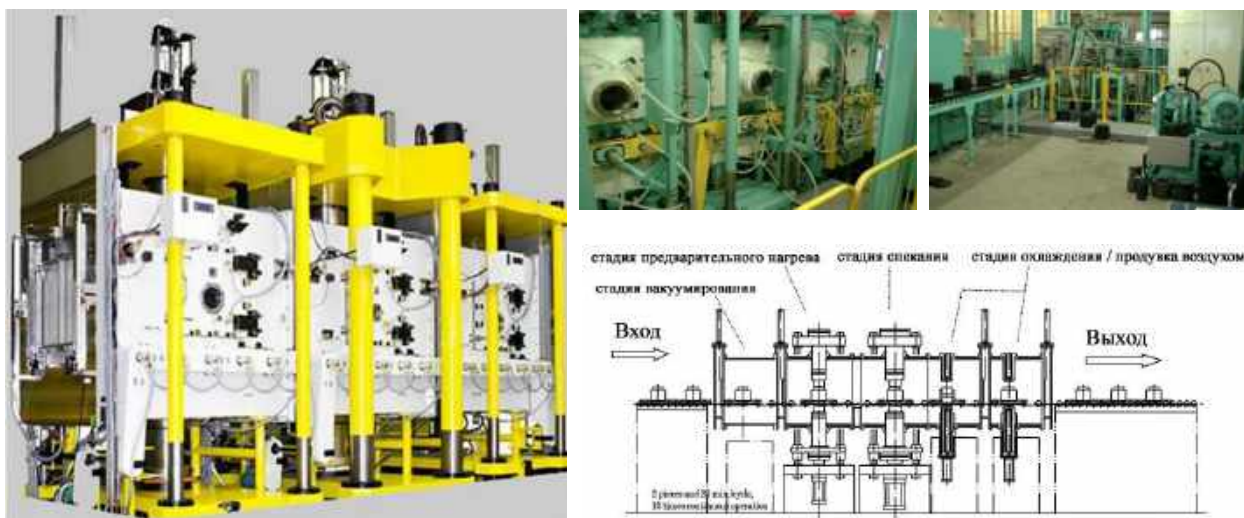


Рисунок 50 - Общий вид и схематичное представление процесса ИПС туннельного типа (производитель Sumitomo/SPSS, Япония) [305]

С использованием представленной системы ИПС туннельного типа был получен крупногабаритный твердый сплав WC/Co квадратной формы с размерами 70 мм (ширина)×100 мм (длина)×5-20 мм (толщина) [305]. Изделия WC/Co были изготовлены за более короткий промежуток времени (около 10 мин на деталь), имели гомогенную структуру и состав, характеризовались более мелким размером зерна, чем при использовании традиционных методов спекания. Качество изделий имело высокую повторяемость при конвейерном производстве. Также, мелкодисперсные твердые сплавы WC/Co (кодовое название продукта TC05/10/20), полученные указанным способом, отличались более высокой твердостью, прочностью на поперечный разрыв и вязкостью разрушения, чем те, которые получены традиционными методами спекания. В таблице 1.3 представлены механические свойства мелкозернистых твердых сплавов системы WC/Co и изделий из нанозернистого WC без связующих, полученных ИПС.

Таблица 1.3 - Физико-механические характеристики WC/Co сплавов, полученных серийным производством по технологии ИПС [305]

Маркировка изделия	Содержание Co, %	Размер зерна WC, мкм	Плотность, г/см ³	Твердость, мHV	Прочность при поперечном разрыве, МПа	K _{1C} , ГПа
TC-05	<2	<0,5	15,2	2350	2300	6,2
TC-10	<4	<0,5	15,0	2150	2640	6,5
TC-20	<6	<0,5	14,8	2050	2940	7,3
M78	0	<0,2	15,4	2600	1500	5,1
WC100	0	<0,08	15,6	2700	1470	5,6
NC100	0	<0,5	15,4	2570	1180	5,4

1.3.2 Характеристики материалов и изделий сложных форм, получаемых ИПС

Выше был описан исследовательский опыт эффективного применения ИПС для получения широкого спектра материалов, с точки зрения контроля их микроструктуры и состава, снижения температуры, сокращения времени и стадий спекания, общей стабильности результатов и др. Однако, чтобы преодолеть переход от фундаментальных исследований до успешной индустриализации, обязательным шагом является доказательство способности ИПС обеспечивать эффективное спекание изделий сложнопрофильной формы. Разработка изделий сложной геометрии с помощью процессов прессования часто приводит к неоднородности уплотнения из-за разницы в толщине образца. Возникает градиент температур по объему спекаемых изделий, что неизбежно снижает их качество. В этой связи требуется детальная проработка научно-технических задач, включая задачи инженерного профиля, по разработке соответствующих технологических подходов. Известные в литературе примеры будут рассмотрены ниже.

В работе [306] авторы предложили «подход управляемого/деформируемого интерфейса», когда один набор всей пресс-оснастки или ее частей (плунжеров, пресс-форм, вспомогательных частей) предназначен для производства только одного образца. Подход основан на использовании пресс-оснастки специальной конфигурации (рис. 51а) и состава, за счет которой обеспечивается, во-первых, формирование требуемой геометрии и формы изделий, а во-вторых, перераспределяются тепловые потоки за счет ограничения пути электрического тока. В частности, электрический ток был направлен через узкую область графитовой фольги, как основного нагревательного элемента в боковом интерфейсе, а верхняя и нижняя части пресс-оснастки были изолированы порошком оксида алюминия (рис. 51б). С этой целью был достигнут разогрев большого никелевого образца диаметром 40 мм при силе тока до 1500 А, температура 850 °С, скорость разогрева 40 К/мин, давление

прессования 30 МПа. В итоге были получены две никелевые шестерни с однородной микроструктурой и точностью формы, близкой к качеству «почти готовой формы» (рис. 51в).

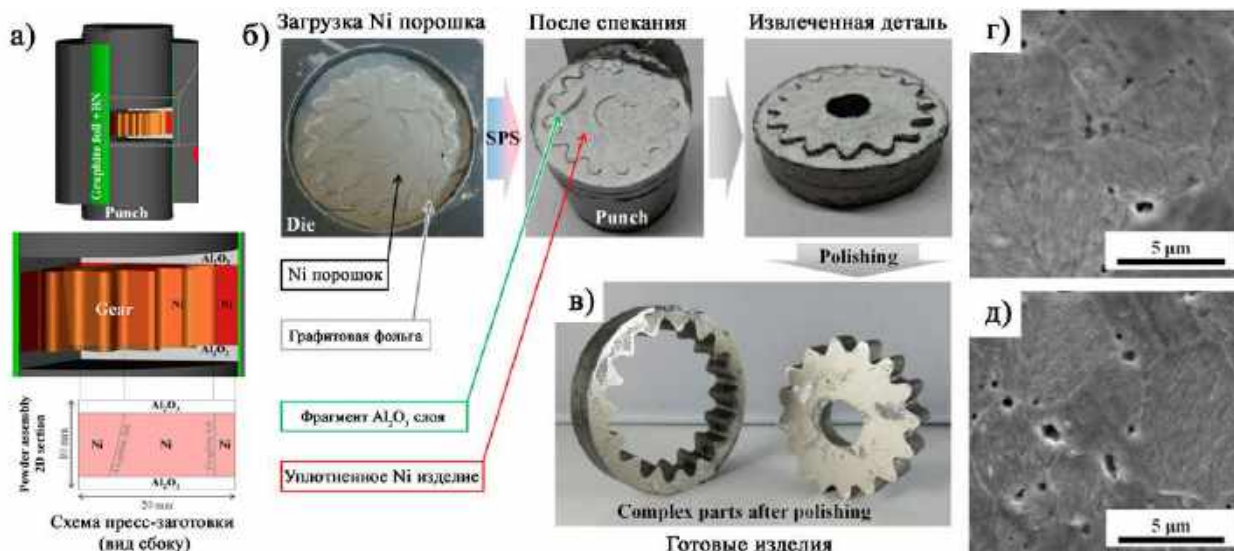


Рисунок 51 - Схема пресс-заготовки (а), общий вид пресс-заготовки до и после спекания (б), общий вид изделий после шлифовки (в) и РЭМ изображения микроструктуры внешней (г) и внутренней шестерни (д) [306]

Микроструктура полированных и протравленных поверхностей внутренней (центр образца) и внешней шестерней (край образца) показаны на рисунке 51г и д. В соответствии с очень однородными температурами, предсказанными в работе моделированием, микроструктура характеризуется однородностью и идентична для двух изделий. Размер зерен (~5 мкм) соизмерим с размером частиц исходного порошка, что позволяет предполагать об отсутствии заметного роста зерен. При этом наблюдается наличие определенного уровня остаточной пористости, которая также может быть обусловлена наличием выявленных агломератов частиц исходного порошка.

В работе [307] в условиях ИПС с использованием расходных (жертвенных) формообразующих материалов было предложено получение изделия сложной формы согласно модели на рисунке 52а. Температурные режимы процесса выбраны на основании FEM моделирования и представляют собой повышение температуры со скоростью 100 К/мин до 1400 °С с выдержкой 5 мин и постоянным приложенным давлением 75 МПа. Эксперимент показал недостаточную эффективность уплотнения изделия с применением классической пресс-оснастки (рис. 52б). Успех был достигнут с применением оптимизированной конструкции пресс-оснастки с дополнительным расходным материалом в виде уплотнительного кольца, обеспечивающего более равномерное распределение нагрузки при прессовании заготовки (рис. 52в). После ИПС изделие и расходное кольцо

получаются очень близкими к требуемой форме (рис. 56г). Заданные высоты сложной формы составляли 6,38 и 14,29 мм, а в случае экспериментальных образцов достигали 6,44 и 14,33 мм ($\pm 0,05$ мм) соответственно. Расхождение высот не превышало 60 мкм. Относительная плотность изделия составляла 99 %. Исследования микроструктуры изделия показали, что область Т, имевшая высокий уровень пористости при использовании классической конфигурации пресс-оснастки, при замене на оптимизированную конструкцию имеет полностью уплотненный вид (рис. 52д). Микроструктура обеих областей Т и В характеризуется одинаковым средним размером зерна около 3 мкм.

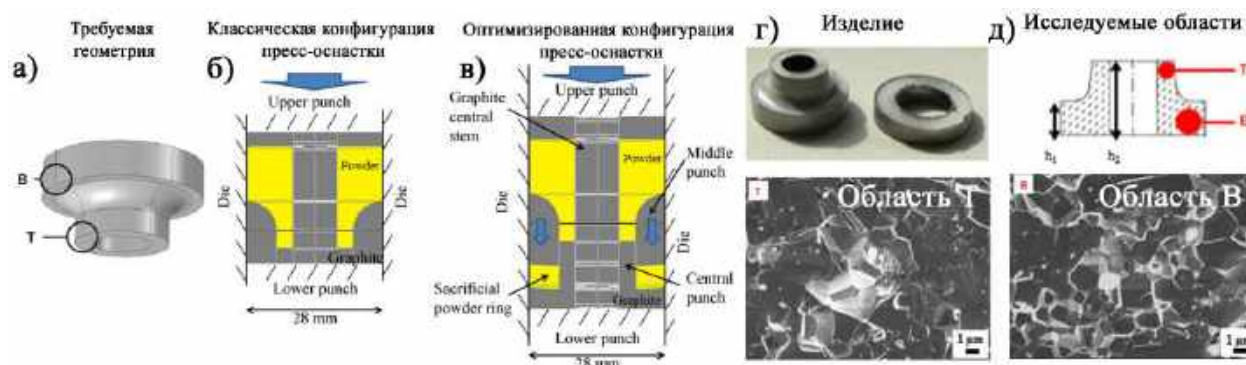


Рисунок 52 - Модель изделия (а), классическая конфигурация (б) и оптимизированная конфигурация пресс-оснастки, конфигурация ИПС с расходным (жертвенным) материалом (в), образец изделия Al₂O₃ (г), схема и РЭМ изображения областей поверхности изделия (д) [307]

Аналогичный «подход управляемого/деформируемого интерфейса» был изучен для более широкого ряда изделий различной геометрической формы: сферы, конусы, пирамиды и более сложная форма в виде лопатки турбины [308]. Для этого использовали различные материалы: ПММА, Al, Al₂O₃, 4Y-ZrO₂ и суперсплав CoNiCrAlY. Сборку пресс-конструкции, которая в последующем подверглась разогреву в условиях ИПС, авторы осуществляли путем подготовки пресс-заготовки сложной формы, которую размещали между двумя пористыми расходными (жертвенными) материалами, тем самым создавая сборку с простой общей геометрией (например, цилиндрической). В ходе ИПС вся сборка подвергается механической нагрузки, при этом внутренняя поверхность раздела между спекаемой деталью и расходными материалами деформируется и принимает форму будущего изделия. Усадка заранее прогнозируется. После спекания жертвенные материалы легко отделяются от готового изделия сложной формы. Общая схема метода представлена на рисунке 53а.

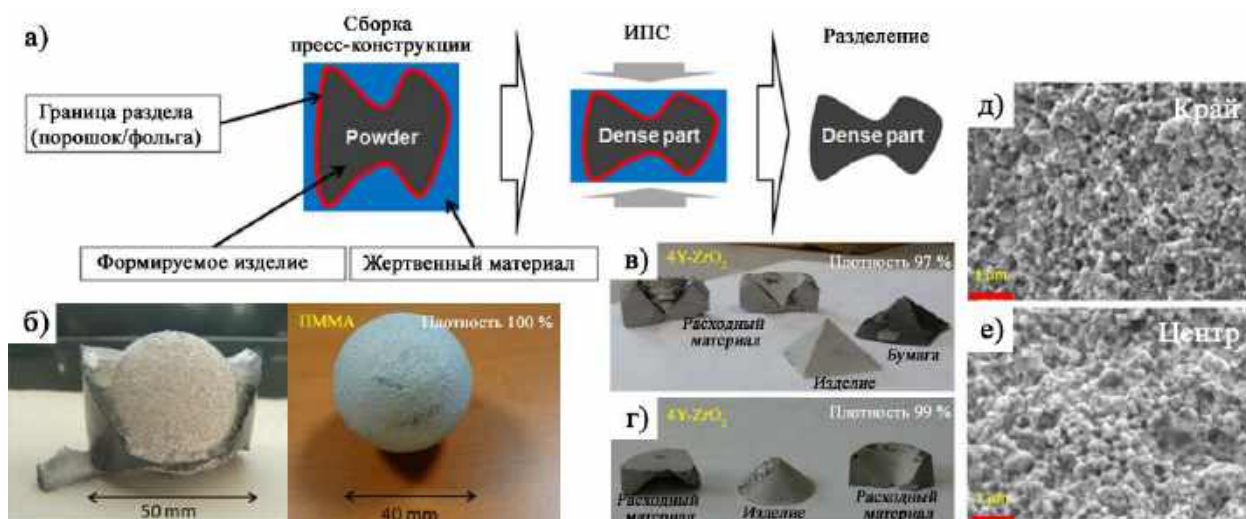


Рисунок 53 - Метод «подхода управляемого/деформируемого интерфейса»: (а)- общая схема метода; (б)- разрушение расходного (жертвенного) материала и образец сферы ПММА; (в)- образец пирамиды 4Y-ZrO₂; (г)- образец конуса 4Y-ZrO₂ и РЭМ изображения его микроструктуры поверхности в области края (д) и центра (е) образца [308]

Примерами реализации данного метода явились образцы сферы ПММА, пирамиды и конуса 4Y-ZrO₂ с относительной плотностью 100, 97 и 99 % соответственно (рис. 53б-г). Микроскопические исследования показали, что микроструктура образцов однородная и на примере конуса продемонстрировано, что она одинаковая в центре и на краю изделия, со средним размером зерен $0,4 \pm 0,05$ мкм (рис. 53д, е). В данной работе также была проведена попытка получения сложной формы изделия в виде лопатки газотурбинного двигателя (ГТД). Эта форма объединяет почти все основные трудности уплотнения, с которыми можно столкнуться при спекании сложных форм под давлением. Был применен подход с использованием графитовой фольги с добавлением на фольгу спрея BN для предотвращения карбонизации порошка суперсплава CoNiCrAlY (температурный режим со скоростью 100 К/мин до 900 °С) [308]. По результату авторы работы отметили, что полученный образец был близок к ожидаемой форме, однако наблюдались расхождения в форме лопасти лопатки и в ее расположении на опоре. В этой связи был сделан вывод о том, что предотвратить несоответствия можно путем разработки специальных вспомогательных материалов, которые помогут разместить и сохранить форму графитовой фольги на этапе сборки.

Экспериментальное подтверждение отмеченному предложению было описано исследователями в [156], где для спекания изделия лопатки ГТД была спроектирована графитовая пресс-оснастка сложной конфигурации, в конструкции которой дополнительно использовались вставки для заполнения зазоров между плунжерами и пресс-формой

(рис. 54а, б). Оказалось, что важным фактором, который необходимо учитывать при проектировании таких пресс-форм, является параллельность между горизонтальными поверхностями, принадлежащими двум плунжерам.

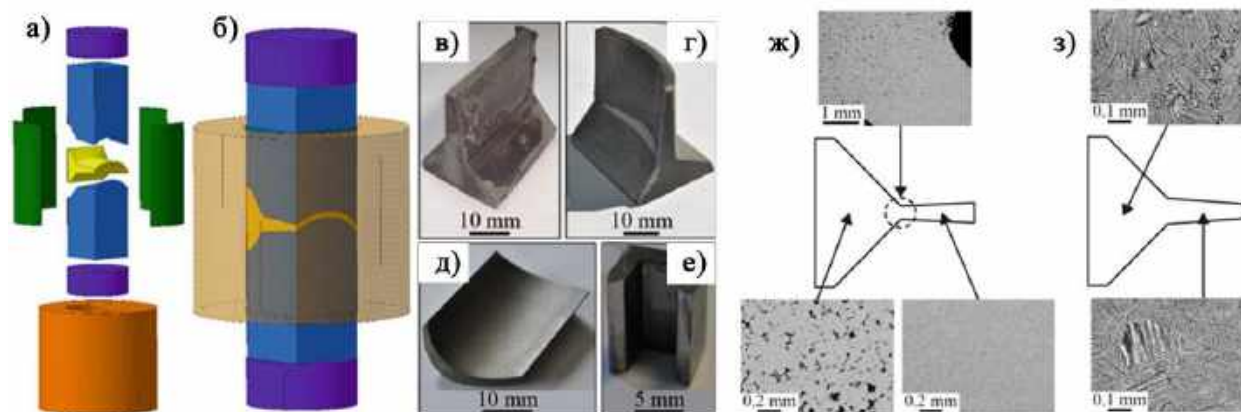


Рисунок 54 - Спекание отдельных деталей лопаток ГТД: (а, б)- графитовая пресс-конструкция; (в, г)- образцы с тонкой и объемными областями с кривизной и без нее соответственно; (д, е)- образец паруса лопасти и фрагмент, встречающийся в основании лопатки. Влияние несоосности плунжеров во время ИПС: (ж)- небольшой поворот плунжеров приводит образованию отрицательного угла, в результате объемная область имеет высокую пористость; (з)- плунжера не вращаются и формируется положительный угол в тонкой области, в результате объемная область не имеет пористости [156]

Как отмечают авторы, при первой попытке спекания образца, показанного на рисунке 54в, г, поверхности, формирующие парус лопасти (тонкая область), были спроектированы как идеально параллельные, однако пуансоны слегка повернулись в установке, что создало отрицательный угол, как показано на рисунке 54ж. Это привело к тому, что тонкая область начала уплотняться первой и не позволила объемной области достичь полного уплотнения, что обусловлено наличием пористости (рис. 54ж). Простым решением явилось включение в конструкцию плунжеров угла вытяжки, чтобы компенсировать возможное смещение и заставить материал двигаться от тонкой области к объемной. Это изменение конструкции позволило добиться полного уплотнения образца и исключить остаточную пористость (рис. 54з).

Первые попытки создать с помощью ИПС изделие, которое сочетало бы в себе все сложные элементы конструкции лопатки ГТД, то есть изогнутый тонкий парус и объемное основание, содержащий узкую платформу и мелкие детали, были предприняты в небольшом масштабе изделия 1/3 (рис. 55), как описано в [156]. На рисунке 55а, б показано, что пуансоны разделены на несколько частей, которые придают форму образцу. Разделение деталей позволяет им слегка перемещаться друг против друга, при этом давление

прикладывается в начале цикла ИПС и таким образом напряжение перераспределяется по всей пресс-конструкции, чтобы избежать ее разрушения из-за концентрации напряжений. Следует обратить внимание на то, что вставка в секции паруса постепенно увеличивается по направлению к основанию, чтобы обеспечить полное уплотнение, избегая преждевременного локального уплотнения, как показано на рисунке 54ж. Полученный образец лопатки достигает полного уплотнения.

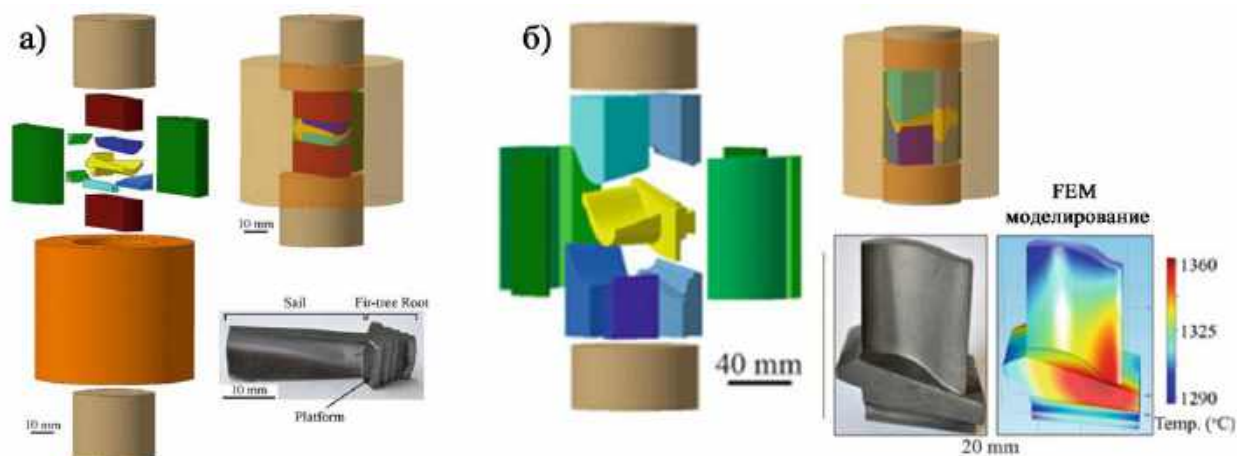


Рисунок 55 - Спекание цельных лопаток ГТД: (а)- пресс-оснастка и модельный образец изделия в масштабе 1/3; (б)- пресс-оснастка и образец изделия лопатки ГТД высокого давления в натуральную величину, FEM модель температурного градиента при ИПС [156]

Следуя тем же принципам, в основном избегая концентрации напряжений в конструкции пресс-оснастки и предотвращая блокировку движения пуансонов из-за локального преждевременного уплотнения, методом ИПС были успешно получены полномасштабные лопатки турбины высокого давления (рис. 55б) [156]. Изделие высотой 80 мм и шириной 50 мм с острыми краями точно соответствует первоначальной модели. Моделирование методом FEM показало, что градиент температуры при спекании ниже 80 °С, что обеспечивает однородную, почти пластинчатую микроструктуру сплава. Детальные вопросы FEM моделирования для подобного изделия рассмотрены в [309].

Еще более сложную проблему в формировании длинной и тонкой лопасти, представляет лопатка турбины низкого давления [156]. При охлаждении лопатка из TiAl сжимается гораздо сильнее, чем графит, из-за разницы в коэффициенте теплового расширения. Геометрия пресс-оснастки (рис. 56а, б) такова, что средний плунжер (темно-синий на рис. 56а, б) будет препятствовать усадке лопатки, противодействуя силе, действующей на оба конца лопатки. Это неизбежно приводит к разрушению лопасти лопатки из-за слишком высокого остаточного напряжения (рис. 56в, черные стрелки). Чтобы предотвратить поломку лопасти, необходимо оптимизировать конструкцию

плунжеров таким образом, чтобы она компенсировала разницу в тепловой усадке. Разделив средние плунжера на две взаимодополняющие части, как показано красными стрелками на рисунке 60г, они могут скользить друг по другу при охлаждении, когда лопасть сжимается, и возможно исключить ее разрушение. Как видно на рисунке 56д, полученный образец имеет целостную форму. На поверхности лопасти имеется лишь небольшая кромка (черная стрелка), которая является побочным эффектом новой геометрии пуансона. Моделирование FEM предсказывает температурный градиент даже меньший, чем в лопасти почти чистой формы, работающей под высоким давлением.

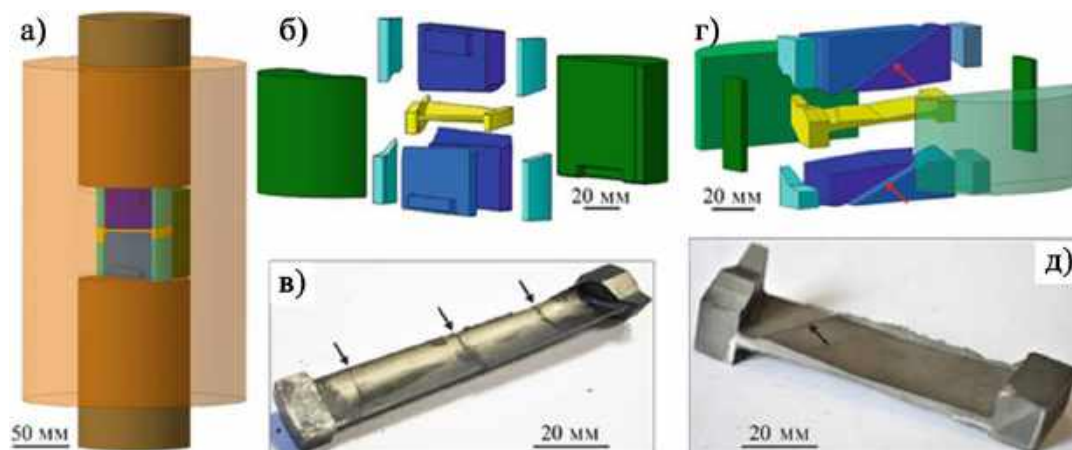


Рисунок 56 - Полномасштабная форма лопатки турбины низкого давления: (а, б)- графитовая пресс-оснастка; (в)- образец лопатки (стрелками выделены трещины, возникшие при охлаждении); (г)- обновленная пресс-оснастка, включающая разделение средних пуансонов, как выделено красными стрелками; (д)- образец лопатки. Стрелка указывает на артефакт, возникший в результате новой конструкции плунжеров [156]

Еще одним важным примером исследований является разработка пресс-оснастки для серийного производства изделий по технологии ИПС. В частности, в работе [310] разработана графитовая пресс-оснастка позволяющая производить серию из 2, 4, 6 и 8 шт топливных таблеток UO_2 в один цикл спекания (рис. 57а, б). Было показано, что при одновременном производстве восьми образцов изделий (рис. 57в) уровень успешного достижения требуемых параметров плотности и прочности для всех образцов составляет 50 %. Низкий уровень воспроизведения качества от образца к образцу связан с повышенным трением стенок пресс-формы и плунжеров, с неравномерными градиентами температуры и давления в пресс-формах, а также с ограничениями мощности генератора импульсного тока на используемом оборудовании ИПС. Средний размер зерна в центре таблетки составил $5,52 \pm 0,6$ мкм (рис. 57г). Средний размер зерен во всех других местах, включая края таблетки был ниже, чем у коммерческого топлива (10 мкм). Структура

образцов не имела дефектов, а максимальная относительная плотность для некоторых образцов достигала высокого требуемого значения 96,5 %.



Рисунок 57 - Схема пресс-оснастки (а), общий вид готовой пресс-оснастки (мультиформы) для получения серии изделий ИПС, общий вид готовых изделий UO_2 топливных таблеток (в) и РЭМ изображения микроструктуры в области края и центра образца [310]

1.4 Оценка текущего состояния, сдерживающих факторов и перспектив развития технологии ИПС

Текущее состояние технологии ИПС отмечено значительным прогрессом как в фундаментальном понимании процесса, так и в практическом применении данного технологического метода. Ярким подтверждением является активная динамика роста количества научных трудов, опубликованных в последние годы в мире, как показано статистикой в недавних обзорах [47, 145], где такие страны как Япония, Китай и США, проявляют наибольшую активность. При этом страны европы более активно демонстрируют промышленный потенциал технологии.

С научной точки зрения были проведены обширные исследования для выяснения основных физических и химических механизмов процесса ИПС, как уже было описано в данной работе выше. Исследователи углубились в понимание взаимодействия между параметрами обработки, такими как температура, давление, скорость нагрева и время выдержки, а также их влияния на структурную эволюцию, фазовые превращения, формирования характеристик и функциональных свойств различных материалов, включая керамику. Это углубленное понимание привело к оптимизации условий ИПС, улучшению воспроизводимости качества материалов, надежности и масштабируемости данной технологии. Исследователи и инженеры теперь могут осуществлять высокий уровень контроля над параметрами спекания, адаптируя микроструктурные особенности и эксплуатационные характеристики конечных материалов и изделий в соответствии с конкретными требованиями их применения.

Современное состояние ИПС характеризуется универсальностью производства оксидной, нитридной, карбидной и боридной керамики, а также сложных металл-керамических и металл-полимерных композитов. Универсальность метода позволила

исследователям разработать инновационные керамические решения для самых разных применений, начиная от хранения и преобразования энергии и заканчивая биомедицинскими имплантатами и режущими инструментами. Сохранение микроструктурных особенностей, таких как наноструктуры или метастабильные фазы, привело к производству керамики с улучшенными механическими, термическими, электрическими и функциональными характеристиками по сравнению с керамикой, изготовленной традиционными методами спекания. Кроме этого, одним из примечательных аспектов нынешнего состояния ИПС является способность производить компоненты сложной геометрии и формы, что открывает новые возможности для их интеграции и передовых приложений в таких областях, как аэрокосмическая промышленность, электроника, медицинское оборудование и др., где возможность создавать индивидуальные керамические компоненты имеет первостепенное значение. На текущий момент в мире отмечена активная коммерциализация и промышленное внедрение изделий, получаемых ИПС, в такие отрасли как транспорт, электроника, энергетика. Это является свидетельством технической и экономической жизнеспособности этого передового метода спекания.

Несмотря на активный рост научно-исследовательского и практического интереса к ИПС существует ряд сдерживающих факторов развития данной технологии. Необходимо решить следующие проблемы. Во-первых, как было указано выше, процесс ИПС представляет собой комбинированное воздействие мультифизических полей, включая тепловые поля, электрические поля, механическое напряжение. Тепловое поле обусловлено различными механизмами нагрева, включая джоулев нагрев, электрические разряды и высокотемпературную плазму, связанную с электрическим током в процессе ИПС. Электрическое поле активируется внешним напряжением, создаваемым импульсным генератором постоянного тока. Механическое напряжение создается одноосным давлением прессования и несоответствием теплового расширения между образцами и пресс-оснасткой. В этой связи, открытыми являются вопросы о влиянии данных мультифизических полей на механизмы спекания и кинетику уплотнения дисперсных материалов, включая влияние основных параметров ИПС (электрический ток, электрическое напряжение, давление прессования) на микроструктуру, характеристики и свойства порошковых материалов, формируемых керамик и композитов. Во-вторых, отдельного внимания заслуживают механизмы нагрева за счет характеристик и параметров именно электрического тока (времени разряда, плотности тока и электрического напряжения). Как упоминалось в работе [7] механизмы джоулевого нагрева и нагрева разрядом работают отдельно при разных обстоятельствах («низковольтный и

высоковольтный» или «сверхкороткое ($<0,1$ с) и малое ($>0,1$ с) время разряда»). Отсутствует обоснование о том, как могут данные механизмы нагрева сосуществовать в процессе ИПС. В-третьих, электрическое воздействие в процессе ИПС следует дифференцировать на воздействие электрического тока и электрического поля, каждое из которых усиливает кинетику уплотнения и влияет на свойства получаемых материалов. Основная часть имеющихся исследований посвящена именно рассмотрению возникающих эффектов от электрического тока. Большинство аналитических моделей кинетики уплотнения в литературе не учитывают вклад эффектов от электрического поля (электромиграция, электросмачивание и электропластичность). Поэтому вопрос о влиянии приложенного электрического поля на спекание материалов, особенно проводящих металлов и ионную керамику, до сих пор требует детального анализа.

Кроме указанного выше, важными техническими и технологическими ограничениями промышленного масштабирования ИПС следует считать: (1) максимальная скорость нагрева и температура ограничены мощностью источника электрического тока и размером спекаемых образцов; (2) сложность в точном контроле температуры, так как крупногабаритные детали диаметром более 100 мм требуют тщательной регулировки температурных профилей; (3) возникновение температурных градиентов может привести к градиентам плотности и остаточным напряжениям; (4) ограничения в отношении высоких скоростей охлаждения, стандартные скорости охлаждения ниже 150 °C/мин; (5) изготовление изделий сложных форм; (6) химические реакции между образцом и материалом пресс-оснастки; (7) несоответствие КТЛР образца и материала пресс-оснастки; (7) переход от графитовой пресс-оснастки (умеренная электропроводность) к металлической (высокая электропроводность) может потребовать адаптации пропорционально-интегрально-дифференциального (ПИД) регулятора для точного контроля температуры; (8) проблемы с производительностью, особенно из-за ограниченной скорости охлаждения и сложной загрузки и установки пресс-оснастки.

Несмотря на указанные научные, технические и технологические сложности будущие перспективы развития технологии ИПС обширны и многообещающи, поскольку исследователи и инженеры по всему миру продолжают активно работать в данном направлении. На основе анализа литературы следует выделить несколько ключевых областей, которые будут способствовать дальнейшему развитию и расширению возможностей ИПС уже в ближайшем будущем.

(1) Разработка новых подходов для усовершенствованного синтеза керамики с уникальными характеристиками и свойствами с применением ИПС. Интеграция (комбинирование) ИПС с другими технологиями обработки материалов, такими как

механическое легирование, химическое осаждение из паровой фазы или аддитивное производство, может открыть новые возможности для производства керамики, наноструктурированных композитов, ФГМ, сплавов и других инновационных материалов.

Например, сочетание ИПС с механическим легированием может позволить производить металлокерамические и керамико-керамические композиционные материалы с уникальным фазовым составом и особенностями микроструктуры. Используя возможности быстрой консолидации в условиях ИПС, исследователи могут сохранить метастабильные или нанокристаллические структуры, полученные в результате предварительного механического легирования, что приведет к разработке керамики с улучшенными механическими, термическими и функциональными свойствами. Аналогичным образом, интеграция ИПС с методами химического осаждения из паровой фазы (CVD) или атомно-слоевого осаждения (ALD) может облегчить синтез керамических покрытий или тонких пленок *in situ* с превосходной адгезией и индивидуальными составами. Этот подход может быть особенно ценным для производства износостойких, коррозионностойких или электроизоляционных керамических компонентов для различных промышленных и технологических применений. Комбинирование ИПС с процессами аддитивного производства (АП), такими как селективное лазерное спекание и др., может позволить изготавливать керамические детали сложной формы со сложной геометрией и индивидуальным дизайном. Быстрая консолидация и высокая плотность, достигаемые с помощью ИПС, могут дополнить геометрическую универсальность материалов, что приведет к производству керамических компонентов с улучшенным функциональным разнообразием и эксплуатационными характеристиками.

(2) Развитие передовых систем мониторинга и контроля производства на месте. Внедрение сложных инструментов измерения и анализа данных может обеспечить обратную связь в режиме реального времени о ходе процесса ИПС, позволяя точно контролировать эволюцию микроструктуры и оптимизировать свойства материала.

Интегрируя датчики, которые могут непрерывно контролировать такие параметры как температура, давление, ток и напряжение во время процесса ИПС, исследователи могут получить более глубокое понимание сложного взаимодействия между этими переменными и их влияния на конечные характеристики керамики. Эти данные в реальном времени можно затем использовать для разработки прогнозных моделей и алгоритмов управления, которые могут оптимизировать протоколы спекания, что приведет к повышению эффективности процесса, воспроизводимости и контроля качества. Интеграция принципов Индустрии 4.0, таких как использование устройств Интернета вещей (IoT), облачных вычислений и алгоритмов машинного обучения, может еще больше расширить

возможности систем мониторинга и управления на месте для ИПС. Эти достижения могут обеспечить удаленный мониторинг, автоматическую настройку и адаптивное обучение процессам ИПС, что в итоге сокращает время и затраты, связанные с производством керамики и изделий.

(3) Исследование альтернативных источников электропитания для ИПС. Несмотря на то, что нынешний подход ИПС основан на использовании импульсного постоянного электрического тока в качестве источника энергии, исследование альтернативных источников энергии может способствовать разработке более мощных и энергоэффективных, а также более экологически чистых методов производства керамики и изделий. Разработка гибридных систем ИПС, сочетающих в себе несколько источников энергии, таких как электрический ток, электромагнитное излучение (например, микроволновое или радиочастотное) или механическая вибрация, также может привести к повышению энергоэффективности и лучшему контролю над процессом спекания. Эти достижения могут не только способствовать устойчивому производству материалов и изделий, но и открыть новые возможности для изготовления уникальных микроструктур, характеристик и свойств. Также, комбинирование ИПС с возобновляемыми источниками энергии, такими как солнечная, ветровая или геотермальная энергия, может уменьшить выбросы углекислого газа, связанные с производством керамики. Кроме того, исследование инновационных технологий преобразования энергии, таких как термоэлектрические или пьезоэлектрические системы, потенциально может обеспечить прямое преобразование отходящего тепла или механической энергии в электрическую энергию, необходимую для процесса ИПС.

(4) Достижения в области компьютерного моделирования и симуляции. Продолжающееся развитие инструментов компьютерного моделирования и моделирования процесса ИПС может сыграть решающую роль в ускорении разработки новых материалов и изделий. Повышая способность прогнозировать и оптимизировать микроструктуру, фазовые превращения и развитие свойств в процессе ИПС, эти вычислительные инструменты могут значительно сократить время и затраты, связанные с экспериментальными исследованиями и разработками.

Интеграция мультифизических моделей, которые включают сложное взаимодействие между электрическими, тепловыми, механическими и химическими явлениями в процессе ИПС, может дать ценную информацию о основных механизмах, управляющих консолидацией керамических порошков. Эти модели могут быть дополнительно объединены с алгоритмами оптимизации и методами машинного обучения, чтобы упростить разработку и оптимизацию протоколов ИПС для применений. Более того,

разработка цифровых двойников, которые являются виртуальными представлениями процесса ИПС, может позволить моделировать различные сценарии, включая вариации процесса и лимитирующих факторов. Эти цифровые двойники могут помочь в прогнозировании характеристик получаемых керамик в различных условиях эксплуатации, что позволяет разрабатывать более качественные изделия.

(5) Расширение областей применения материалов и изделий, получаемых ИПС, включая керамику. Поскольку возможности технологии ИПС продолжают развиваться, ожидается, что будущие перспективы применения получаемых материалов и изделий значительно расширятся в различных отраслях и технологических областях.

От устройств хранения и преобразования энергии, таких как твердотельные оксидные топливные элементы и высокотемпературные батареи, до биомедицинских имплантатов и высокопроизводительных режущих инструментов, уникальные свойства керамики, производимой ИПС, включая высокую прочность, износостойкость, термическую стабильность и индивидуальную электрическую/тепловую проводимость делают эти материалы привлекательными кандидатами для широкого спектра применений. Кроме того, способность изготавливать керамические компоненты сложной геометрии и сложной конструкции может открыть новые возможности для функциональной интеграции в таких областях, как аэрокосмическая промышленность, электроника и микроэлектромеханические системы. Керамические детали, изготовленные по индивидуальному заказу с помощью ИПС, могут обеспечить повышение производительности, снижение веса и расширение функциональности в этих областях применения. Развитие технологии ИПС может способствовать формированию передовых решений в области устойчивой энергетики, таких как производство керамических компонентов для систем солнечной энергии, высокоэффективных термоэлектрических устройств и термоядерных реакторов.

Очевидно, что благодаря постоянным исследованиям, инновациям и сотрудничеству между научными коллективами и промышленностью, технология ИПС продолжит развиваться, формируя передовые решения для различных отраслей промышленности и улучшения качества жизни общества в целом.

1.5 Результаты анализа литературных данных, постановка цели и задач исследования

Обобщая результаты анализа литературы следует отметить, что формирование структурно-фазовых состояний керамик в процессе ИПС имеет сложный и нелинейный характер, определяемый комплексом физико-химических процессов и эффектов,

возникающих при одновременном воздействии теплового и электрического поля, механического напряжения. Влияние высоких скоростей разогрева, градиента температур, химических реакций, атмосферы, механической нагрузки в условиях разогрева электроимпульсным током на кинетику фазовых превращений, формы существования метастабильных фаз, параметры кристаллических решеток, морфологию и структуру формирующихся материалов, являются в литературе наиболее исследуемыми и открытыми вопросами для изучения большинства керамических и других систем. Включая влияние дополнительного легирования и функционализации спекаемых материалов. Представляют интерес исследования для обширного изучения кинетики консолидации синтетических порошков и реакционных смесей, имеющих заранее заданные характеристики, в неравновесных условия ИПС, в зависимости от первоначальных способов их получения и формирования конечных свойств керамик. Требуется понимание о физико-химических основах протекания диффузионных процессов на границе контакта разнородных материалов при их соединении и формировании объемных композитов по технологии ИПС. Высокая потребность в исследованиях реакций *in situ* формирования новых фаз и(или) поведения термически нестабильных фаз, включая метастабильные фазы, в составе реакционного сырья, консолидируемого путем ИПС. Востребовано развитие подходов в регулировании пористой структуры керамических каркасов в условиях термонагруженного воздействия при их спекании, включая ИПС, особенно для получения высокочистых систем, для которых неприемлемы лишние способы постобработки и примесные фазы, например, от введения/удаления порообразователей. Следует отметить, что в литературе значительно ограничено представлены сведения о физико-химических, механических характеристиках и различных функциональных свойств керамик и их композитных форм, получаемых по технологии ИПС, включая сравнение с аналогами и нормативными требованиями, а также о методах их оценки.

Отдельной недостаточно раскрытой в литературе темой в области технологии ИПС являются научно-технические и технологические аспекты получения керамических материалов и изделий сложных форм. Включая задачи, связанные с контролем температуры, возникновением температурных градиентов и связанных с ними напряжений, ограниченными скоростями охлаждения, пресс-оснасткой и др. Следует обратить внимание на то, что исследования по разработке технологических способов изготовления образцов опытных изделий, образцов-демонстраторов и(или) прототипов изделий с применением ИПС, а также оценка их эксплуатационных свойств по назначению, для большинства керамических продуктов никогда не проводились.

Таким образом, литературный анализ выявил нераскрытые фундаментальные задачи, в том числе с очевидной прикладной значимостью, описанные выше, которые требуют детального изучения. Научные представления о физико-химических закономерностях, механизмах и процессах, протекающих в условиях ИПС, необходимы для управления структурой и составом керамических материалов, контроля их характеристик и функциональных свойств, достижения высокого эксплуатационного качества промышленных изделий, производимых на их основе по технологии ИПС. В этой связи, в рамках данной диссертационной работы предполагается восполнить пробелы в научных сведениях и согласно цели работы провести исследование закономерностей формирования фазового состава, структуры и свойств функциональных керамик, а также их взаимосвязи в зависимости от условий искрового плазменного спекания и разработку способов получения опытных изделий, как основы для создания высокотехнологичного производства продукции с заданными эксплуатационными свойствами. Для достижения цели работы и развития научного понимания в этой области необходимо решить основные задачи:

1. Исследовать особенности кинетики консолидации и установить влияние режимов искрового плазменного спекания на микроструктуру и фазовый состав керамических материалов, получаемых на основе синтетических порошков и реакционных смесей.
2. Изучить процессы фазовых превращений, возникающих в ходе консолидации порошков и химического взаимодействия реакционных смесей с образованием керамик, при воздействии электроимпульсного разогрева.
3. Установить физико-химические закономерности и механизм формирования функционально-градиентных материалов дискретного (слоистого) типа с неразъемным соединением на основе керамики и стали/жаропрочного сплава, изготовить на их основе конструктивно подобный элемент с профилем лопатки газотурбинного двигателя, с применением технологии искрового плазменного спекания.
4. Исследовать процессы образования и термоустойчивости нестабильных фаз в составе керамики при консолидации реакционной порошковой смеси, а также оценить возможность регулирования пористой структуры керамического каркаса за счет использования порообразователя.
5. Определить физико-химические, механические характеристики и оценить основные функциональные свойства керамик (гидролитическую стойкость, тепло- и температуропроводность, степень поглощения рентгеновского излучения, биосовместимость и биоактивность) согласно нормативным требованиям и установить их

взаимосвязь со структурно-фазовыми характеристиками и режимами искрового плазменного спекания.

6. Разработать способы получения опытных образцов изделий на основе созданных керамических материалов с применением технологии искрового плазменного спекания и оценить их эксплуатационные свойства согласно назначению.

Основываясь на актуальных трендах развития научных основ технологии искрового плазменного спекания, в настоящей работе при решении задач впервые были получены и исследованы следующие керамические системы: алюмосиликатная ($\text{CsAlSi}_2\text{O}_6$) и перовскитоподобная (SrTiO_3) керамика для иммобилизации радионуклидов цезия и стронция; термостойкая (SiC) керамика и функционально-градиентные материалы дискретного (слоистого) типа на ее основе с неразъемным соединением с высоколегированной сталью (X18H15) или жаропрочным сплавом (ЖС6У-ВИ) для изготовления ответственных изделий и устройств; оксидная (Ta_2O_5 и $\text{Ce}^{3+}:\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$) керамика для поглощения и детектирования рентгеновского излучения; биоккомпозитная (Al_2O_3 - и ZrO_2 -фосфатная) керамика для костной регенерации. Впервые на основе данных материалов были разработаны опытные образцы изделий в виде источников ионизирующего излучения, образцов-демонстраторов для устройств газотурбинного двигателя, рентгенпоглощающих защитных экранов для радиотерапии, имплантов для регенеративной и реконструктивной костной хирургии. Высокий уровень приборного оснащения для исследований и испытаний, включая высокоточные методы анализа на источниках синхротронного излучения, позволил комплексно оценить и наработать новые данные о характеристиках и функциональных свойствах керамик и изделий, в том числе, в реальных условиях их эксплуатации согласно назначению.

ГЛАВА 2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

2.1 Реактивы

Для получения микрокристаллических алюмосиликатов методом гидротермального синтеза в качестве прекурсоров использовали метасиликат натрия ($\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), алюминат натрия (NaAlO_2), сульфат алюминия ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$). Для синтеза наночастиц магнетита (Fe_3O_4) в составе алюмосиликатов использовали хлорид железа ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), соль Мора ($\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) и моноэтиленгликоль ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$) для стабилизации размера наночастиц. Корректировку pH водных сред проводили с использованием гидроксида натрия (NaOH), соляной кислоты (HCl) и гидроксида аммония (NH_4OH). Марка чистоты реактивов “хч”, производство АО “ЭКОС-1” (г. Москва, Россия).

Получение алюмосиликатных керамических материалов проводили с использованием порошков синтетических цеолитов структурного типа Na-A, Na-Y и магнитной формы нозеана в составе с Fe_3O_4 , полученных в работе гидротермальным синтезом.

Для получения перовскитоподобных керамических материалов использовали порошки карбоната стронция (SrCO_3) оксида титана (TiO_2), оксида иттрия (Y_2O_3) и оксида циркония (ZrO_2), чистота реактивов “хч”, производство АО “ЭКОС-1” (г. Москва, Россия).

Для конструкции источников ионизирующего излучения закрытого типа была использована сталь марки 40Х24Н12СЛ ГОСТ 2176–77, производство ООО “МеталлПромКонтинент” (г. Челябинск, Россия). Для конструкции ИИИ-открытого типа использовали армирующую матрицу титанового сплава Ti6Al4V (соотношение 90:6:4 мас.%), изготовленную по технологии селективного лазерного плавления на приборе Concept Laser M2 setup (Германия) компанией i3D (г. Москва, Россия).

Синтез высокотемпературной керамики проводили на основе карбида кремния (SiC) и армирующей добавки в виде SiC_w вискероов. Чистота реактивов 98,9 % производство КНР. В качестве связующих добавок и демпферов использовали порошки металлов титана (Ti), никеля (Ni), серебра (Ag), гидрида титана (TiH_2). Чистота порошков 99,9 %, производство ООО “Передовые порошковые технологии” (г. Новосибирск, Россия).

ФГМ образцы были выполнены на основе SiC-керамики, полученной в работе, порошка стали марки ПХ18Н15 ГОСТ 13084-88, производство АО “Полема” (г. Тула, Россия), а также с использованием промышленной SiC-керамики (обозначение “Композит–1600”) и жаропрочного сплава ЖС6У-ВИ ОСТ 1–90126–85, предоставленных ОКБ им. А. Люльки филиал ПАО «ОДК-УМПО» (г. Москва, Россия).

Для получения оксидной радиозащитной керамики применяли порошок оксида тантала (Ta_2O_5), чистота реактива “хч”, производство АО “ЭКОС-1” (г. Москва, Россия). В качестве полимерного покрытия использовали полилактид. Чистота полимера 99 %, производство ООО “Промышленная химия” (г. Москва, Россия).

Получение биокерамических материалов реализовывали с использованием порошков оксида циркония (ZrO_2) и оксида алюминия (Al_2O_3). Реакционную смесь для получения кальций фосфатных компонентов готовили на основе оксида кальция (CaO) и гидрофосфата кальция (CaHPO_4). Чистота порошков 99,98 %, производство АО “ЭКОС-1” (г. Москва, Россия). В качестве порообразующего компонента применяли дисперсный (размер частиц 1–100 мкм) технический углерод марки П-803 ГОСТ 7885–86, производство ООО “ЭкспрессХим” (г. Челябинск, Россия).

Адсорбционное насыщение и механическое допирование алюмосиликатов цезием осуществляли с использованием хлорида цезия (CsCl). Чистота порошка 99,98 %, производство АО “ЭКОС-1” (г. Москва, Россия).

2.2 Гидротермальный синтез алюмосиликатного сырья

Синтез микрокристаллических цеолитов проводили кристаллизацией предварительно приготовленных алюмокремнегелей (гидрогелей) в гидротермальных условиях автоклавирования, с учетом варьирования соотношений $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$.

2.2.1 Синтез цеолита Na-A

Соотношение компонентов составляло $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ в диапазоне 0,5–2,5 и $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 1–6, с достижением химического состава гидрогеля $(3,4)\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (2)\text{SiO}_2 \cdot (170)\text{H}_2\text{O}$.

Гидрогель готовили смешением 58,7 мл дистиллированной воды с поочередным добавлением порций 2,06 М раствора Na_2SiO_3 и 0,28 М раствора NaAlO_2 . Полученный гидрогель интенсивно перемешивали на магнитной мешалке при комнатной температуре (25 °С) в течение 30 мин. Кристаллизацию полученного гидрогеля проводили гидротермальным способом в реакторе емкостью 250 мл с выдержкой 24 ч при температурах 90–150 °С (шаг 10 °С) и давлении 70,1–475,7 кПа. Образующийся осадок алюмосиликатов отфильтровывали, промывали дистиллированной водой и сушили 4 ч при 90 °С на воздухе.

2.2.2 Синтез цеолита Na-Y

Соотношение компонентов составляло $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ в диапазоне 8,5–10,5 и $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 1–6, с достижением химического состава гидрогеля $(14)\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 (10)\text{SiO}_2 (800)\text{H}_2\text{O}$.

Гидрогель готовили смешиванием 10 мл дистиллированной воды с поочередным добавлением 0,45 М раствора $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ и 0,4 М раствора $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ в объемном соотношении 1:9. Полученный гидрогель интенсивно перемешивали на магнитной мешалке при комнатной температуре в течение 30 мин. Кристаллизацию полученного гидрогеля проводили гидротермальной обработкой в реакторе емкостью 250 мл в течение 6 ч выдержки при температурах 110, 130, 150 и 180 °С и давлении 85,7, 215, 475,7 и 1000 кПа соответственно. Полученный осадок цеолита отфильтровывали, промывали дистиллированной водой и сушили на воздухе при 90 °С в течение 1 ч.

2.2.3 Синтез магнитного нозеана

Синтез магнитного нозеана в составе с фазой наночастиц магнетита Fe_3O_4 проводили в две стадии: (1) первоначально получали наночастицы магнетита (Fe_3O_4) методом совместного осаждения в водно-гликолевом растворе (метод Массара) [311]; (2) проводили гидротермальную кристаллизацию алюмокремнегеля в составе с раствором магнитных наночастиц.

Схема синтеза включала: к разбавленному водному раствору моноэтиленгликоля (соотношение МЭГ: вода 1:1) объемом 120 мл при нагревании (80 °С) и постоянном перемешивании на магнитной мешалке добавляли порошки в количестве 12 ммоль $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и 8,3 ммоль $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Далее по каплям приливали 35 мл 24 %-ого раствора NH_4OH и оставляли на 20 мин при перемешивании. К полученному раствору поочередно приливали 17,2 мл 2 М раствора $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и 52,8 мл 0,325 М раствора NaAlO_2 . Полученный раствор оставляли на 30 минут при перемешивании. Температура раствора в течение всего синтеза поддерживалась в пределах 75–85 °С. Далее раствор переливали в автоклав объемом 250 мл и выдерживали в течение 6 ч при температурах 90, 120, 150, 180 °С и давлении 70,1, 198,5, 475,7 и 1000 кПа соответственно. Затем полученный осадок темного цвета отфильтровывали, промывали дистиллированной водой до нейтральной среды фильтрата и сушили при температуре 90 °С в течение 4 ч.

2.3 Холодное прессование с последующим спеканием

Получение керамики проводили путем одноосного холодного прессования при давлении 200 МПа с последующим обжигом в муфельной печи "Nabertherm GmbH" (Германия) при температуре 800 °С в течение 1 ч со скоростью нагрева 20 °С/мин в условиях при атмосферного давления.

2.4 Холодное прессование с последующим микроволновым спеканием

Получение керамических матриц на основе синтетического цеолита Na-Y путем одноосного холодного прессования при давлении 200 МПа с последующим отжигом в системе микроволнового разогрева Milestone flexiWAVE (Италия). Система включала два магнетрона с частотой генерации 2,45 Гц и максимальной мощностью 2,4 кВт, камеру спекания на основе СВЧ-поглощающего материала из карбида кремния. Температура спекания 1000 °С, скорость разогрева 20 °С/мин и время выдержки 60 мин.

2.5 Горячее прессование

Спекание керамических материалов методом горячего прессования (ГП) на основе синтетического цеолита Na-Y осуществляли следующим образом: 1,0 г порошка цеолита помещали в графитовую форму (рабочий диаметр 10 мм), прессовали (давление 20,7 МПа), затем пресс-оснастку с заготовкой порошка помещали в вакуумную камеру (давление 6 Па). Далее проводили горячее прессование при последовательном разогреве до 1000 °С с изотермической выдержкой в течение 5 мин в атмосфере аргона. Скорость нагрева составляла 100 °С/мин. Давление прессования составило 57,3 МПа.

2.6 Искровое плазменное спекание

Получение керамических образцов по технологии ИПС производили путем консолидации дисперсных порошков исследуемых материалов на установке SPS-515S фирмы “Dr. Sinter LAB™” (Япония) согласно методики: навеску порошка помещали в графитовую пресс-форму (рабочий диаметр 10,5, 15,5 и 35 мм), подпрессовывали (давление 20,7 МПа), далее заготовку помещали в вакуумную камеру (10^{-5} атм) между двумя графитовыми электродами, затем спекали и после охлаждения до комнатной температуры производили выемку готового образца из камеры спекания. Разогрев осуществляли однонаправленным низковольтным импульсным током в режиме генерации пакетов импульсов On/Off, то есть количество импульсов/количество пауз составляло 12/2 (39,6/6,6 мс). Температуру ИПС процесса контролировали с помощью оптического пирометра (нижний предел определения 650 °С), сфокусированного на отверстие, расположенное на середине плоскости внешней стенке пресс-формы глубиной 5,5 мм. Для предотвращения припекания консолидируемого порошка к пресс-форме и плунжерам, а также для беспрепятственного извлечения полученного образца использовали прокладку в виде графитовой бумаги толщиной 200 мкм. Для снижения потерь тепла при разогреве пресс-форму оборачивали в теплоизолирующую ткань. В каждом конкретном эксперименте

регулировали температуру и скорость разогрева, время выдержки при максимальной температуре и время охлаждения, характеристики импульсного тока, давление прессования.

Готовые образцы керамик цилиндрического типа подвергались грубой и тонкой полировке на ручной и автоматической шлифовально-полировальных станциях Forcipol 102 “Metkon Instruments Inc.” (Турция) и Mecatech 234 “Presi” (Франция). Изготовление поперечных срезов образцов проводили с использованием автоматического отрезного станка Mecatome T210 “Presi” (Франция). Требуемую дополнительную термообработку образцов осуществляли в муфельных печах “Nabertherm” (Германия).

Общий вид установки, а также схема методологии и схема процесса ИПС, представлены на рисунке 2.1.

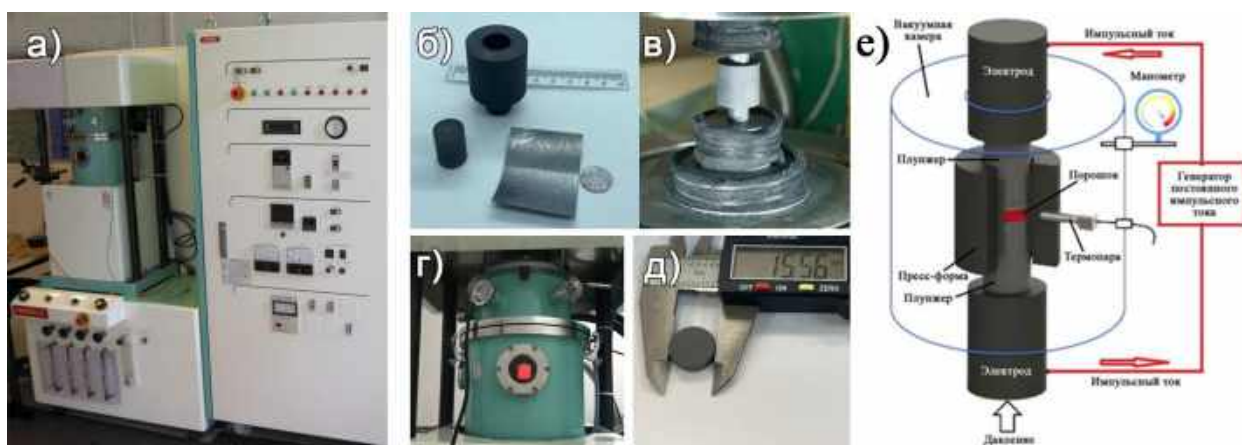


Рисунок 2.1 - Общий вид установки SPS-515S “Dr. Sinter-LAB™” (а), пресс-оснастка в разобранном виде (б) и в сборе с установкой между электродами (в), разогрев в камере спекания (г), образец керамики (д); схема ИПС процесса (е)

2.7 Реакционное искровое плазменное спекание

Реакционное ИПС проводили аналогично описанной в п. 2.3 методике, за исключением того, что в качестве сырья для спекания использовали реакционные смеси (РС): для синтеза перовскитаподобной керамики компонентный состав SrCO_3 и TiO_2 ; для биокерамики CaO и CaHPO_4 в качестве добавки к оксидным шихтам Al_2O_3 и ZrO_2 .

Приготовление РС, в том числе в качестве добавки к оксидам, а также в составе с углеродным порообразователем, проводили механической гомогенизацией сухим “solvent-free” методом в аргоновой среде на планетарной мельнице Tescan XQM-0.4A (КНР) при 800 об./мин в четыре цикла длительностью по 5 мин каждый и 10 минутными паузами между каждым циклом. Для гомогенизации использовали размольные стаканы из диоксида

циркония производства “Changsha Tianchuang Powder Technology Co. LTD” (КНР). В качестве размольных тел использовались шары из диоксида циркония (Ø 10 мм и 5 мм).

Геометрическая форма и размеры полученных образцов керамики цилиндрического типа были идентичны образцам изготовленным ИПС согласно п. 2.6 и зависели от режимов процесса спекания и природы исходных порошков.

2.8 Получение ФГМ с неразъемным соединением системы карбидокремниевая керамика-сталь/сплав по технологии ИПС

2.8.1 ФГМ состава SiC-керамика—высоколегированная сталь X18H15

Получение ФГМ с неразъемным соединением реализовывали с применением технологии ИПС с использованием нержавеющей стали X18H15 и образцов SiC-керамики, разработанных с применением методики п. 2.3 и описанных в главе 5, по следующей схеме: образцы SiC-керамики и стали (рис. 2.2а) помещали в графитовую пресс-форму цилиндрического типа (размер: внешний диаметр 30 мм, внутренний диаметр 15,5 мм, высота 30 мм), которая отличается от стандартного типа пресс-форм наличием дополнительного сквозного окна для контроля температуры (рис. 2.2б). Разогрев проводили в камере спекания в среде вакуума (давление 6Па) (рис. 2.2в). Контроль температуры образца осуществляли оптическим пирометром с поверхности образцов в области их контакта (рис. 2.2г). Охлаждение образцов осуществляли в течение 1 ч в среде вакуума.

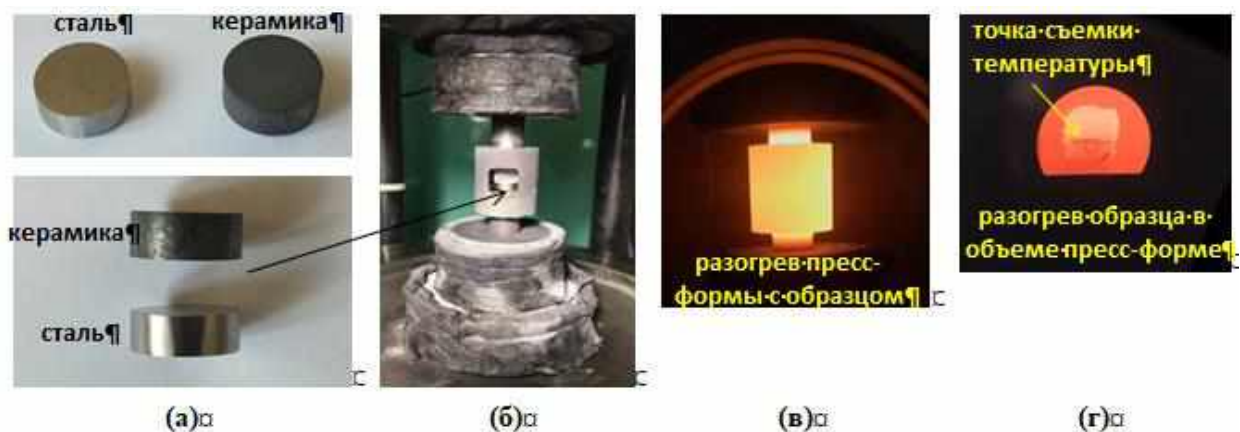


Рисунок 2.2 - Общий вид (а) образцов SiC-керамики и стали для соединения, (б) их расположение в пресс-форме, (в) разогрев пресс-формы в камере спекания, (г) область контроля температуры в месте контакта (соединения) образцов

Была проведена серия экспериментов по получению образцов ФГМ с неразъемным соединением, методология которых отличалась в подходах, основанных на диффузионном спекании и спекании с использованием металлических добавок в качестве связующих и

демпферных компонентов. Типы и виды добавок, а также общий вид полученных образцов цилиндрической формы представлены в гл. 5 настоящей работы.

2.8.2 ФГМ состава SiC-керамика (или SiC/SiCw керамика)—жаропрочный сплав ЖС6У-ВИ

Для получения образцов ФГМ с неразъемным соединением по технологии ИПС были использованы:

- образцы SiC-керамики и образцы в составе с армирующей добавкой 10 мас.% SiCw вискером (SiC/SiCw) (рис. 2.3), полученные в рамках данного исследования по технологии ИПС согласно методике в п. 2.3 и описанных в главе 5;

- образцы жаропрочного сплава ЖС6У-ВИ (ГОСТ 1 90126–85) в виде заготовок размером 40х8х14 мм (рис. 2.3), предоставленные для использования «ОКБ им. А. Люльки» филиал ПАО «ОДК-УМПО» (г. Москва);



Рисунок 2.3 - Общий вид образцов жаропрочного сплава ЖС6У-ВИ и образцов SiC-керамики и ее армированной формы SiC/SiCw, полученных ИПС

- спекающие добавки в виде композитных смесей высокодисперсных порошков металлов на основе связующего титана (Ti), никеля (Ni) и серебра (Ag) для компенсации ТКЛР: система (30 мас.%)Ti-(70 мас.%)Ag (Ti-Ag) и система (30 мас.%)Ni-(70 мас.%)Ag (Ni-Ag);

- демпферная прослойка на основе молибдена в виде плотного слоя тонкого цилиндра (таблетки), предварительно полученного по технологии ИПС из коммерческого порошка: температура спекания 1600 °С, скорость нагрева 100 °С /мин., время выдержки при максимальной температуре 5 мин, давление прессования 30 МПа, время охлаждения 30 мин в среде вакуума;

- графитовые пресс-формы (ПФ) 2 шт размером: ПФ-№1 внешний диаметр 30 мм, высота 30 мм, внутренний 8 мм; ПФ-№2 внешний диаметр 30 мм, высота 30 мм, внутренний 14 мм, в комплекте с плунжером для подпрессовки размером: высота 15 мм, диаметр 14 мм;

- ткань войлоковая для предотвращения теплопотерь при разогреве пресс-оснастки;

- графитовая бумага (толщина 0,2 мм) для изоляции и предотвращения припекания образцов к стенкам пресс-формы и плунжерам;

Сборку пресс-оснастку проводили по следующей схеме: графитовые пресс-формы 2 шт оборачивали в теплоизоляционную ткань (рис. 2.4а, б), и затем в одну из них, имеющую фаску вокруг рабочей зоны, помещали образец жаропрочного сплава (рис. 2.4в, г). Сверху устанавливали вторую пресс-форму (рис. 2.4д, е). Далее в пресс-конструкцию последовательно помещали: слой металлической связки на основе порошка Ni-Ag массой 0,3 г (рис. 2.4ж), прослойку демпфера в виде плотной таблетки молибдена массой 1,77 г (рис. 2.4з), слой металлической связки Ti-Ag массой 0,3 г (рис. 2.4и), образец полученной в ходе работы керамики SiC или SiC/SiCw (рис. 2.4к) и прокладку графитовой фольги (рис. 2.4л). Сборку завершали установкой верхнего плунжера (рис. 2.4м).

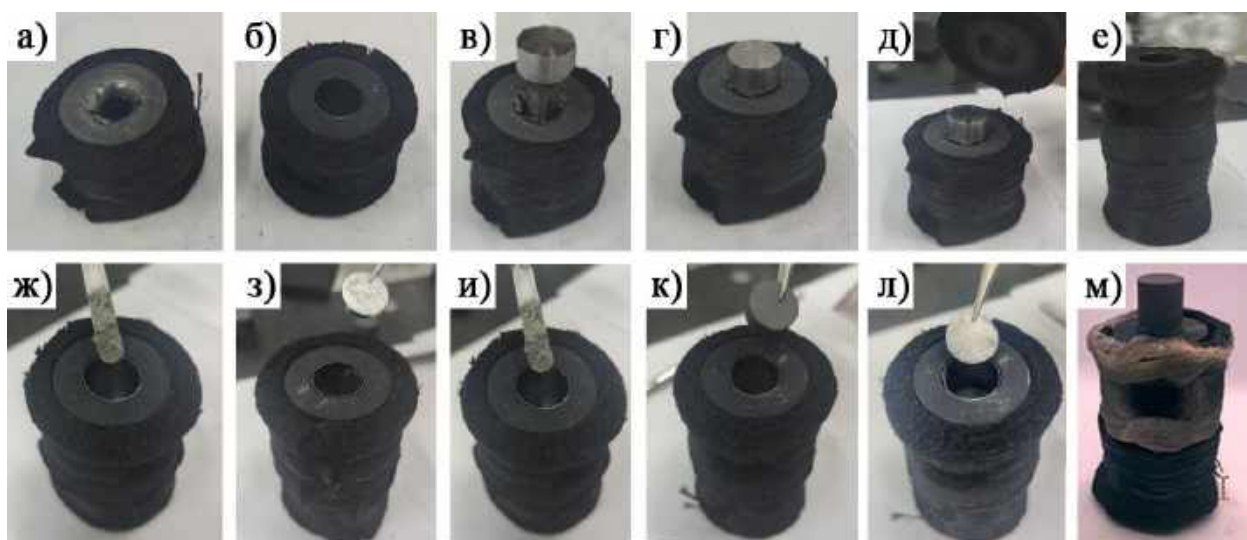


Рисунок 2.4 - Схема сборки пресс-оснастки для получения образцов ФГМ с неразъемным соединением SiC-керамика (или SiC/SiCw-керамика)—жаропрочный сплав ЖС6У-ВИ с применением технологии ИПС

Пресс-оснастку в собранном виде (рис. 2.5а) устанавливали в камеру спекания установки ИПС (рис. 2.5б), вакуумировали (рис. 2.5в) и далее разогревали (рис. 2.5г). Разогрев проводили в среде вакуума. Температура процесса 1000 °С, скорость разогрева 100 °С/мин, время выдержки при максимальной температуре 5 мин и давление прессования (сила нагрузки 4 кН). Контроль температуры образца осуществляли оптическим пирометром с поверхности прессформы (рис. 2.5в). Охлаждение образцов осуществляли в течение 40 мин в вакуумной камере спекания. Далее пресс-оснастку вынимали из камеры спекания, распрессовывали и извлекали образец. Извлеченный образец очищали от графитовой фольги и графита на шлифовальном круге с использованием абразивной бумаги

САМІ зернистостью 400, 600, 800 и 1200 и последующая полировка алмазной суспензией с размером частиц 9, 3, 1 мкм и 0,04 мкм.

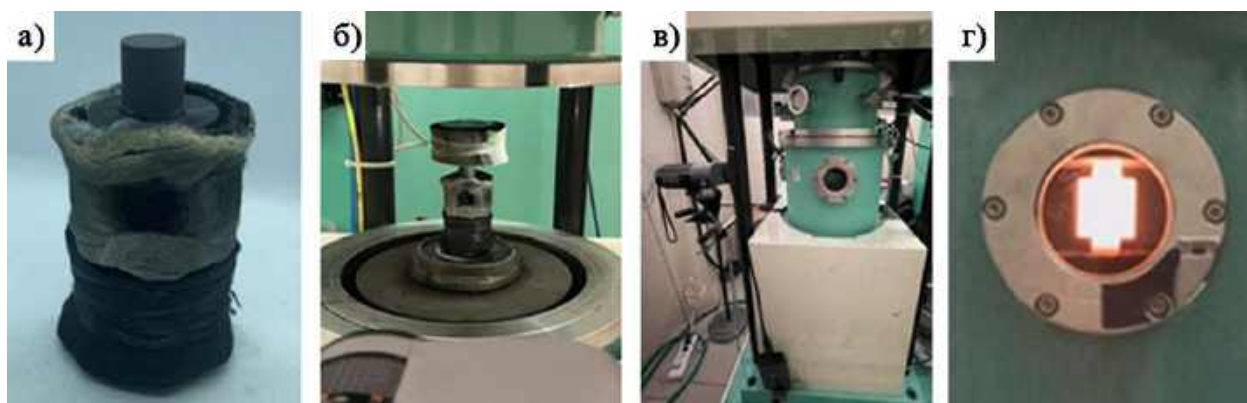


Рисунок 2.5 - Эксперимент по получению образцов ФГМ с неразъемным соединением SiC-керамика (или SiC/SiCw-керамика)—жаропрочный сплав ЖС6У-ВИ по технологии ИПС

Общий вид полученных образцов ФГМ с неразъемным соединением представлен в гл. 5 п. 5.3 настоящей работы.

2.8.3 ФГМ состава промышленная SiC-керамика (“Композит-1600”)—жаропрочный сплав ЖС6У-ВИ

Для получения образцов с неразъемным соединением по технологии ИПС были использованы:

- образцы промышленной SiC-керамики (“Композит-1600”), предоставленные для использования «ОКБ им. А. Люльки» филиал ПАО «ОДК-УМПО» (г. Москва) в виде прямоугольного бруска размером 54.2x8x8 мм (рис. 2.6а), разделенная резанием на фрагменты размером 8x8x6 мм (рис. 2.6б);

- заготовки жаропрочного сплава ЖС6У-ВИ (ГОСТ 1 90126-85) в виде заготовки размером 40x8x12,9 мм (рис. 2.6в), предоставленные для использования «ОКБ им. А. Люльки» филиал ПАО «ОДК-УМПО» (г. Москва);

- спекающие добавки в виде композитных смесей высокодисперсных порошков металлов на основе связующего титана (Ti), никеля (Ni) и демпфера серебра (Ag) для компенсации ТКЛР: система (30 мас.%)Ti-(70 мас.%)Ag (Ti-Ag) и система (30 мас.%)Ni-(70 мас.%)Ag (Ni-Ag);

- связующая прослойка на основе композитной смеси титана (Ti) и демпфера серебра (Ag), предварительно полученная по технологии ИПС: температура спекания 950 °С, нагрева 100 °С /мин., время выдержки при максимальной температуре 5 мин, давление прессования 30 МПа, время охлаждения 30 мин в среде вакуума;

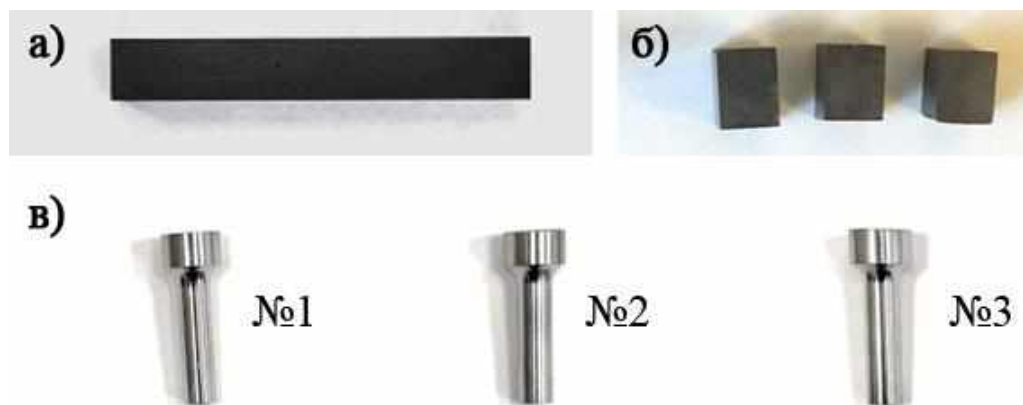


Рисунок 2.6 - Общий вид образцов: (а)- промышленная SiC-керамика (“Композит-1600”); (б)- заготовки фрагментов SiC-керамики (а); (в)- образцы жаропрочного сплава ЖС6У-ВИ

- демпферная прослойка на основе молибдена в виде плотного тонкого цилиндра (таблетки), предварительно полученного по технологии ИПС из коммерческого порошка: температура спекания 1600 °С, скорость нагрева 100 °С /мин, время выдержки при максимальной температуре 5 мин, давление прессования 30 МПа, время охлаждения 30 мин в среде вакуума;

- графитовые пресс-формы (ПФ) 2 шт размером: ПФ-№1 внешний диаметр 30 мм, высота 30 мм, внутренний 8 мм; ПФ-№2 внешний диаметр 30 мм, высота 30 мм, внутренний 12 мм, в комплекте с плунжером для подпрессовки размером: высота 15 мм, диаметр 12 мм;

- ткань войлоковая для предотвращения тепловых потерь при разогреве пресс-оснастки (рис. 2);

- графитовая бумага (толщина 0,2 мм) для изоляции и предотвращения припекания образцов к стенкам пресс-формы и плунжерам;

- порошок графита в качестве вспомогательного материала для заполнения свободного пространства в пресс-форме и равномерного распределения нагрузки на образец при разогреве заготовки.

Сборку пресс-оснастки и последующий эксперимент по получению образца ФГМ проводили аналогично методике, описанной в пункте 2.8.2 (рис. 2.4 и 2.5). Режимы процесса также соответствовали указанной методике: температура 1000 °С, скорость разогрева 100 °С/мин, время выдержки при максимальной температуре 5 мин и давление прессования (сила нагрузки 4 кН), охлаждение 40 мин.

Общий вид полученных образцов ФГМ с неразъемным соединением представлены в гл. 5 п. 5.3.3 настоящей работы.

2.8.4 ФГМ состава SiC-керамика—высоколегированная сталь X18H15 геометрического профиля лопатки газотурбинного двигателя

Для получения образцов ФГМ с неразъемным соединением геометрического профиля лопатки турбины по технологии ИПС были использованы:

- образцы заготовок SiC-керамики сложного профиля, полученные в рамках данного исследования по технологии ИПС, согласно методике ниже;
- образцы заготовок высоколегированной стали X18H15 сложного профиля, полученные в рамках данного исследования по технологии ИПС, согласно методике ниже;
- спекающая добавка в виде композитной смеси высокодисперсных порошков металлов на основе связующего титана (Ti) и серебра (Ag) для компенсации ТКЛР: система (30 мас.%)Ti-(70 мас.%)Ag (Ti-Ag);
- демпферная прослойка на основе Mo в виде плотного слоя толщиной 2 мм сложного профиля, предварительно полученного по технологии ИПС из коммерческого порошка: температура спекания 1600 °С, скорость нагрева 100 °С /мин., время выдержки при максимальной температуре 5 мин, давление прессования 30 МПа, время охлаждения 30 мин в среде вакуума;
- графитовая пресс-оснастка сложного профиля, специально спроектированная и изготовленная в рамках данного исследования (см. гл. 5 п. 5.4);
- ткань войлоковая для предотвращения теплопотерь при разогреве пресс-оснастки;
- графитовая бумага (толщина 0,2 мм) для изоляции и предотвращения припекания образцов к стенкам пресс-формы и плунжерам;

Получение образца заготовки SiC-керамики профиля лопатки турбины

В графитовую пресс-форму, с предварительно размещенной графитовой бумагой и обернутую в теплоизоляционную ткань, помещали 3 г навески порошка SiC и сверху устанавливали плунжер. Далее пресс-конструкцию помещали в камеру спекания, вакуумировали (остаточное давление 6 Па), затем проводили разогрев импульсным током. Температуру процесса контролировали с помощью оптического пирометра, сфокусированного на отверстие, расположенном на середине плоскости внешней стенки пресс-формы глубиной 5,5 мм. Для предотвращения припекания консолидируемого порошка к пресс-форме и плунжерам, а также для легкого извлечения полученного компаунда, использовали графитовую фольгу толщиной 200 мкм. Характеристика импульсного тока в режиме периодичной подачи On/Off пакетами 12/2 (длительность пакета импульса 39.6 мс / пауза 6.6 мс). Максимальная сила тока при спекании составила 1200 А, напряжение 4 В. Температура процесса составила 1900 °С, скорость разогрева

100 °С/мин, время выдержки при максимальной температуре 5 мин, давление прессования 50 МПа, время охлаждения 40 мин. Общий вид образца SiC-керамики сложного профиля представлен на рисунке 2.7.



Рисунок 2.7 - Образец заготовки SiC-керамики профиля лопатки турбины, полученного по технологии ИПС

Получение образца заготовок высоколегированной стали X18H15 профиля лопатки турбины

Получение образца стали из порошка стали ПХ18Н15 проводили аналогично вышеописанной методики при следующих режимах ИПС: температура 1000 °С, скорость разогрева 100 °С/мин, давление прессования 25 МПа, время охлаждения 40 мин. Общий вид образца заготовки стали сложного профиля представлен на рисунке 2.8.



Рисунок 2.8 - Образец заготовки стали X18H15 профиля лопатки турбины, полученного по технологии ИПС

Получение ФГМ с неразъемным соединением профиля лопатки турбины

Получение ФГМ реализовывали с использованием образцов заготовок SiC-керамики и стали X18H15, полученных согласно методикам выше, путем формирования неразъемного соединения на границе контакта керамики и стали в условиях ИПС. Первоначально в специально разработанную графитовую пресс-форму, с установленным нижним плунжером и размещенной графитовой бумагой (рис. 2.9а, б), помещали изготовленный образец заготовки стали X18H15 (рис. 2.9в). Далее сверху помещали первый

слой металлической связки в виде порошка Ti-Ag массой 0,3 г (рис. 2.9г). Затем устанавливали прослойку демпфера в виде плотного Мо массой 1,77 г (рис. 2.9д) и вносили порошок связки Ti-Ag массой 0,3 г (рис. 2.9е). Следом помещали образец заготовки SiC-керамики сложного профиля (рис. 2.9ж) и сверху размещали слой графитовой бумаги (рис. 2.9з) и устанавливали верхний плунжер (рис. 2.9е, и).

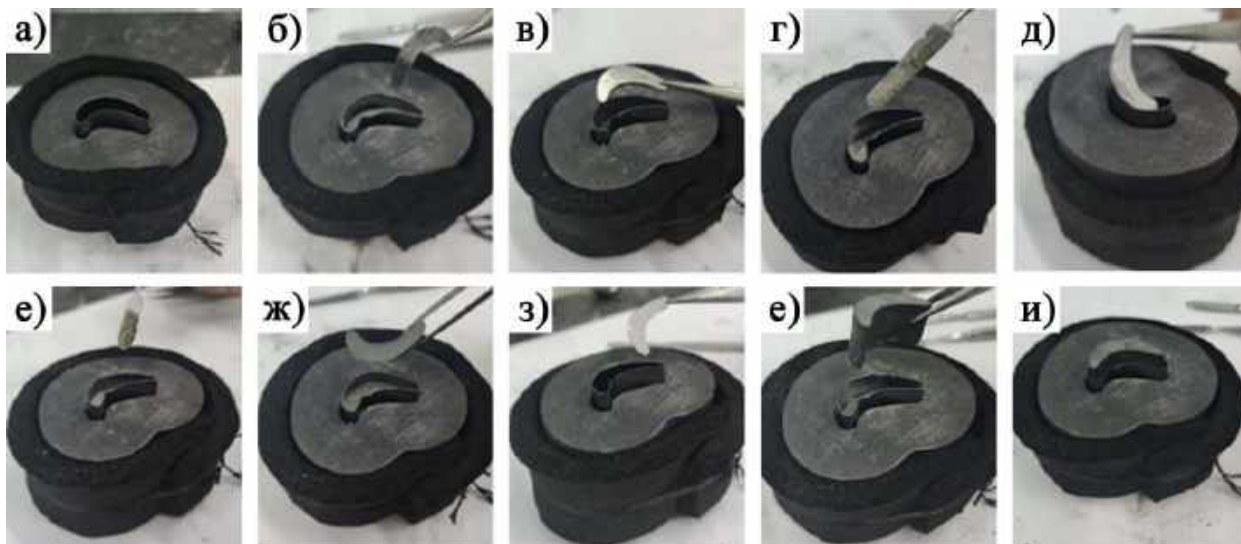


Рисунок 2.9 - Схема сборки пресс-оснастки для получения ФГМ с неразъемным соединением SiC-керамика—высоколегированная сталь X18H15 профиля лопатки турбины, с применением технологии ИПС

Пресс-оснастку в собранном виде (рис. 2.10а) устанавливали в камеру спекания (рис. 2.10б), вакуумировали (рис. 2.10в) и далее разогревали (рис. 2.10г). Разогрев проводили в среде вакуума. Температура процесса 1000 °С, скорость разогрева 100 °С/мин, время выдержки при максимальной температуре 5 мин и давление прессования (сила нагрузки 4 кН). Контроль температуры образца осуществляли оптическим пирометром с поверхности прессформы. Охлаждение образцов осуществляли в течение 30 мин в вакуумной камере спекания. Пресс-конструкцию вынимали из камеры, распрессовывали и извлекали образец.

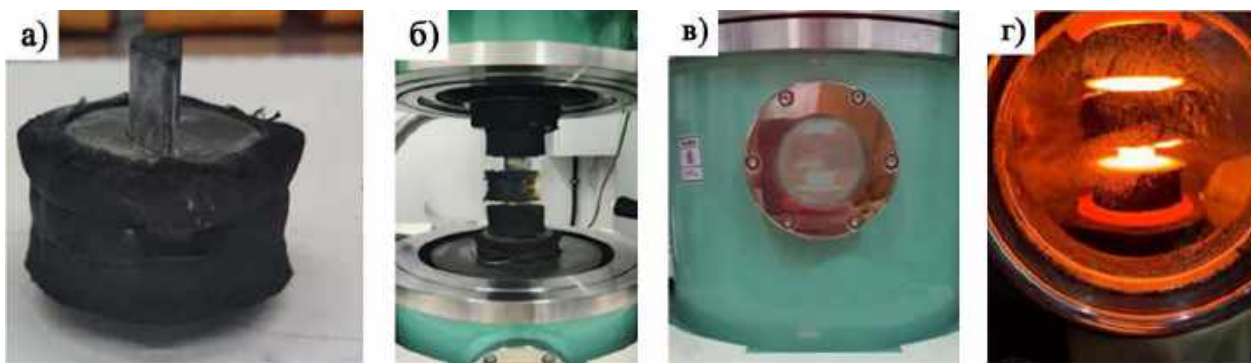


Рисунок 2.10 - Эксперимент по получению ФГМ с неразъемным соединением SiC-керамика—высоколегированная сталь X18H15 профиля лопатки турбины, с применением технологии ИПС

2.9 Физико-химические методы исследования

Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили на многоцелевых рентгеновских дифрактометрах D8 Advance “Bruker AXS” (Германия) и Colibri “Буревестник” (Россия): CuK α -излучение, Ni-фильтр, средняя длина волны (λ) 1,5418 Å, диапазон углов съемки 5-90 °, шаг сканирования 0.02 °, скорость регистрации спектров – 5 °/мин.

Аппроксимацию дифрактограмм проводили с использованием ПО “fityk” функцией Войта. Размер кристаллитов (D) рассчитывался по формуле Дебая-Шеррера:

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos(\theta)}, \quad (2.1)$$

где K– безразмерный коэффициент, зависящий от формы частиц, λ – длина волны рентгеновского излучения, β – полная ширина на полувысоте (FWHM), θ – угол дифракции.

Растровая электронная микроскопия (РЭМ) осуществлялась на приборах CrossBeam 1540 XB “Carl Zeiss” (Германия) и Ultra 55 “Carl Zeiss” (Германия) при ускоряющем напряжении 5–15 кВ и токе пучка $I \approx 100$ пА.

Оптическая микроскопия выполнялась на металлографическом микроскопе Eclipse MA200 “Nikon” (Япония).

Энергодисперсионная рентгеновская спектрометрия (ЭДС) проводилась при ускоряющем напряжении 20 кВ с использованием оксфордского детектора X-Max (Германия) в комплекте электронного микроскопа Ultra 55 “Carl Zeiss” (Германия), а также с использованием приставки ЭДС “Bruker” (Германия) на микроскопе CrossBeam 1540 XB “Carl Zeiss” (Германия).

Энергодисперсионный рентгенофлуоресцентный анализ (РФЛА) выполняли на спектрометре EDX-7000P “Shimadzu” (Япония): Rh-анод, напряжение на трубке 50 кВ, анодный ток 100 мкА, время экспозиции 100 с, давление 30 Па, диаметр облучаемой зоны 10 мм.

Лазерная дифракция (гранулометрия) реализовывалась на приборах Analysette 22 NanoTec plus “Fritsch GmbH” (Германия) и G3-ID “Malvern Instruments Ltd” (Великобритания) с числом измерений по 3 анализа для каждого образца, далее результаты усреднялись.

Термогравиметрический анализ (ТГА) проводили на дериватографах Q-1500 системы F.Paulik, J.Paulik, L.Erdey (Венгрия) и DTG 60H “Shimadzu” (Япония) на воздухе и в аргоне в платиновом тигле при скорости нагрева 5 и 10 °С/мин до предельной температуры 1000 °С, навеска образцов составляла 20-30 мг.

Результаты атомно-абсорбционной спектрометрии (ААС) получали на спектрометре AA-6800 “Shimadzu” (Япония) с дейтериевым корректором фона в пламенном режиме.

Исследования низкотемпературной (77 К) адсорбции азота проводились на автоматических сорбционных анализаторе Autosorb IQ “Quantochrome” (США). Для расчета удельной площади поверхности (удельной поверхности) применяли метод БЭТ [312], распределение пор по размерам, а также объем мезопор вычислялись по методу ВЈН [313], а объем микропор – по методу t-plot [314].

Интрузию ртути исследовали на приборе AutoPore IV “Micromeritics GmbH” (США) с измерениями в два этапа: в условиях низкого (0,51 psi) и высокого давлений (32998 psi). Расчет распределения пор по размерам проводился по уравнению Уошборна [315].

Магнитные характеристики исследовали на СКВИД-магнитометре “Quantum Design” (США) и вибромагнитометре LakeShore 7401 VSM “Lake Shore Cryotronics Inc” (США).

Измерение удельной (экспериментальной) плотности ($\rho_{\text{эксп}}$) проводили методом гидростатического взвешивания на весах AdventurerTM “OHAUS Corporation” (США).

Относительную плотность ($\rho_{\text{отн}}$) рассчитывали как отношение $\rho_{\text{эксп}}$ к теоретическому значению плотности материала, по формуле:

$$\rho_{\text{отн}} = \left(\frac{\rho_{\text{отн}}}{\rho_{\text{отн}}} \right) \times 100\% \quad (2.2)$$

Расчет относительной плотности ($\rho_{\text{отн}}$) от теоретической образцов биокерамики композитного состава проводили по формуле:

$$\rho_{\text{отн}}(\%) = 100 / \left(\frac{\omega_1}{\rho_1} + \frac{\omega_2}{\rho_2} \right), \quad (2.3)$$

где ω_1 и ω_2 - массовая доля компонента, ρ_1 и ρ_2 - теоретическая плотность компонента.

Для расчета общей пористости образцов биокерамики использовали формулу:

$$\text{Пористость}(\%) = 100 - \left(\left(\frac{\rho_{\text{эксп}}}{\rho_{\text{отн}}} \right) \times 100 \right) \quad (2.4)$$

2.10 Дилатометрические исследования

Кинетику усадки порошка магнитного цеолита при нагревании проводили на дилатометре DIL 402 PC “Netzch” (Германия) в условиях разогрева от 20 до 1000 °С со скоростью 5 °С/мин в аргоне. Подготовка образца для исследования проводили путем его смешивания с пластификатором (каучук в бензине) 2 мас.% и последующим холодным прессованием при давлении 280 МПа. После этого цилиндрические образцы 6 мм и высотой

11 мм отжигали в вакуумной трубчатой печи при температуре до 500 °С для удаления пластификатора.

Кинетику усадки Ta_2O_5 , в том числе, в составе с температуропонижающей спекающей добавкой LiF, проводили на вышеуказанном приборе в условиях разогрева от 20 до температуры 1500 °С со скоростью 5 °С/мин в аргоне. Образцы для исследования готовили прессованием в разъемной пресс-форме при давлении 200 МПа на прессе ИП-250М с получением компактов цилиндрической формы диаметром 8 мм и высотой 11 мм массой 3,5 г.

Зависимости скорости усадки (dl/dt) от температуры для всех исследуемых образцов были рассчитаны с помощью встроенного программного обеспечения. Объемная плотность полученных заготовок и спеченных образцов были определены по результатам измерения размеров с помощью микрометра и взвешивания.

2.11 Исследования на источниках синхротронного излучения

Рентгенодифракционные эксперименты *in situ* с нагревом проводились с использованием синхротронного излучения (СИ) на станции 5-Б “Дифракционное кино” накопителя ВЭПП-3 [316] в ЦКП СЦСТИ на базе комплекса ВЭПП-4–ВЭПП-2000 в Институте ядерной физики им. Будкера СО РАН [317]. Дифрактограммы регистрировали однокоординатным детектором ОД-3 [318]. Длина волны монохроматического излучения составляла 1.51 Å в диапазоне углов сканирования 2θ 18–50 град. Образцы помещали в специальную печь, которую нагревали с постоянной скоростью 15 °С/мин до 400 °С и 5 °С/мин до 1000 °С. Время экспозиции ОД-3 было установлено 60 сек.

Исследование методом микрофокусного рентгенофазового анализа (μРФА) проведено на экспериментальной станции «Микрофокус» источника синхротронного излучения «Сибирь-2» НИЦ «Курчатовский институт» (К2.2, «КИСИ-Курчатов»). Источником излучения станции является поворотный магнит с индукцией 1,72 Тл. Размер источника Г×В 700×45 мкм, эмиттанс Г×В $9 \times 10^{-5} \times 9 \times 10^{-8}$ рад×см. Экспериментальная схема включала в себя 2 плоских 1100 мм рентгеновских зеркала с Pt-покрытием, расположенные в схеме +n -n, и выставленных на угол $2\theta=2.67$ мрад на расстоянии 9,4 и 16,1 м от источника соответственно, что обеспечивало срез по энергии излучения ~ 30 кэВ при вертикальном смещении пучка на 37 мм. Монохроматизация излучения до энергии 12 кэВ ($\lambda=1,0332$ Å), производилась при помощи двукратного многослойного монохроматора Ni/C с размером периода 32 Å, расположенного также в схеме +n -n на расстоянии 18,6 м от источника. Энергетическое разрешение монохроматора $\delta E/E=2,5 \times 10^{-2}$. Конечная фокусировка производилась при помощи трансфокатора из 19

составных преломляющих бериллиевых линз, расположенном на расстоянии 23,3 м от источника и 1,4 м от образца. На позиции образца размер сфокусированного пучка составлял 30x30 мкм. Ввиду разницы длины волны между лабораторным прибором ($\lambda=1,518 \text{ \AA}$) и источником синхротронного излучения ($\lambda=1,0332 \text{ \AA}$), все данные были переведены в вектор рассеяния Q-вектор (вектор рассеяния) - описывает дифракцию независимо от длины волны излучения и напрямую связан с межплоскостными расстояниями в кристалле согласно следующей формуле:

$$Q = 4\pi \sin\theta/\lambda \quad (2.5)$$

Соответствующие дифрактограммы представлены в координатных осях: ось абсцисс “Q-вектор” и ось ординат “Шаг сканирования” — это шаг перехода сфокусированного рентгеновского пучка по исследуемой поверхности образца.

2.12 Определение механических характеристик

Механическую прочность при сжатии для керамических образцов цилиндрической формы диаметром 10,3 и 15,3 мм, высотой 3-8 мм, а также механическую прочность при сдвиге для образцов ФГМ, определяли на разрывной машине Autograph AG-X plus 100 kN “Shimadzu” (Япония), со скоростью нагрузки 0,5 мм/мин. Погрешность измерения нагрузки при прямом ходе (нагружении) от измеряемой нагрузки диапазона измерения не более $\pm 1 \%$.

Микротвердость керамических образцов измеряли по методу Виккерса на автоматическом микротвердомере HNV-G-FA-D “Shimadzu” (Япония), при различных нагрузках HV (0,2, 0,5, 1 и 2) в зависимости от типа образца. Для задачи анализа дисперсии значений микротвердости, полученных индентированием поверхностей керамических образцов, были построены диаграммы размаха («box and whisker» plots). Этот метод визуализации данных успешно зарекомендовал себя при анализе керамик самого различного типа [319–321], значительно расширяя аналитические возможности в том числе и при обработке результатов инструментального индентирования керамики по сравнению с использованием только средних значений микротвердости [184]. На основе анализа параметров диаграмм сделаны выводы о вариации свойств поверхности керамики, о дисперсии микротвердости в различных областях поверхности материала, а также дана оценка кумулятивного влияния различных факторов (состава, микроструктуры, технологических режимов) на итоговые механические характеристики образцов.

Величину деформации образцов биокерамики при нагрузке на сжатие рассчитывали по формуле:

$$\text{Деформация (\%)} = 100 - \left(\frac{l_1}{l_2} \times 100\right), \quad (2.6)$$

где l_1 - начальная высота и l_2 - конечная высота образца (мм) в диапазоне нагрузки 3000–5000 Н.

2.13 Определение сорбционных характеристик

2.13.1 Исследование статической сорбции

Исследование сорбционных свойств образцов синтетических цеолитов, полученных при различной температуре гидротермального синтеза по методике, описанной в п. 2.2, проводили в условиях статической сорбции стабильных изотопов цезия из дистиллированной воды. Изотермы сорбции получали с использованием растворов с различной концентрацией стабильных изотопов цезия, значение рН жидких сред составляло $6,0 \pm 0,5$. Исходная концентрация ионов стабильного цезия в модельных растворах составляла 150 мг/л.

Эксперименты проводили по следующей схеме. Навеску сорбента 10 мг помещали в пробирку эппендорфа и приливали 10 мл раствора стабильного цезия, соотношение Т:Ж составляло 1:1000. Серия пробирок закреплялась на вертикальном шейкере и примешивалась со скоростью 20 об/мин. Сорбция осуществлялась в течение 48 ч. После чего раствор отделялся от отработанного сорбента с помощью фильтра “синяя лента” и определялось остаточное содержание стабильных ионов цезия методом атомно-абсорбционной спектроскопии на приборе АА-6800 “Shimadzu” (Япония).

Расчет степени очистки (СО, %) проводили согласно формуле:

$$\text{СО} = \frac{C_0 - C_1}{C_0} \cdot 100\%, \quad (2.7)$$

где C_0 – исходная концентрация Cs^+ в растворе, мг/л; C_1 – концентрация Cs^+ в растворе после сорбции, мг/л.

Механизм сорбции оценивали на основании изотерм сорбции Cs^+ , представляющих зависимость количества адсорбированного вещества от концентрации раствора при постоянной температуре. При описании изотерм сорбции использовали общеизвестные модели сорбции на границе тв/ж.

Уравнение Фрейндлиха:

$$\Gamma = K_f \cdot C^m, \quad (2.8)$$

где C – равновесная концентрация Cs^+ (мг/л); K_f – константа Фрейндлиха, характеризующая относительную адсорбционную способность и представляющая собой величину адсорбции при равновесной концентрации равной единице; m – показатель

неоднородности обменных центров, характеризующий изменение теплоты адсорбции в зависимости от степени их заполнения,

Уравнение Ленгмюра:

$$\Gamma = G_{\max} \frac{K_L \cdot C}{1 + K_L \cdot C}, \quad (2.9)$$

где $G_{\max}$ – значение предельной сорбции (мг/г); C – равновесная концентрация Cs^+ (мг/л); K_L – константы адсорбционного равновесия, характеризующие энергию связи адсорбент-адсорбат,

Комбинированное уравнение Ленгмюра-Фрейндлиха:

$$\Gamma = G_{\max} \frac{K_{Lf} \cdot C^m}{1 + K_{Lf} \cdot C^m}, \quad (2.10)$$

где $G_{\max}$ – значение предельной сорбции (мг/г); C – равновесная концентрация Cs^+ (мг/л); K_{Lf} – константы адсорбционного равновесия, характеризующие энергию связи адсорбент-адсорбат; m – показатель неоднородности обменных центров, характеризующий изменение теплоты адсорбции в зависимости от степени их заполнения. Аппроксимацию экспериментальных данных казанными уравнениями в нелинейной форме проводили с использованием ПО “SciDavis”.

2.13.2 Сорбционное насыщение

Порошки синтетических алюмосиликатов партиями по 10 г помещали в колбы с 200 мл раствора хлорида цезия ($\omega(CsCl) = 5$ г/л) и выдерживали 24 ч на шейкере при комнатной температуре 25 °С для достижения максимального сорбционного насыщения. Далее порошки цеолитов отфильтровывали, промывали дистиллированной водой и сушили при 100 °С, до полного удаления избыточной влаги. Концентрацию адсорбированных ионов цезия определяли методом ААС, по их остаточному содержанию в растворе после выемки порошка, а также методом РФЛА по его количественному содержанию на поверхности порошка.

Эффективность сорбции (RE) рассчитывали по формуле:

$$RE = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \cdot 100\%, \quad (2.11)$$

где C_0 и C_e исходная и равновесная концентрации ионов Cs^+ , мг/л.

2.14 Определение гидролитической стойкости

Гидролитическую стойкость керамических образцов оценивали по скорости выщелачивания ионов цезия и стронция, а также модельных продуктов их деления, при длительном контакте с дистиллированной водой при комнатной (25 °С) температуре,

согласно ГОСТ Р 52126-2003 [322]. Определение концентрации десорбируемых ионов из матриц в раствор проводили на 1, 3, 5, 7, 14 и 30 сут с применением метода ААС. Обработку результатов испытаний проводили по формуле:

$$R_n^i = m_n^i / (M_0^i \cdot S \cdot t_n), \text{ г}/(\text{см}^2 \cdot \text{сут}), \quad (2.12)$$

где m_n^i — масса, г, элемента i , выщелоченного за n -ый интервал времени испытания t_n , сутки, M_0^i — массовая концентрация, г/г, элемента i в матрице, S — площадь открытой геометрической поверхности образца, см^2 .

Расчёт эффективного коэффициента диффузии (D_e) произведен путем математических преобразований второго закона Фика по методике [31]:

$$\frac{\Sigma m}{M_0} = 2 \left(\frac{D_e}{\pi} \right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{S}{V} \right)^{\frac{1}{2}} t^{\frac{1}{2}} + \alpha, \quad (2.13)$$

где m — масса цезия, мг, выщелоченная за интервал времени t , с, M_0 — начальное количество цезия в образце, мг, D_e — эффективный коэффициент диффузии, $\text{см}^2/\text{с}$, S — площадь поверхности образца, см^2 , V — объём образца, см^3 , α — параметр, учитывающий первоначальный унос цезия (не связанный с диффузионным перемещением, цезий уносится при контакте выщелачивающего раствора с поверхностью образца).

Для вычисления данное уравнение приводилось к линейному виду путем введения коэффициента K , который является тангенсом угла наклона прямой зависимости выщелоченной из образца доли цезия от квадратного корня времени контакта материала с выщелачивающим агентом:

$$K = 2 \left(\frac{D_e}{\pi} \right)^{0,5} \cdot \left(\frac{S}{V} \right) \quad (2.14)$$

Эффективный коэффициент диффузии был рассчитан в соответствии с

$$D_e = \frac{K^2 \cdot \pi}{4} \cdot \left(\frac{V}{S} \right)^2 \quad (2.15)$$

Показатель выщелачивания (L) был рассчитан как десятичный логарифм величины, обратной диффузии [32]:

$$L = \lg \frac{1}{D_e}, \quad (2.16)$$

Оценка доминирующего механизма выщелачивания на основании зависимости десятичного логарифма накопленной доли выщелоченного радионуклида (B_t , $\text{мг}/\text{м}^2$) от десятичного логарифма времени выщелачивания t , с:

$$\lg (B_t) = \frac{1}{2} \lg t + \lg \left[U_{\max} d \sqrt{\frac{D_e}{\pi}} \right], \quad (2.17)$$

где $U_{\max}$ — максимальное количество выщелоченного радионуклида, $\text{мг}/\text{кг}$, d — плотность матрицы, $\text{кг}/\text{м}^3$.

Глубина выщелачивания матрицы характеризует разрушение при нахождении в водной среде матрицы в целом. Данная характеристика рассчитывается по уравнению:

$$L_t^i = \sum_1^n (W_n^i \cdot \frac{t_n}{d}), \quad (2.18)$$

где L_t^i - глубина выщелачивания матрицы, достигнутая за интервал времени t_n , см, d - плотность образца, г/см³.

2.15 Микротомографические структурные исследования

Качественный неразрушающий контроль структурной целостности и изучение внутренней структуры образцов керамик и ФГМ проводили с применением рентгеновской микротомографии на приборе uCTom 130.005, разработанном в Томском политехническом университете (Томск, Россия). Размер фокального пятна до 20 мкм, ускоряющее напряжение $U_{\text{уск}}=130$ кВ, ток анода $I_{\text{анода}}= 100$ мкА, расстояние источник-детектор $SDD=490,5$ мм, время экспозиции в 2000 мс, шаг угла 0,2 град., диапазон углов 360 град. Эффективный размер пикселя детектора составил 6,9 мкм. *(Исследования реализованы на приборной базе Национального исследовательского Томского политехнического института (г. Томск)).*

2.16 Оценка способности поглощения рентгеновского излучения

Испытания эксплуатационных свойств образцов керамики и радиозащитных изделий для глаз на ее основе реализовывали в условиях сеанса близкофокусной лучевой терапии злокачественных новообразований в параорбитальной области лица. Экспериментальная работа включала две задачи: (1) определение коэффициента пропускания рентгеновского излучения керамическими образцами и изделиями при их облучении на основе данных дозиметрии; (2) исследование эффективности защиты глаз подопытных животных от рентгеновского излучения при использовании радиозащитных керамических изделий на основе гистологического и морфометрического исследований. *(Исследования реализованы на приборной базе ГБУЗ «Приморский краевой онкологический диспансер» (г. Владивосток) и ТГМУ Минздрава России (г. Владивосток)).*

2.16.1 Определение коэффициента пропускания рентгеновского излучения

Для испытаний использовали аппарат близкофокусной рентгенотерапии Xtrail 200 (Великобритания) (рис. 2.11). Дозиметрия осуществлялась с помощью клинического дозиметра DOSE1 “IBA Dosimetry GmbH” (Германия) с плоскопараллельной камерой для

низкоэнергетического рентгеновского излучения PTW-23342. В качестве фантома была использована «твердая вода» CIRS “SOLID WATER®HE” (США).

Измерения проводились при 5 режимах терапии:

- режим 1–40 кВ рип20 см тубус d=2,0 см 100 толщина покрытия в мкм;
- режим 2–60 кВ рип20 см тубус d=2,0 см 200 толщина покрытия в мкм;
- режим 3–80 кВ рип20 см тубус d=2,0 см 200 толщина покрытия в мкм;
- режим 4–100 кВ рип30 см тубус d=2,0 см 150 толщина покрытия в мкм;
- режим 5–120 кВ рип30 см тубус d=2,0 см 50 толщина покрытия в мкм.

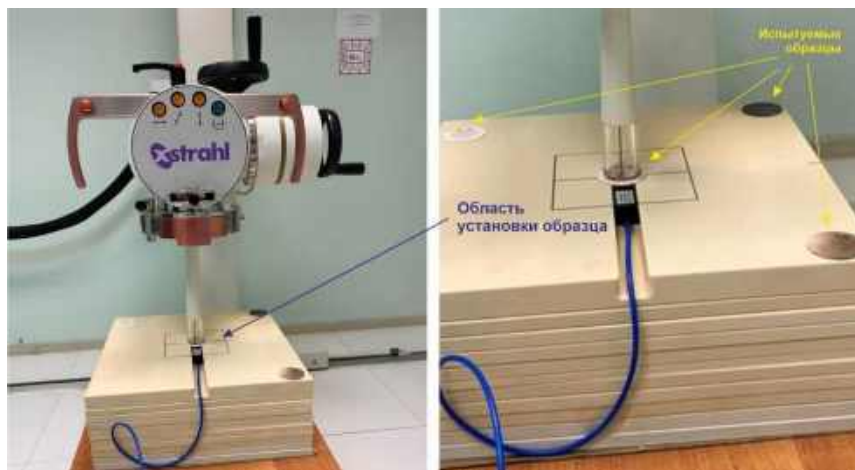


Рисунок 2.11 - Общий вид аппарата для близкофокусной рентгенотерапии Xtrail 200 и область установки испытуемых образцов керамики

На фантоме поочередно располагались образцы керамики (рис. 2.11). Измерение производили с обеих сторон образцов. Предварительно была произведена дозиметрия «открытого поля», без образцов. Все измерения производились по 2 раза для каждого образца. После проведения измерений все экспериментальные данные были проанализированы, произведен расчет коэффициента пропускания ионизирующего излучения, выраженный в процентах от измеренного на поверхности обращенного к источнику излучения:

$$\tau (\%) = \Phi / \Phi_0, \quad (2.19)$$

где τ - коэффициент пропускания, Φ - поток излучения, прошедший через среду (керамику), Φ_0 - исходный поток излучения.

2.16.2 Исследование эффективности защиты глаз подопытных животных от рентгеновского излучения

Исследование реализовывалось в соответствии с нормативами «Директивы Европейского союза по защите животных, используемых в научных целях (2010/63/EU).

Выведение животных из эксперимента и их содержание проводилось в соответствии со статьей 11 «О защите животных от жестокого обращения» федерального закона N 498-ФЗ (ред. от 27.11.2023) "Об ответственном обращении с животными и о внесении изменений в отдельные законодательные акты Российской Федерации", Хельсинкской декларацией 1975 г. и ее пересмотренным вариантом 2000 г и «Правилами содержания и ухода за лабораторными грызунами и кроликами» ГОСТ 33216-2014.

В качестве подопытных животных использовались мыши в количестве 16 шт – самки, вес 22–24 г, возраст 6 мес. Облучение животных проводилось на терапевтическом рентгеновском аппарате ТЕРАД 200 “АДВИН” (Беларусь) поле 20,0×20,0 см. Животное фиксировалось к планшету с помощью липкого скотча. Голова животного закрывалась полностью щитком, помещалась в поле предполагаемого облучения, после чего установка включалась. Животные были разделены на 4 группы:

- *Группа 1* (группа контроля) – без облучения;
- *Группа 2* (группа контроля) – облучение без использования защитного изделия;
- *Группа 3* – облучение с использованием радиозащитного изделия, разработанного в рамках работы, на основе Ta₂O₅ с покрытием полилактида (ПЛА);
- *Группа 4* – облучение с использованием коммерческого изделия (аналог), щиток “Адвин АДН”, основной экранирующий компонент в составе изделия свинцовое стекло.

Общий вид оборудования и исследований представлен на рисунке 2.12.

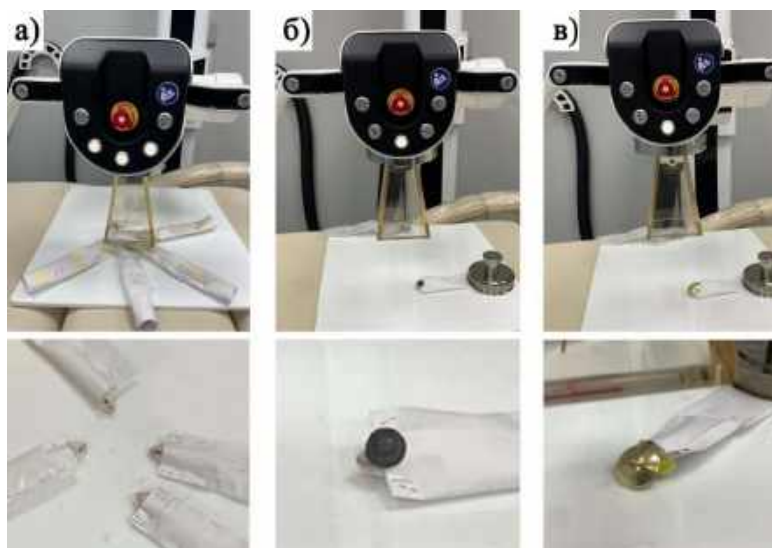


Рисунок 2.12 - Общий вид аппарата для близкофокусной рентгенотерапии ТЕРАД 200 “АДВИН ”и экспериментов по оценке эффективности защиты глаз от рентгеновского излучения для подопытных животных: (а)- Группа 2 (группа контроля), облучение без защиты; (б)- Группа 3, облучение с использованием радиозащитного изделия разработанного в рамках работы; (в)- Группа 4, облучение с использованием коммерческого защитного изделия

Численность каждой группы составляла 4 животных. По два животных были подвергнуты эвтаназии на 3 и 30 сутки эксперимента. Глаза были энуклеированы из черепа и фиксированы в 10 % забуференном формалине. Обезвоживание проводили согласно рутинному гистологическому методу, после чего препараты заливали в парафин. Окрашенные гематоксилином Эрлиха и эозином срезы тканей, толщиной 5–6 мкм, исследовали на микроскопе Carl Zeiss Microscopy GmbH (Германия), оснащённом цифровой камерой Carl Zeiss AXIocam 105 color (Германия). Микрофотографии выполнялись с помощью программы ZEN 2.3 (blue edition). Морфометрия проводилась с помощью программы NIS-Elements BR (Япония).

Морфометрия проводилась при просмотре 15 полей зрения в зоне структурного образования глаза. Учитывая обстоятельство невозможности одновременной подготовки гистологических препаратов (забор материала для гистологического исследования проводился на 3 и 30 сутки эксперимента) показатели данных морфометрии сравнивались с контролями только внутри временной группы. При морфометрии хрусталика учитывались такие показатели как плотность кубического эпителия хрусталика на 100 мкм длины наружной поверхности капсулы хрусталика, толщина капсулы хрусталика, толщина хрусталиковых волокон.

Статистическую обработку данных проводили с помощью ПО “Медицинская статистика”. Все значения представлены как среднее арифметическое $\pm$ стандартная ошибка среднего ($M \pm m$). С помощью t-критерия Стьюдента и Ньюмана-Кейлса были подвергнуты анализу данные по группам для множественных сравнений со степенью достоверной вероятности 95 % и выше ($p < 0,05$) с целью выявления различий между опытными и контрольными группами животных.

2.17 Исследования антибактериальных свойств

Исследования основывались на оценке формирования биопленок бактерий *Pseudomonas aeruginosa* [323] на поверхности образцов керамики. Исследуемые образцы керамик помещали в жидкую питательную среду (Оболensk, Россия) с *P. aeruginosa* (0,5 стандарт McFarland) на 10 мин, после этого их размещали в чашках Петри на поверхности 5 % кровяного агар, засеянного этими же микроорганизмами. Культивирование проводили при 37 °C в течение 18, 24 и 48 ч. Фиксация биопленки на образце осуществлялась путем промывки в 4 % формальдегиде с 1 % раствором фосфатного буфера и последующим воздействием 1 % раствором осмия тетроксид в течение 1 ч. Обезвоживание проводили с помощью последовательной обработки в этаноле различной концентрации и при соответствующей экспозиции (30 % - 10 мин, 50 % - 10 мин, 70 % - 10 мин, 96 % - 10 мин,

100 % - 20 мин), а затем в ацетоне 20 мин. Морфологию сформированных биопленок изучали с помощью РЭМ на приборе Ultra 55 “Carl Zeiss” (Германия) с катодом на полевой эмиссии при ускоряющих напряжениях 5–15 кВ и токе пучка $I \approx 100$ пА. Определение процента заселенности бактериями поверхности образцов производилось с помощью анализа (обработки) РЭМ с использованием классификатора на основе локального бинарного шаблона (ЛБШ) [324].

2.18 Оценка биосовместимых и биоактивных свойств

Методология биоиспытаний реализовывалась в соответствии с требованиями «Директивы Европейского союза по защите животных, используемых в научных целях (2010/63/EU). При содержании животных и выведении их из эксперимента руководствовались законом «О защите животных от жестокого обращения» (гл. V, ст. 104679-ГД от 01.12.1999 г.), Хельсинской декларацией 1975 г и ее пересмотренным вариантом 2000 г [325] и «Правилами содержания и ухода за лабораторными грызунами и кроликами» ГОСТ 33216-2014. Протокол исследования с участием лабораторных животных утвержден междисциплинарным этическим комитетом Тихоокеанского государственного медицинского университета Минздрава России (г. Владивосток, Россия) №3 от 16 ноября 2020 года. *(Исследования реализованы на приборной базе ТГМУ Минздрава России (г. Владивосток)).*

2.18.1 *In vivo* исследование реакции мягких тканей в присутствии биокерамических имплантатов

Исследование биосовместимых свойств образцов биокерамических имплантов проводили в условиях их вживления в мягкие ткани (холка) лабораторного животного, кролик – самка породы «Новозеландский белый» весом 3 кг и возрастом 1,5 года. Имплантацию образцов биокерамики проводили под медикаментозным наркозом: 2 % ксилазин (5 мг/кг) и 5 % гидрохлорид кетамина (30 мг/кг) внутримышечно. Животному выбривался участок кожи в области холки и далее, после обработки антисептиком (бетадин) производился кожный разрез (рис. 2.13а). Стерилизованные образцы биокерамики (температура стерилизации 120 °С) помещались в искусственно сформированную полость (рис. 2.13б). Кожный разрез ушивался нерассасывающимся монофильным материалом Пролен “Ethicon” (США). В послеоперационном периоде животному внутримышечно вводили анальгетик трамадол (10 мг/кг) единожды. Ежедневный туалет послеоперационного шва проводился раствором диоксидина глюкороната один раз в сутки в течение 10 дней. Удаление хирургических швов проводили на 12 день.



Рисунок 2.13 - Эксперимент по имплантации образцов биокерамических имплантов на основе Al_2O_3 с содержанием 20 и 50 мас.% ГАП в мягкие ткани лабораторного животного (кроль-самка): (а)– область имплантации; (б)– имплантация образцов биокерамики; (в)– выемка имплантированных образцов спустя 90 суток

Выемку образцов проводили после эвтаназии животного на 90 сутки (3 месяца выдержки) путем введения внутримышечно 2 % ксилазина (5 мг/кг) и 5 % кетамина (40 г/кг). Спустя 15 минут внутривенно вводили 1 % пропофол (5 мг/кг) и 19,1 % хлористого калия (1 мл/кг). Механическим путем у животного вырезали фрагмент ткани с каждым вживленным образцом отдельно (рис. 2.13в). Далее мягкие ткани (капсулы), сформированные вокруг каждого образца биокерамики, отделяли и фиксировали их в 10 % забуференном формалине (рис. 2.14). Из изъятых биоматериала изготавливали парафиновые блоки и делали срезы толщиной 16–20 мкм, которые окрашивали гематоксилином Эрлиха и эозином с последующим гистологическим исследованием на микроскопе CX41, оснащённым цифровой камерой U-TV0.35XC-2 “Olympus” (Япония).

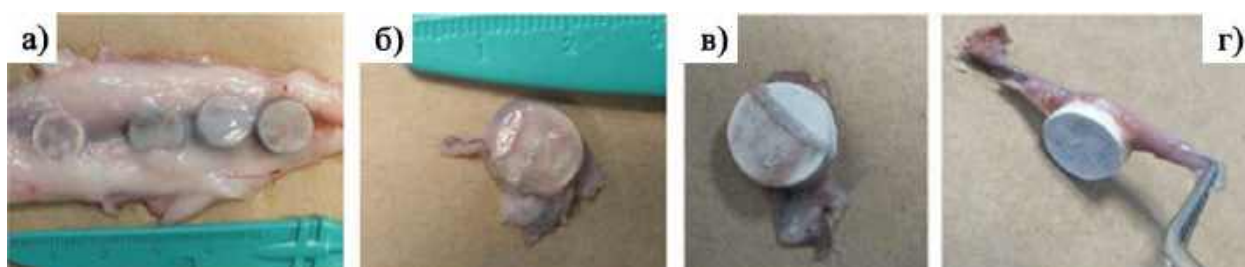


Рисунок 2.14 - Эксперимент по выемки образцов биокерамических имплантатов на основе Al_2O_3 с содержанием 20 и 50 мас.% ГАП из лабораторного животного спустя 90 суток выдержки: (а)- общий вид извлеченного массива образцов вживленных имплантатов; (б)- образец имплантата отделенного от общего массива, покрытый соединительной тканью; (в)- отделение соединительной ткани от образца имплантата; (г)- фрагмент отделения соединительной ткани сросшейся с образцом имплантата

Гистологически изучали состояние сформированных вокруг образцов тканей капсул с целью выявления возможных воспалительных процессов, метаболических поражений, спаечных и рубцовых образований.

2.18.2 *In vivo* исследование регенерации костной ткани в присутствии биокерамических имплантатов

Тестирование имплантатов проводилось на 1 кролике – самке породы «Новозеландский белый» весом 3 кг в возрасте 1,5 лет. Имплантацию образцов керамики в подопытных животных проводили под медикаментозным наркозом: 2 % ксилазин (5 мг/кг) и 5 % гидрохлорид кетамина (30 мг/кг) внутримышечно. Животным выбирался участок кожи на голове в проекции будущей имплантации (рис. 2.15а). Далее, после обработки античептиком (бетадин) производился кожный разрез в проекции теменной кости, рассекался апоневроз и обнажалась лобная кость. С помощью электрической фрезы в асептических условиях производилась удаление наружной кортикальной пластинки теменной кости размером в диаметре 10 мм (рис. 2.15б), в соответствии с размером имплантата. Кровотечение останавливалось электрокоагуляцией. Предварительно стерилизованный имплантат (температура стерилизации 120 °С) размещался в области удаленной кортикальной наружной пластинки (рис. 2.15в). Фиксация производилась путем помещения имплантата в область дефекта и сшивания над ним сухожильного апоневроза узловыми швами рассасывающимся шовным материалом Викрил “Johnson & Johnson” (США). Кожа ушивалась не рассасывающимся монофильным материалом Пролен “Ethicon” (США). В послеоперационном периоде животным внутримышечно вводили анальгетик трамадол (10 мг/кг) единожды. Ежедневный туалет послеоперационного шва проводился раствором диоксида глюкороната один раз в сутки в течение 10 дней. Удаление хирургических швов проводили на 12 день.



Рисунок 2.15 - Эксперимент по имплантации образца биокерамического имплантата на основе ZrO_2 в составе с 15 мас.% ГАП в область искусственно созданного дефекта черепа лабораторного животного (кролик): (а)- область вживления на черепе; (б)- дефект в черепе (диаметр 10 мм); (в)- установленный образец имплантата в область дефекта

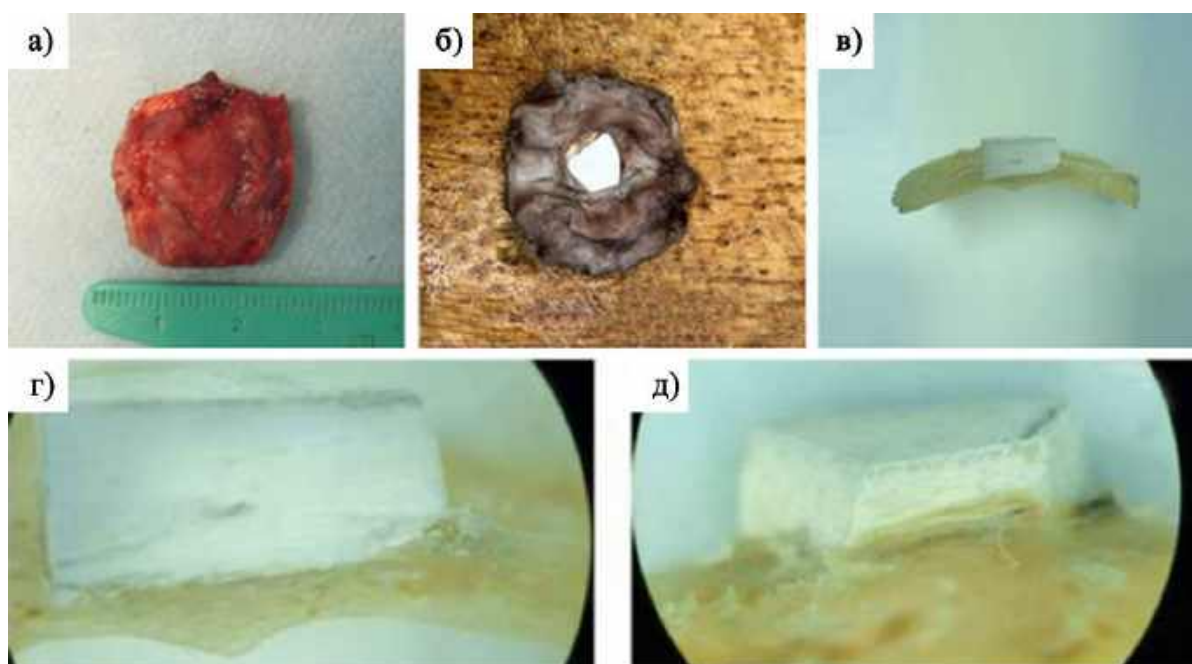


Рисунок 2.16 - Эксперимент по выемки имплантированного образца биокерамического имплантата на основе ZrO_2 в составе с 15 мас.% ГАП из лабораторного животного спустя 210 суток выдержки: (а)- общий вид фрагмента кости черепа с вживленным имплантатом, покрытого соединительной тканью; (б)- верхняя часть извлеченного фрагмента кости черепа с имплантатом после отделения соединительной ткани; (в)- поперечный срез извлеченного фрагмента кости черепа с вживленным имплантатом; (г, д)- макроизображения фрагмента (в)

Выемку образцов проводили после эвтаназии животных на 210 сут (7 мес выдержки) в соответствии с Хельсинской декларацией о гуманном отношении к животным [43] (внутривенное введение хлористого калия на фоне общего наркоза). Механическим путем у каждого животного выпиливали фрагмент кости черепа (теменной кости) размером 3×3 см с вживленным имплантатом, покрытым апоневрозом, мягкой тканью и частично мышцами черепа (рис. 2.16а). Далее мягкие ткани частично удаляли с наружной поверхности имплантата (рис. 2.16б) и затем делали поперечный срез извлеченного фрагмента для получения двух образцов с целью визуального изучения (рис. 2.16в-д) и гистологического исследования (биоматериал).

Визуализация имплантированных образцов

Динамику регенеративного процесса в области дефекта черепа исследовали на 7, 40 и 210 сутки путем мультиспиральной компьютерной томографии (МСКТ) на 64 срезовом аппарате Agilion “Toshiba” (Япония) в условиях нативной съемки при напряжении 120 кВ и силой тока 50 мА, с коллимацией 0,5 мм и последующим интервалом реконструкции 0,3

мм. 3-D реконструкция проводилась с помощью оригинальной программы Agulion “Toshiba” (Япония).

Гистологические и морфометрические исследования образцов после имплантации

Биоматериалы, полученные после выемки из организма лабораторных животных, размером 3×2 см, представляющие собой участок теменной кости с имплантатом, апоневроз, мягкие ткани и частично мышцы черепа, фиксировали в 10 % забуференном формалине, с последующей декальцинацией в декальцинирующем растворе СофтиДек “БиоВитрум” (Россия). Из декальцинированного биоматериала изготавливали парафиновые блоки и делали срезы толщиной 16–20 мкм, которые окрашивали гематоксилином Эрлиха и эозином с последующим гистологическим исследованием на микроскопе CX41, оснащённым цифровой камерой U-TV0.35XC-2 “Olympus” (Япония) при увеличениях ×100 и ×400.

Гистологические препараты подвергались морфометрии в соответствии с требованиями Американского остеологического общества [326]. Для полной оценки состояния кости были изучены следующие показатели:

1. Параметры, отражающие количество костной ткани (объемная плотность трабекул), вычислялись по формуле $V=Pi/Pt$ и выражали в процентах (Pi - число точек, попавшее на тканевую структуру, Pt - общее число точек тестовой линии). Сюда входит минерализованная костная ткань, остеоид и так называемый минерализованный объем (trabecular bone volume, $Tb.V$, %); ширина кортикального слоя (cortical width, $Ct.Wi$, мкм), диаметр остеона, мкм (для определения диаметра (d) центрального (Гаверсова) канала измерялось кратчайшее расстояние между двумя диаметрально противоположными точками);
2. Статические параметры, отражающие микроархитектонику губчатой кости (толщина трабекул trabecular thickness, $Tb.Th$, мкм);
3. Параметры костеобразования (средняя толщина пластов остеоида – osteoid thickness, $O.Th$, мкм, количество остеобластов – number of osteoblasts, $N.Ob$.) на квадратный миллиметр среза кости;
4. Параметры резорбции – эрозированная поверхность (eroded surface, ES , %) и число остеокластов (number of osteoclasts, $N.Ос$.), на квадратный миллиметр среза кости.

Морфометрию полученных изображений осуществляли с помощью программы CellSens “Olympus” (Япония).

В качестве контроля использовался участок теменной кости, расположенный на расстоянии более 1 см от имплантата.

Контроль показателей крови

Забор и анализ крови проводили из ушной вены на 3, 7, 14, 45, 120 и 182 сутки после хирургического вмешательства на автоматическом гематологическом анализаторе Abacus Junior Vet “Diatron Group” (Венгрия). Фиксацию крови проводили препаратом Гепарин. По результатам общего клинического анализа крови оценивали количество лейкоцитов, эритроцитов, тромбоцитов, уровень гемоглобина и лейкоформулу. По результатам биохимического состава крови фиксировали уровень фосфора, магния, калия, кальция, натрия, билирубина, щелочной фосфотазы, аланинаминотрансферазы и аспартатаминотрансферазы.

ГЛАВА 3. АЛЮМОСИЛИКАТНАЯ КЕРАМИКА ДЛЯ ИММОБИЛИЗАЦИИ РАДИОНУКЛИДОВ ЦЕЗИЯ И ИСТОЧНИК ИОНИЗИРУЮЩЕГО ИЗЛУЧЕНИЯ ЗАКРЫТОГО ТИПА НА ЕЕ ОСНОВЕ

3.1 Обоснование выбора объекта исследования и подходов к решению научной проблемы

Перспектива промышленного использования алюмосиликатной керамики и стеклокерамики в качестве альтернативы для замены стекол при селективной иммобилизации высокоэнергетического (β -($0,51 \leq E \leq 1,17$ МэВ) и γ -($E \sim 0,61$ МэВ)) ^{137}Cs , с периодом полураспада 30,17 года, активно доказывается учеными на примере систем поллукита, лейцита, групп природных $((\text{Na,Ca})[(\text{Al,Si})_n\text{O}_m]_k \cdot x\text{H}_2\text{O})$ и синтетических (структурного типа А, Х, Y) цеолитов и др. [327–329]. Керамические или стеклокерамические матрицы представляют альтернативу для замены стекол при иммобилизации ^{137}Cs из-за своей термодинамической стабильности, радиационной, термической, химической и механической устойчивости [330]. Очевидное назначение таких материалов относится к атомной промышленности, радиохимическому производству и радиационным технологиям: обращение с РАО и производство радиоизотопной продукции. В частности, производство активных зон в конструкции источников ионизирующего излучения (ИИИ), которые представляет основу устройств для радиационных, ядерных, космических, медицинских, строительных и других технологий. ИИИ используется в конструкции радионуклидных термоэлектрогенераторов (РИТЕГ), тепловых установок (РТУ), медицинских диагностических и терапевтических приборов, радиологического и дозиметрического оборудования, облучательных и калибровочных установок, систем неразрушающего контроля, научных приборов [331–333]. Создание данных керамических материалов рассматривается как критически важное технологическое решение для замены промышленно используемого в качестве активных зон соединения хлорида цезия $^{137}\text{CsCl}$. Данная потребность обусловлена требованиями МАГАТЭ, определяющими $^{137}\text{CsCl}$ как опасный радиоактивный материал, запрещенный для широкого использования [334]. Вещество имеет низкую механическую прочность и высокую растворимость в воде (1,86 г/мл), что может привести к его легкому диспергированию путем взрыва или другого способа разрушения, а также к свободной миграции на воздухе и в водных средах.

В соответствии с указанными требованиями, актуальной задачей является разработка новых матриц для иммобилизации ^{137}Cs высокого качества, а также эффективных технологий их производства. Высокую степень обоснованности в качестве

кандидатного материала имеет алюмосиликатная керамика на основе кристаллического поллуцита ($\text{CsAlSi}_2\text{O}_6$), широко описанная учеными в работах последних лет [47, 335–339], в том числе отражена в опыте специалистов радиохимической промышленности ФГУП «ПО «Маяк» [340]. Эффективность керамики обусловлена каркасной структурой поллуцита, состоящей из развитой системы каналов (пор) в виде шести кислородсодержащих колец диаметром 2,8 Å [341]. При этом диаметр атома Cs^+ составляет 3,34 Å и в результате возможного захвата его радионуклидов образованным алюмосиликатным каркасом, их высвобождение, без разрушения всей структуры поллуцита, невозможно [342]. Система пористых каналов поллуцита может вместить около 40 мас.% Cs, что значительно больше по сравнению с различными алюмосиликатами, включая распространенные цеолиты [342, 343].

Возможности современного технологического синтеза позволяют осуществлять направленное получение синтетического поллуцита с полным физико-химическим подобием природным алюмосиликатным минералам. В частности, это доказано на примере применения технологии ИПС, что описано в обзорах последних лет [23, 24]. Высокоскоростной разогрев шихты с образованием твердых аморфных расплавов или, напротив, кристаллизацией аморфных составов, что в обоих случаях обеспечивает прочное связывание ^{137}Cs в плотных стеклокерамических или керамических матрицах, является ключевым преимуществом ИПС. Это связано с исключением риска улетучивания ^{137}Cs в газовой фазе, отсутствием дополнительного фракционирования шихты, использования дополнительных спекающих и связующих добавок, возможностью точного дозирования изделия по удельной активности и получения изделий мелкогабаритных форм и размеров, с исключительными эксплуатационными характеристиками. В наших ранних исследованиях [179, 344, 345] также были продемонстрированы конкурентные технологические преимущества ИПС (низкие температуры, высокие скорости и короткое время нагрева) для получения поллуцитовой керамики и стеклокерамики на основе природных алюмосиликатов с высокими эксплуатационными свойствами (химическая, термическая, радиационная, механическая, гидrolитическая стойкость) для иммобилизации ^{137}Cs . Более того, нами впервые был предложен оригинальный технологический подход по получению прототипа изделия ИИИ закрытого типа [346] с плотным недиспергируемым сердечником стеклокерамического поллуцита, содержащего цезий. Однако, содержание цезия в поллуцитовых матрицах не превышало ~13,5 мас.%, что значительно ниже его содержания, чем у аналогов, в том числе, у промышленных изделий на основе $^{137}\text{CsCl}$. В этой связи следует предположить, что увеличение емкости содержания цезия в составе керамического поллуцита может быть достигнуто, во-первых, за счет

изменения характеристик синтетической керамики (увеличение ионнообменных центров, формирование пористой структуры и развитой удельной поверхности) и, во-вторых, за счет дополнительного введения в ее состав $^{137}\text{CsCl}$. Реализуется этот подход на стадии химического синтеза алюмосиликатного сырья, в частности, высокодисперсных синтетических цеолитов натриевой формы с высокой сорбционной емкостью и селективностью по отношению к ^{137}Cs и получения на их основе высокоплотной, термически, механически и гидролитически стойкой поллукитовой керамики, способной гомогенно вмещать в свой объем $^{137}\text{CsCl}$. Также, высокая дисперсность прекерамического сырья способна обеспечить высокую эффективность его консолидации при спекании с достижением максимальной плотности получаемой керамики при более низкой температуре и коротком времени цикла спекания. Данные исследования являются новыми и ранее никем не проводились. В литературе, за исключением работ настоящего исследования, не представлены научные сведения о физико-химических особенностях консолидации синтетических алюмосиликатов, содержащих цезий, в неравновесных условиях ИПС, формировании требуемых эксплуатационных свойств керамик и изготовлении на их основе изделия ИИИ в составе с хлоридом цезия. Это указывает на высокую актуальность и научную значимость проведения данных фундаментальных исследований, имеющих очевидный потенциал прикладного применения.

В этой связи, научными задачами данного раздела диссертационной работы являются:

- исследование влияния условий направленного гидротермального синтеза на физико-химические характеристики и сорбционные свойства синтетических микрокристаллических алюмосиликатов (цеолиты Na-A, Na-Y и магнитного нозеана) с целью получения прекерамического сырья с заданным составом, структурой и высокой емкостью сорбционного насыщения ионами цезия, предназначенного для эффективной консолидации в плотную алюмосиликатную керамику;
- исследование кинетики консолидации синтетических микрокристаллических цеолитов и их магнитных композитов, содержащих цезий, в условиях искрового плазменного разогрева, и установление влияния режимов процесса спекания на фазовый состав и структуру формируемой алюмосиликатной керамики;
- установление зависимости физико-механических характеристик алюмосиликатной керамики и магнитных свойств ее композитов от температуры искрового плазменного спекания;

- оценка гидролитической стойкости алюмосиликатной керамики и установление механизма выщелачивания ионов цезия, в зависимости от структурно-фазового состояния и режимов искрового плазменного спекания;
- проведение сравнительного исследования физико-химических, механических характеристик и гидролитической стойкости алюмосиликатной керамики, полученной различными традиционными методами и искровым плазменным спеканием;
- разработка способа получения опытного образца изделия ИИИ-закрытого типа с керамической активной зоной состава поллуцита с использованием синтетического алюмосиликатного сырья, насыщенного цезием и допированного солью $^{137}\text{CsCl}$, с применением технологии ИПС.

Результаты исследования новые и представляют перспективу для создания высокотехнологичного решения по изготовлению отечественной радиоизотопной продукции высокого эксплуатационного качества более безопасным и энергоэффективным методом.

3.2 Исследование влияния условий синтеза и консолидации на структурно-фазовые превращения и свойства алюмосиликатного сырья и керамики на его основе

3.2.1 Влияние температуры гидротермального синтеза на физико-химические характеристики и сорбционные свойства прекерамического сырья

В работе в качестве прекерамического сырья использовали синтетические алюмосиликаты (цеолиты) различного типа, полученные по методике, описанной в главе 2 пункт 2.2.1. Целесообразность применения данного синтетического сырья была обоснована выше. Синтез данных материалов обеспечивал возможность контроля ключевыми сорбционными свойствами, за счет оптимизации физико-химических характеристик, для эффективного селективного насыщения цеолитов ионами цезия с целью последующего формирования алюмосиликатной керамики.

Синтетический цеолит Na-A

Выбор оптимальной температуры гидротермальной кристаллизации алюмокремнегеля определяли по фазовому составу полученного вещества, который был различен. По результатам РФА установлено, что кристаллическая фаза цеолита образовывается при 110 °С (рис. 3.1, крив. 3), а при более низкой температуре сохраняется аморфная структура.

На РЭМ изображениях видно, что порошок цеолита, полученный при 150 °С, представляет собой неоднородную смесь из сферических и монокристаллических частиц, размером ≥ 10 мкм (рис. 3.2а-в). Данные частицы обрастают более мелкими сферическими частицами < 10 мкм (рис. 3.2г). Сферические частицы структурированы упорядоченно упакованными кристаллитами (рис. 3.2д, е).

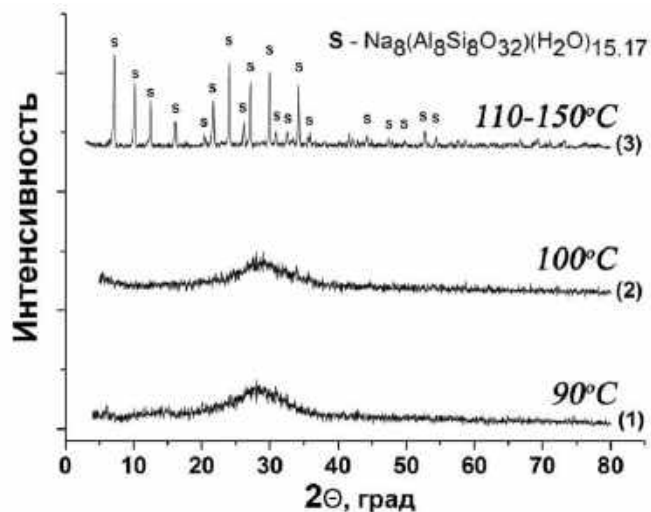


Рисунок 3.1 - Дифрактограммы порошков синтетического цеолита Na-A, полученного гидротермальной кристаллизацией алюмокремнегеля при различной температуре

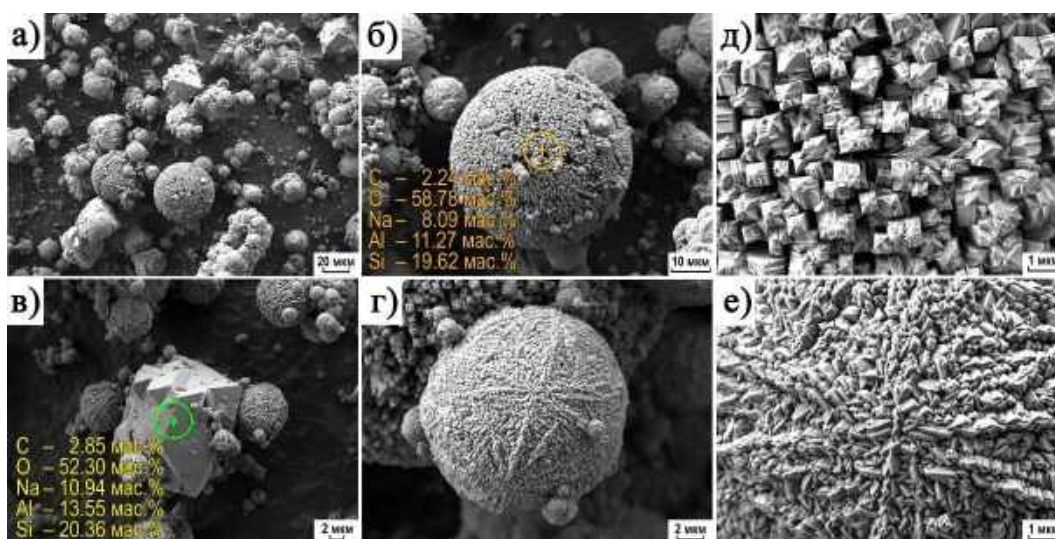


Рисунок 3.2 - РЭМ изображения порошка синтетического цеолита Na-A, полученного ГТС при 150 °С

Результаты количественного ЭДС (рис. 3.2) указывают на идентичный состав всех фрагментов смеси, которые отвечают алюмосиликату натрия, идентифицированного по данным РФА как цеолит типа Na-A $\text{Na}_8(\text{Al}_8\text{Si}_8\text{O}_{32})(\text{H}_2\text{O})_{15.17}$ (рис. 3.1, крив. 3). Распределение основных элементов по поверхности частиц (на примере сферических частиц) равномерное (рис. 3.3). Морфологическая неоднородность частиц однородного по

составу цеолита обусловлена, вероятно, различной скоростью зарождения центров кристаллизации и непосредственно самой кристаллизацией алюмосиликатной фазы в гидротермальных условиях.

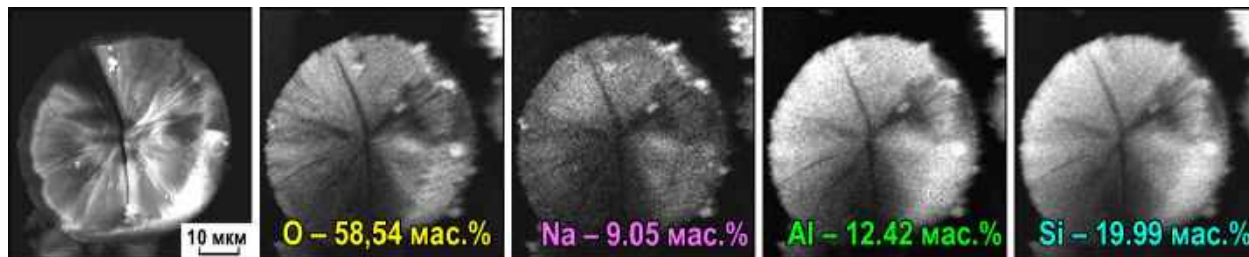


Рисунок 3.3 - ЭДС анализ с поверхности частиц синтетического цеолита Na-A, полученного ГТС при 150 °С

Для изучения изменения пористой структуры цеолита Na-A в условиях различной температуры гидротермальной обработки был проведен анализ изотерм низкотемпературной адсорбции-десорбции азота (рис. 3.4) с помощью фундаментальных принципов ИЮПАК [347]. Общая форма изотерм для всех образцов соответствует IV типу, отличающемуся наличием петли гистерезиса. Такая форма изотерм характерна для мезопористых сорбентов [319, 348, 349]. Это подтверждается модельными ВЈН-распределениями пор по размерам, полученными по экспериментальным данным изотерм адсорбции-десорбции. Несмотря на сохранение общего типа изотермы, при варьировании температуры ГТС наблюдается изменение формы петли гистерезиса, а также удельной площади поверхности и общего объема пор, связанное с эволюцией пористой структуры. Для материала, который был подвергнут температурной обработке при 90 °С, характерно полимодальное ВЈН-распределение пор по размерам, наибольший вклад в которое вносят мезопоры, обладающие диаметром 25–50 нм и макропоры с характерным диаметром 50–65 нм. Отсутствует вертикальный начальный участок, что указывает на отсутствие микропор в структуре материала. Наличие микропор характерно для сформированной кристаллической структуры цеолита Na-A [350, 351], таким образом при этой температуре не достигается целевой фазовый состав. Образец, полученный при 90 °С, обладает высокой удельной площадью поверхности 43,2 м²/г из-за высокой дисперсности без значительной термически-обусловленной агломерации частиц. Форма петель гистерезиса изотерм низкотемпературной адсорбции-десорбции азота соответствует НЗ-типу, характерному для узких щелевидных пор между пластинчатыми частицами [347]. ГТ-обработка при 130 °С приводит к значительным изменениям пористой структуры материала. Удельная площадь поверхности сильно снижается до 15,6 м²/г и вместо полимодального распределения размеров пор на диаграммах ВЈН наблюдается мономодальной с доминирующим

диаметром мезопор $d_m \approx 4$ нм. Появляется характерный начальный участок изотерм низкотемпературной адсорбции-десорбции, подтверждающий наличие микропор. Наблюдается расширение петель гистерезиса, что свидетельствует о изменении формы пор.

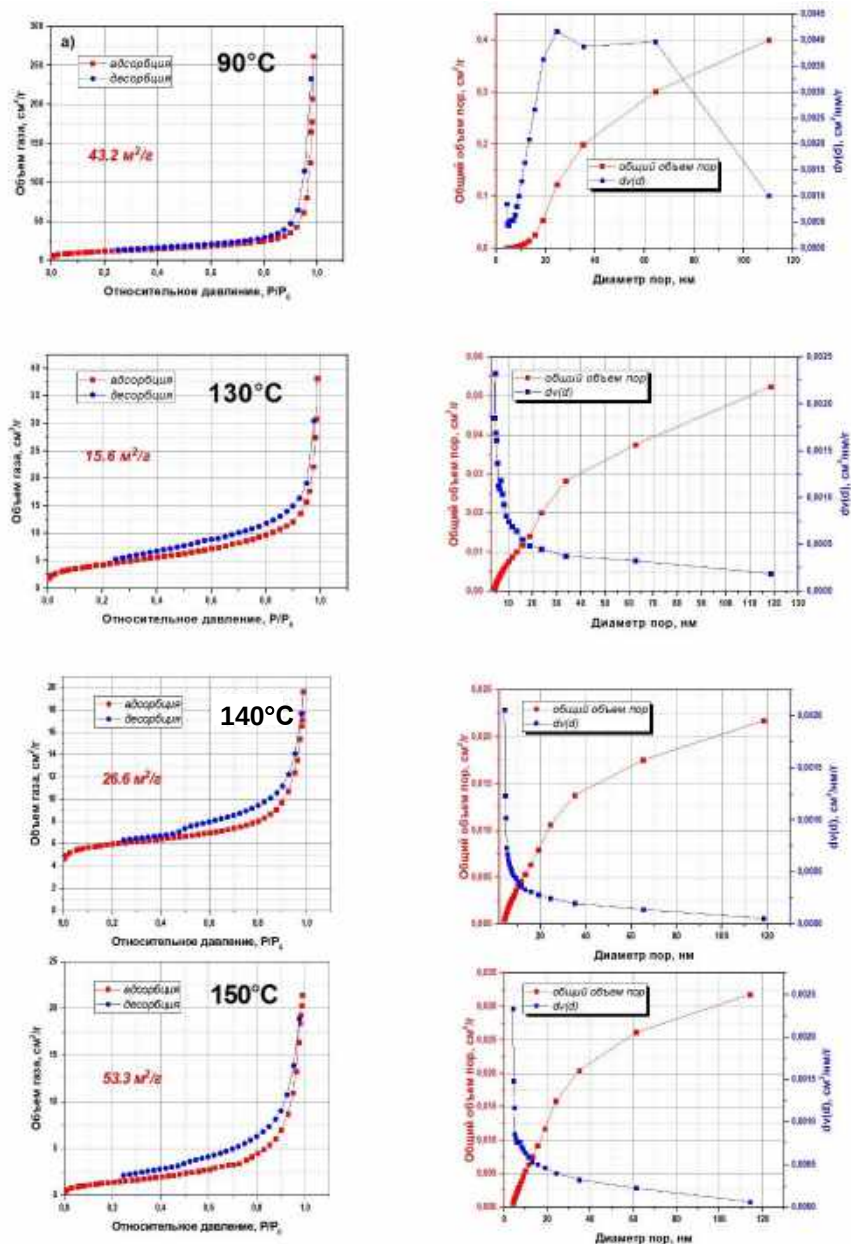


Рисунок 3.4 - Изотермы низкотемпературной сорбции-десорбции азота и гistogramмы распределения размера пор, рассчитанного по методу DFT, образцов синтетического цеолита Na-A, полученных при различных температурах ГТС

Совокупность этих изменений указывает на частичное формирование целевой кристаллической структуры уже при температуре 130 °С. Однако, ввиду малого размера кристаллитов подтверждение этого методом рентгеновской дифракции не представляется возможным (рис. 3.1). Дальнейшее увеличение температуры ГТС в диапазоне 130–150 °С приводит к постепенному росту первичных частиц, что сопровождается увеличением

площади удельной поверхности вплоть до максимального значения 53,3 м²/г при 150 °С. При этом сохраняется форма изотерм адсорбции-десорбции, петель гистерезиса и характер распределения пор по размерам. Совокупность этих данных указывает на сохранение кристаллической структуры в условиях дальнейшей кристаллизации, и уже при 150 °С становится возможным анализ кристаллической структуры методом РФА (рис. 3.1). Наблюдаемые характеристики низкотемпературной адсорбции-десорбции азота подтверждаются литературными данными для цеолита типа А (LTA) [352–354].

Сорбционно-емкостные характеристики цеолитов Na-A были изучены методом равновесной адсорбции в статических условиях, согласно методике в гл. 2 п. 2.13. Изотермы адсорбции ионов цезия Cs⁺ из монокомпонентного раствора приведены на рисунке 3.5. Полученные экспериментальные данные были аппроксимированы с помощью моделей изотерм Фрейндлиха, Ленгмюра и Ленгмюра-Фрейндлиха (табл. 3.1).

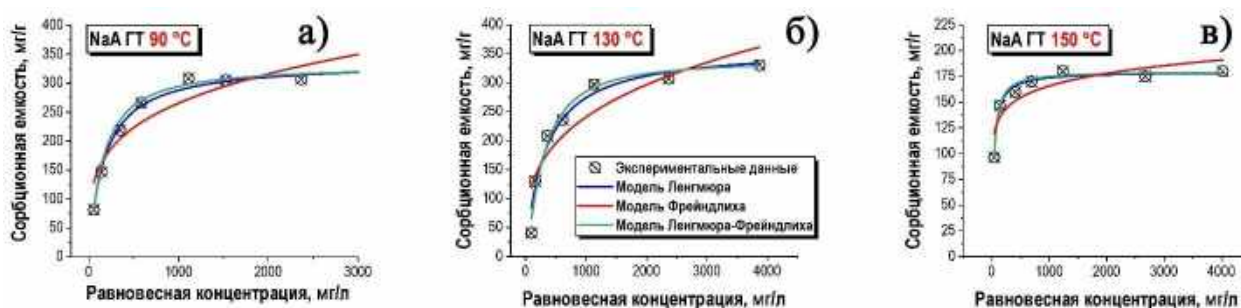


Рисунок 3.5 - Изотермы адсорбции цезия на образцах синтетического цеолита Na-A, полученных при различных температурах ГТС, построенные на основе аппроксимированных экспериментальных значений по различным уравнениям

Таблица 3.1 - Параметры уравнений Ленгмюра, Фрейндлиха и Ленгмюра-Фрейндлиха, рассчитанные после аппроксимации экспериментальных данных сорбции ионов цезия

Уравнение	Параметр	Т _{ГТС} , °С		
		90 °С	130 °С	150 °С
Ленгмюр	G _{max} (мг/г)	342±5,8	361±21	179,7±2,0
	K _L , мл/мг	0,0055±0,0004	0,0031±0,0007	0,029±0,003
	R ²	0,99	0,96	0,99
Фрейндлих	K _f	47±16	30±16	82±15
	n	0,25±0,05	0,30±0,07	0,10±0,03
	R ²	0,88	0,83	0,79
Ленгмюр-Фрейндлих	G _{max} , (мг/г)	332±11	339±35	179,9±2,5
	K _{LF} , (мл/мг)	0,0041±0,0024	0,00059±0,0011	0,024±0,012
	n	1,10±0,13	1,31±0,38	1,06±0,13
	R ²	0,99	0,98	0,99

Примечание: (Т_{ГТС})– температура гидротермального синтеза; (K_L)– константа адсорбционного равновесия; (G_{max})– константа предельной сорбции; (R²)– коэффициент корреляции.

Изотермы адсорбции цезия на цеолите Na-A, полученном методом ГТС при 90 и 130 °С, имеют характерную форму, относящуюся к L-типу по классификации Гильса [355, 356], в то время как для образца, синтезированного при 150 °С – к H-типу. Это указывает на большую степень сродства адсорбат-адсорбент для образца, полученного при более высокой температуре. Однако, сорбционная емкость по отношению к цезию Cs^+ для образца, полученного при 150 °С, значительно снижается по сравнению с образцами, синтезированными при 90 и 130 °С. Это связано с фазовым переходом и образованием высококристаллической структуры цеолита типа Na-A (LTA) при 150 °С (рис. 3.1). Переходная форма образца, полученного при 130 °С, характеризуется аморфным строением (рис. 3.1) и наиболее высокой сорбционной емкостью по отношению к цезию (361 ± 21 мг/г).

Изотермы адсорбции цезия на образцах, полученных методом гидротермального синтеза при 90 и 150 °С одинаково хорошо описываются уравнениями Ленгмюра и Ленгмюра-Фрейндлиха, что указывает на однородность их сорбционно-активных центров. Переходный образец, полученный при 130 °С, наиболее точно описывается уравнением Ленгмюра-Фрейндлиха, что подтверждает наличие в его структуре разнородных сорбционно-активных центров. Это подтверждает и отклонение коэффициента n в уравнении Ленгмюра-Фрейндлиха от 1 для данного образца. Отсутствие прямой корреляции площади удельной поверхности и сорбционной емкости, а также форма изотерм адсорбции указывает на ионообменный механизм извлечения цезия на полученных образцах синтетического цеолита Na-A.

Морфология частиц синтетического цеолита Na-A после насыщения ионами цезия не изменяется. Единственным отличием является то, что после выдержки цеолита в растворе CsCl его частицы агломерируются (рис. 3.6). Состав порошка по данным ЭДС остается неизменным, за исключением наличия в составе Cs^+ (вставка на рис. 3.6б).

Содержание адсорбированного цезия по данным метода ААС (из расчета остаточной концентрации Cs^+ в растворе после сорбции) и данных РФЛА (из расчета концентрации Cs^+ в составе порошка) составляет в пределах 24,3 мас.% с незначительной девиацией (не более 0,9 %) обусловленной ошибкой данных методов анализа (табл. 3.2). При этом содержание цезия на поверхности порошка по данным ЭДС несколько отличается и составляет 20,7 мас.% (вставка на рис. 3.6б), что также обусловлено спецификой данного метода, которым исследуется только конкретная локальная область на поверхности образца. Поэтому общее содержание адсорбированного цезия в составе цеолита следует считать подтвержденным в количестве около 24,3 мас.%.

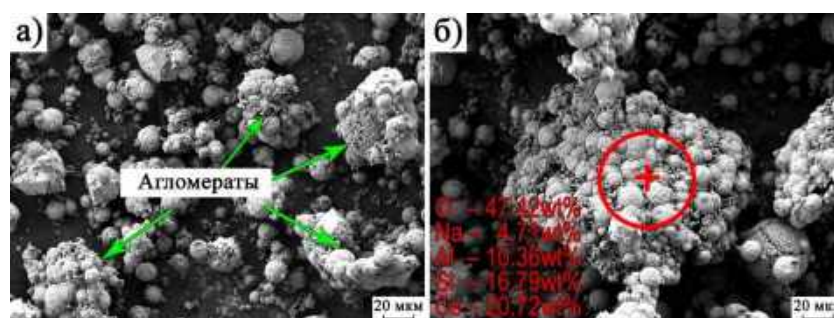


Рисунок 3.6 - РЭМ изображения порошка синтетического цеолита Na-A, полученного ГТС при 150 °С, после его адсорбционного насыщения цезием

Таблица 3.2 - Характеристики образцов керамики, содержащих цезий

№ п/п	Типс, °С	$\Omega(\text{Cs}^+)$, мас.%		$\rho_{\text{эксп}}$, г/см ³	$\sigma_{\text{сж}}$, МПа	R_{Cs} , г/см ² ·сутки
		ААС	РФЛА			
1	800	24,3	24,1	2,619	234	$4,04 \cdot 10^{-4} - 4,55 \cdot 10^{-6}$
2	900			2,745	423	$5,14 \cdot 10^{-5} - 2,61 \cdot 10^{-7}$
3	1000			2,756	732	$7,52 \cdot 10^{-6} - 2,14 \cdot 10^{-7}$

Синтетический цеолит Na-Y структуры фажазита

В ходе работы также были синтезированы и исследованы порошки цеолита Na-Y, полученные согласно методике в гл. 2 п. 2.2.2. По данным РФА установлено, что структура фажазита образовывается при 110–150 °С (рис. 3.7): (PFD#00–012–0246 – Faujasite-Na).

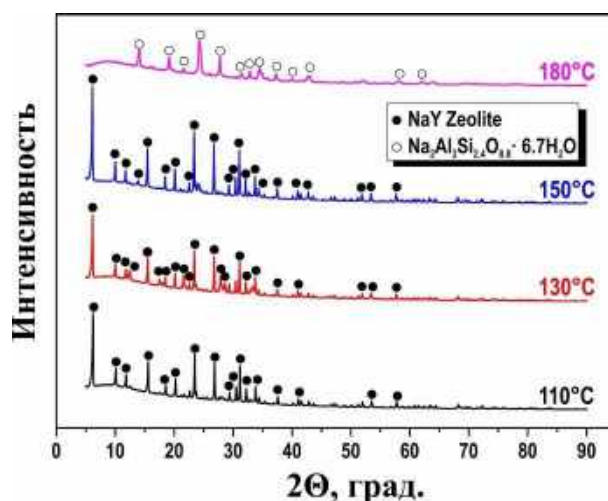


Рисунок 3.7 - Дифрактограммы образцов синтетического цеолита (а), полученных при различных температурах ГТС

Согласно данным РЭМ, морфология частиц для синтетического цеолита Na-Y структуры фажазита остается неизменной в пределах температуры его синтеза до 150 °С (рис. 3.8а). Значительные изменения структуры происходят при нагреве в пределах 150–180 °С (рис. 3.8б), что связано с изменением фазового состава цеолита (рис.3.7).

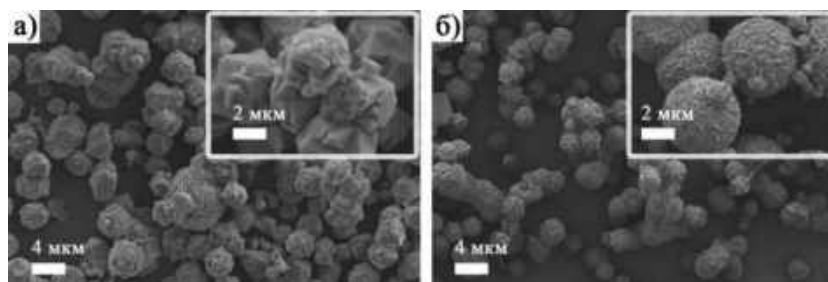


Рисунок 3.8 - РЭМ изображения образцов синтетического цеолита, полученного при различных температурах ГТС: (а)- 110–140 °С; (б)- 180 °С

Контакт цеолита с раствором адсорбтива, содержащего ионы цезия, не приводит к изменению морфологии его частиц, аналогично вышерассмотренному цеолиту Na-A (рис. 3.6). Результаты ЭДС анализа образцов цеолита, насыщенных цезием, указывают на значительную разницу в его содержании (рис. 3.9). Концентрация цезия в локальной исследуемой области поверхности порошков снижается с 25,86 до 1,98 мас.% (табл. 3.3). Это свидетельствует о значительном снижении сорбции цезия с ростом температуры синтеза цеолита.

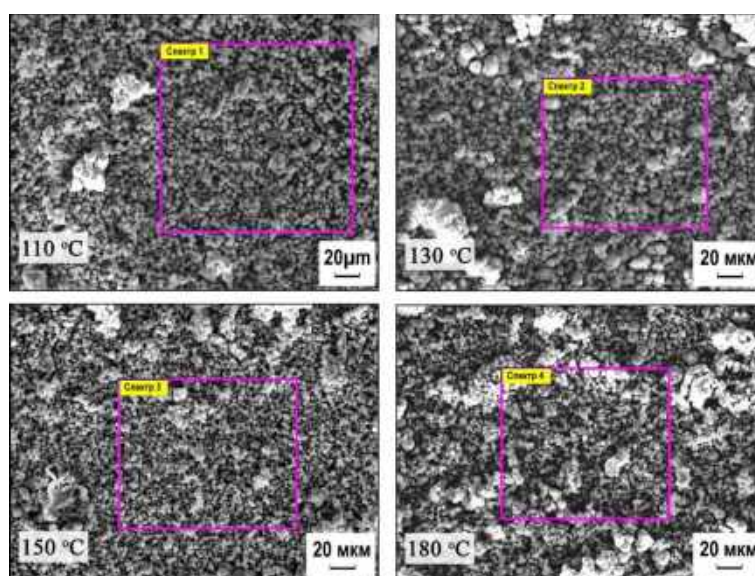


Рисунок 3.9 - РЭМ изображения (а-г) и ЭДС (а*-г*) спектры с поверхности образцов синтетического цеолита Na-Y, полученного при различных температурах ГТС

Таблица 3.3 – ЭДС анализ с поверхности образцов синтетического цеолита Na-Y, полученных при различных температурах ГТС (спектры на рис. 3.9), мас. %

Т _{ГТС} , °С	Cs	Na	Si	Al	O
110	22,00±0,21	4,25±0,11	12,85±0,12	8,50±0,10	52,38±0,29
130	25,86±0,21	4,03±0,11	13,15±0,12	8,43±0,10	48,54±0,28
150	20,74±0,20	5,77±0,11	13,37±0,12	8,77±0,10	51,34±0,28
180	1,98±0,10	14,91±0,15	13,43±0,12	10,75±0,11	58,94±0,25

При изучении эффективности сорбции ионов цезия из водного раствора (см. методику гл. 2, п. 2.13) для образцов цеолита, полученных при различной температуре

ГТС установлено, что согласно классификации С. Н. Giles [355, 356] изотермы сорбции (рис. 3.10) можно отнести к Н-типу, который отличается вертикальным начальным участком, что обусловлено высоким сродством сорбционных центров к ионам цезия. Все изотермы характеризуются четко выраженным плато, что свидетельствует о достижении адсорбционного равновесия и заполнения всех сорбционных центров молекулами адсорбата. Показано, что с увеличением температуры ГТС снижаются значения сорбционной емкости от 2,05 до 0,17 ммоль/г (рис. 3.10 и табл. 3.4), что свидетельствует об уменьшении числа сорбционных центров, ввиду изменения фазового состава образцов (рис. 3.7). Также, это связано с уменьшением удельной поверхности образцов и объема пор (табл. 3.5) и, как следствие, доступности ионообменных центров.

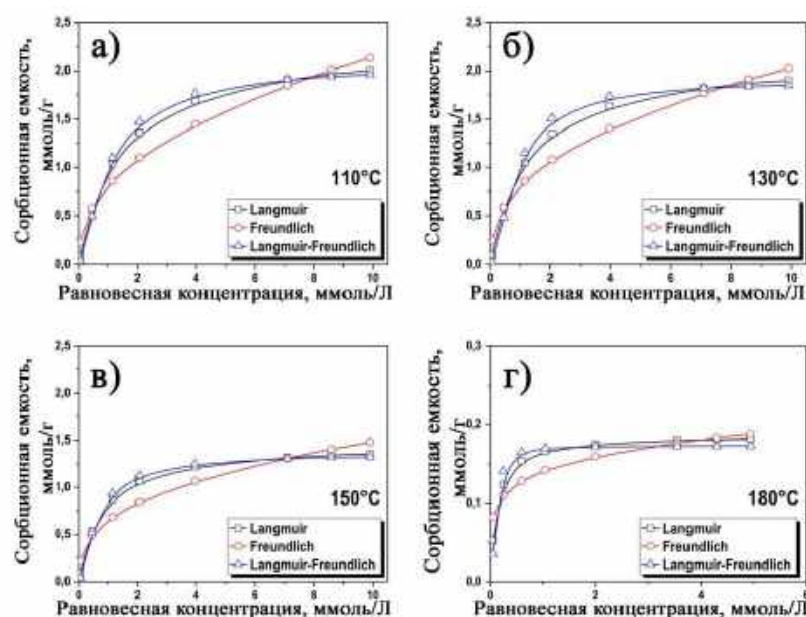


Рисунок 3.10 - Изотермы сорбции цезия с использованием образцов синтетического цеолита Na-Y, полученных при различных температурах ГТС, построенные на основе аппроксимированных значений с использованием различных уравнений

В таблице 3.3 приведены рассчитанные параметры для сорбционных моделей. На основании высоких значений коэффициентов корреляции (R^2) и соответствия рассчитанных и экспериментальных значений сорбционной емкости следует, что экспериментальные данные достоверно описываются уравнением Ленгмюра-Фрейндлиха. Это свидетельствует о протекании преимущественно мономолекулярной адсорбции на начальной стадии, что характерно для ионообменного механизма сорбции. Показано, что наибольшей сорбционной емкостью обладает образец, полученный при 110 °С, что вероятно связано с его химическим составом (рис. 3.7) и наибольшим количеством активных ионообменных центров на поверхности.

Таблица 3.4 - Параметры уравнений Ленгмюра, Фрейндлиха и Ленгмюра-Фрейндлиха, рассчитанные после аппроксимации экспериментальных данных сорбции ионов цезия

Уравнение	Параметр	Т _{ГТС} , °С			
		110 °С	130 °С	150 °С	180 °С
Лэнгмюр	G _{max} (мг/г)	305±12	283±17	195±12	25±3
	K _l (л/мг)	0,0054±0,0007	0,0063±0,0013	0,0096±0,0022	0,059±0,033
	R ²	0,99	0,98	0,98	0,85
Фрейндлих	K _f	14±2,2	15±2,8	15±2,3	7,8±1,3
	n	0,422±0,081	0,399 ±0,094	0,357±0,0803	0,179 ±0,114
	R ²	0,94	0,91	0,90	0,52
Лэнгмюр-Фрейндлих	G _{max} (мг/г)	272±4,0	251±8,2	180±12	23±2,7
	K _{lf} (л/мг)	0,0071±0,0004	0,0058±0,0014	0,014±0,005	0,013±0,004
	R ₂	0,99	0,99	0,99	0,90
Примечание: (Т _{ГТС})– температура гидротермального синтеза; (K _l)– константа адсорбционного равновесия; (G _{max})– константа предельной сорбции; (R ²)– коэффициент корреляции.					

Также определено, что наиболее высокая сорбционная емкость по цезию (26,1 мас.%) была достигнута для образцов, полученных при гидротермальной обработке при температурах 110 и 130 °С, которые характеризуются близкими значениями удельной поверхности 410 и 417 м²/г (табл. 3.5).

Таблица 3.5 - Характеристики образцов синтетических цеолитов типа Na-Y, полученных при различных температурах ГТС

Т _{ГТС} , °С	ω(Cs ⁺), %	S _{БЭТ} , м ² /г	V _{пор} , см ³ /г	D _{пор} , нм
110	26,1	410	0,151	0,43
130	26,1	417	0,153	0,43
150	21,5	420	0,224	0,43
180	9,0	13,6	0,009	0,54
Примечание: (Т _{ГТС})– температура гидротермального синтеза; (ω(Cs ⁺))– массовая доля адсорбированных ионов цезия; (S _{БЭТ})– удельная площадь поверхности; (V _{пор})– объем пор; (D _{пор})– диаметр пор.				

Синтетический магнитный алюмосиликат структуры нозеана

Дополнительно, в рамках работы реализована разработка синтетического алюмосиликата структуры нозеана, обладающего магнитными свойствами. Данное решение представляет перспективу для эффективного отделения алюмосиликата от раствора при его насыщении РН путем магнитной сепарации. Данные материалы должны обладать способностью намагничиваться во внешнем магнитном поле и иметь достаточный магнитный момент, чтобы быть управляемыми.

В ходе ГТС были получены порошки магнитного композита при различной температуре, фазовый состав которых представлен на рисунке 3.11. Согласно данным РФА, основной кристаллической фазой всех образцов является магнетит (Fe_3O_4). Кристаллическая фаза алюмосиликата проявляется на рентгенограмме только для образца, полученного при 180°C (рис. 3.11а). Данная фаза идентифицирована как карбонатная форма каркасного алюмосиликата нозеана $\text{Na}_8[\text{AlSiO}_4]_6(\text{CO}_3)$ [357]. При детальном сравнении результатов РФА для образца, полученного при $\geq 110^\circ\text{C}$ с дифрактограммами эталонных кристаллических фаз видно, что основные дифракционные максимумы 2θ 13.9° , 24.2° и 34.5° соответствуют $\text{Na}_8[\text{AlSiO}_4]_6(\text{CO}_3)$, наряду с остальными, которые сопоставимы с дифракционной картиной Fe_3O_4 (рис. 3.11б).

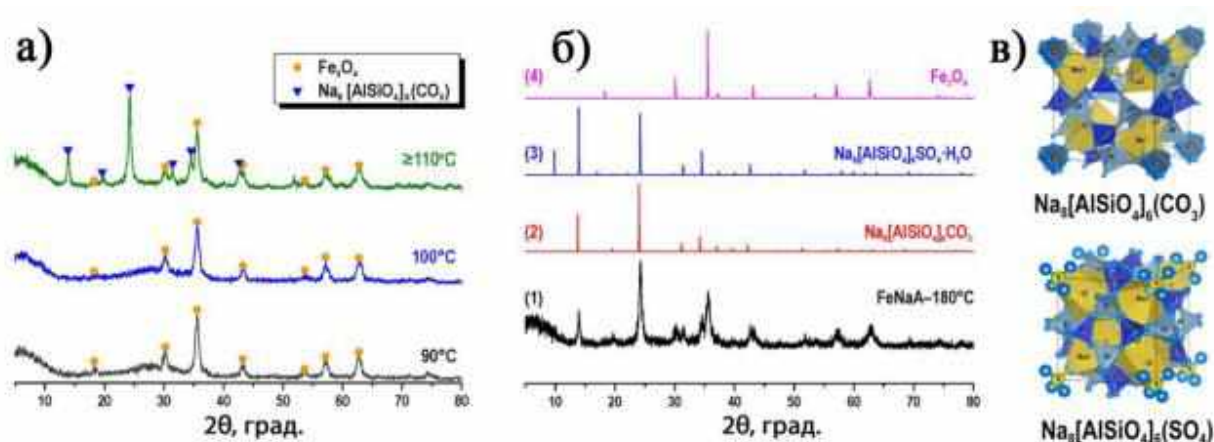


Рисунок 3.11 - Дифрактограммы образцов синтетического магнитного нозеана: (а)- образцы, полученные при различных температурах ГТС; (б)- сравнение экспериментального образца, полученного при 180°C , с соответствующими эталонными структурами; (в)- модельные изображения кристаллических структур карбонатной и сульфатной формы каркасного алюмосиликата нозеана

С целью визуализации кристаллических структур полученных алюмосиликатных соединений были построены их структурные 3D модели (рис. 3.11в) с использованием ПО “VESTA” [358]. Параметры элементарной ячейки синтезированной карбонатной формы нозеана совпадают с расчетными и соответствуют кубической форме $a=b=c=9.001 \text{ \AA}$, в то время как для сульфатной формы расчетные параметры соответствуют кубической форме $a=b=c=9.084 \text{ \AA}$. Согласно полученным моделям видно, что плотность упаковки атомов в кристаллической решетке сульфатной формы несколько выше по сравнению с карбонатной. По данным РЭМ (рис. 3.12), структура полученных образцов магнитного цеолита представлена наноразмерными ($<50 \text{ нм}$) частицами сферической формы, агломерированными между собой. По результатам исследования видно, что при

повышении температуры гидротермального синтеза размер данных наночастиц увеличивается. Морфология поверхности образца магнитного цеолита, полученного при 180 °С, значительно отличается (рис. 3.12г, г*). Частицы агломерируются в крупные образования сферической формы, поверхность которых структурирована кристаллитами с ровными гранями. Это, вероятно, обусловлено образованием кристаллического алюмосиликата из аморфной фазы, как было показано на РФА (рис. 3.11).

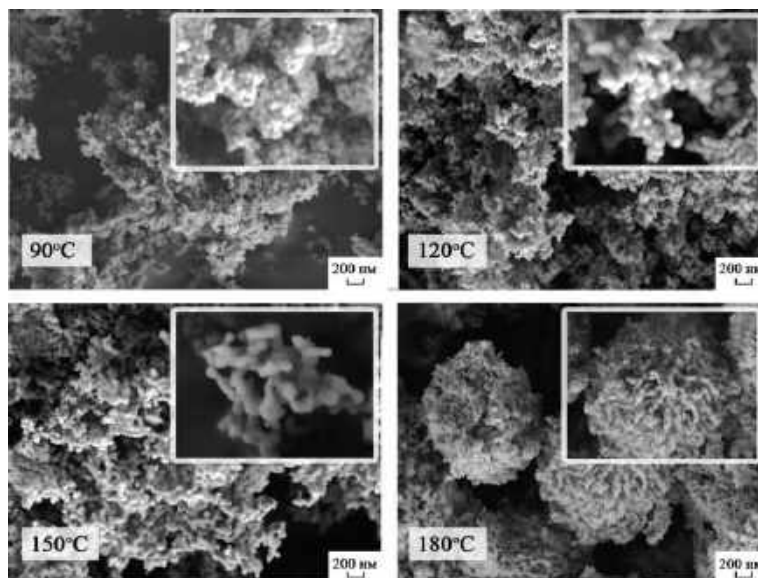


Рисунок 3.12 - РЭМ изображения образцов синтетического магнитного нозеана, полученных при различных температурах ГТС

По данным РФЛА и ЭДС (табл. 3.6) было установлено, что количественное отношение $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ варьируется в пределах 1,4–1,9, что аналогично структуре цеолита типа А. Соотношение магнетита и алюмосиликата сохраняется в пределах 1:3.

Таблица 3.6 - Содержание оксидных фаз в составе образцов синтетического магнитного нозеана, полученных при различных температурах ГТС

Т _{ГТС} , °С	РФА, мас. % (ошибка±0,5)				ЭДС, мас. % (ошибка±0,5)			
	Fe ₃ O ₄	Na ₂ O	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₃ O ₄	Na ₂ O	SiO ₂	Al ₂ O ₃
90	25,9	13,3	36,0	24,8	22,5	15,8	39,9	21,8
120	25,0	15,7	34,8	24,6	24,3	15,6	38,7	21,4
150	24,6	15,7	35,1	24,6	25,5	15,5	37,8	21,2
180	23,0	18,9	34,8	23,3	24,4	18,7	36,3	20,5
Примечание: (Т _{ГТС})– температура гидротермального синтеза; (РФА)– рентгенофлуоресцентный анализ; (ЭДС)– энергодисперсионная спектроскопия.								

Вследствие роста зерна увеличивается число контактов между частицами и формируются более крупные агломераты, как было показано на РЭМ снимках (рис. 3.12а-в*). Как следствие, это приводит к снижению общей площади поверхности от 40 до 18,3 м²/г, что определено по результатам адсорбции-десорбции азота (рис. 3.13а-г).

Показано, что изотермы низкотемпературной адсорбции-десорбции азота для данных образцов, полученных в пределах 150 °С, имеют идентичный характер и относятся к IV типу по классификации ИЮПАК, характерному для мезопористых тел (рис. 3.13а-в).

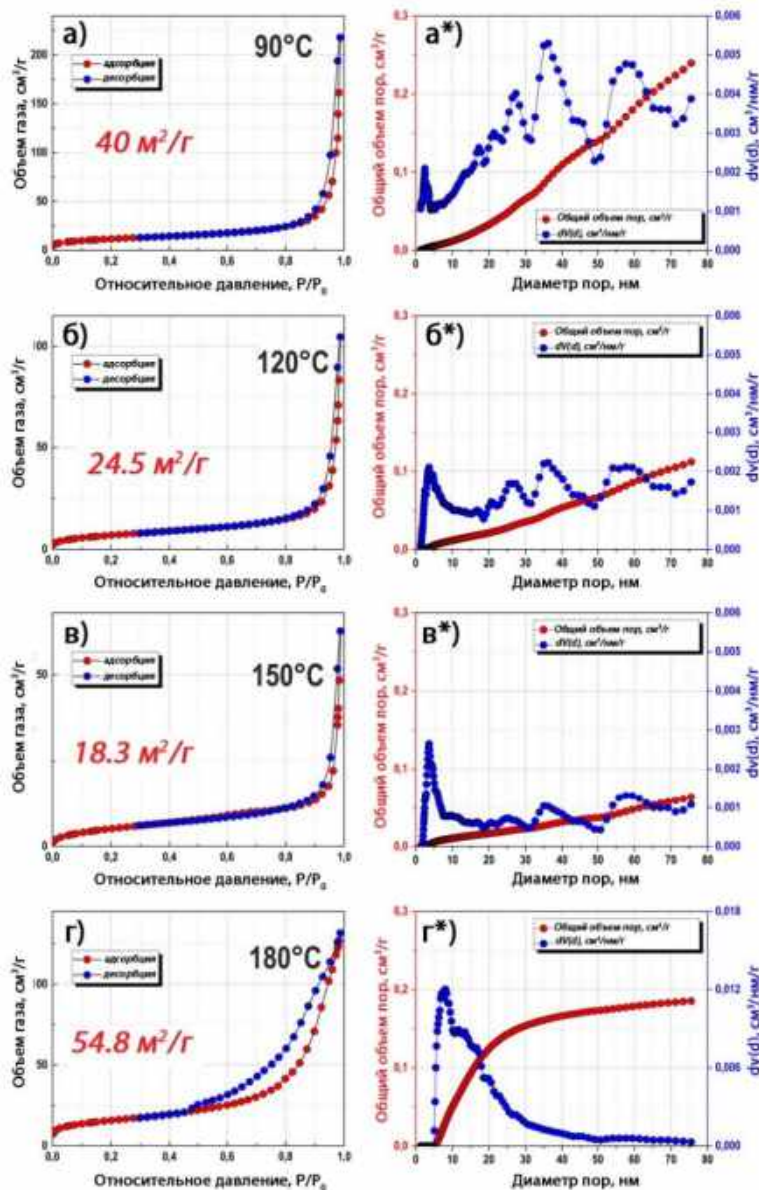


Рисунок 3.13 - Изотермы низкотемпературной сорбции-десорбции азота и гистограммы распределения размера пор, рассчитанного по методу DFT, образцов синтетического магнитного нозеана, полученных при различных температурах ГТС

Форма петель гистерезиса относится к типу H1 с областью резкого роста сорбционной емкости в области высоких относительных давлений $p/p_0 \rightarrow 0,95-0,9$ свидетельствует о присутствии щелевидных форм в структуре композитов. Это обусловлено схожей морфологией и типом пористой структуры данных образцов, что подтверждается идентичным диапазоном размера мезо- и макропор по данным DFT (рис. 3.13а*-в*). Очевидное отличие имеет образец, синтезированный при 180 °С, величина $S_{БЭТ}$

увеличивается до 54,8 м²/г и переход формы петли гистерезиса изотермы адсорбции-десорбции азота от типа Н1 к Н2 указывает на формирование цилиндрических мезопор в составе образца (рис. 3.13г). Это подтверждено расчетом по методу DFT, где на графике распределения пор по размерам видно, что в объеме образца сформированы мезопоры размером в диапазоне 5–32 нм (рис. 3.13г*). Такое отличие данного образца обусловлено изменением его общей структуры и морфологии поверхности (изменением формы частиц со сферических на кристаллические, их упаковка и пространственная агломерация и др.), как было выше показано на РЭМ изображении (рис. 3.12г, г*).

На рисунке 3.14 приведены изотермы сорбции ионов Cs⁺ при pH 6,0±0,5, а также кривые, полученные аппроксимацией экспериментальных данных уравнениями Ленгмюра, Фрейндлиха и Ленгмюра-Фрейндлиха. Показано, что с увеличением температуры ГТС снижается значения предельной сорбции ($G_{\max}$), что свидетельствует об уменьшении числа и доступности для ионного обмена сорбционных центров. Вероятно, это связано с уменьшением площади свободной поверхности частиц, в виду их роста и агломерации, как было показано на РЭМ снимках для образцов, полученных в пределах 90-150 °С (рис. 3.12а-в*), а также снижением удельной поверхности и объема пор (рис. 3.13а, а*-в, в*).

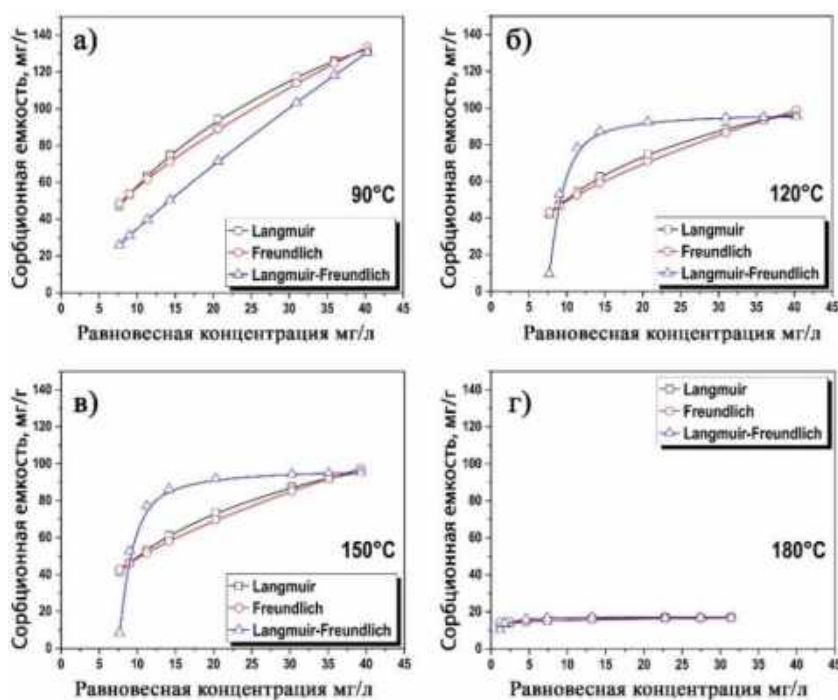


Рисунок 3.14 - Изотермы сорбции цезия с использованием образцов синтетического магнитного нозеана, полученных при различных температурах ГТС, построенные на основе аппроксимированных значений с использованием различных уравнений

Наименьшей предельной сорбцией обладает образец, полученный при 180 °С, характеризующийся наибольшим значением удельной поверхности по БЭТ (рис. 3.10), что

обусловлено, преимущественно, изменением состава кристаллической фазы алюмосиликата нозеана $\text{Na}_8[\text{AlSiO}_4]_6(\text{CO}_3)$ (рис. 3.8а).

В таблице 3.6 приведены соответствующие значения констант адсорбционного равновесия (K_1) и предельной сорбции ($G_{\max}$). На основании высоких значений коэффициентов корреляции (R^2) и соответствия рассчитанных и экспериментальных значений сорбционной емкости, можно сделать вывод, что экспериментальные данные достоверно описываются уравнением Ленгмюра. Это свидетельствует о протекании преимущественно мономолекулярной адсорбции, что характерно для ионообменного механизма сорбции. Показано, что наибольшей сорбционной ёмкостью обладает образец, полученный при 90 °С, что вероятно связано с его химическим составом (рис. 3.11) и наибольшим количеством активных ионообменных (сорбционных) центров на поверхности магнитного композита.

Таблица 3.7 - Параметры уравнений Ленгмюра, Фрейндлиха и Ленгмюра-Фрейндлиха, рассчитанные после аппроксимации экспериментальных данных сорбции ионов цезия

Уравнение	Параметр	Т _{ГТС} , °С			
		90-110	120	150	180
Ленгмюра	$G_{\max}$ (мг/г)	229,6±3,8	139,9±13	139,9±6	18,18±4
	K_1 , (мл/мг)	0,00060	0,00038	0,00038	0,019
	R^2	0,92	0,99	0,99	0,74
Фрейндлиха	K_1	24,20	15,73	15,29	14,46
	n	0,60	0,49	0,50	0,08
	R^2	0,88	0,99	0,99	0,73
Ленгмюра-Фрейндлиха	$G_{\max}$ (мг/г)	192,41	96,35	96,67	17,03
	K_{1f} (мл/мг)	0,0071	0,0071	0,0076	0,0051
	R^2	0,99	0,83	0,84	0,49
Примечание: (Т _{ГТС})– температура гидротермального синтеза; (K_1)– константа адсорбционного равновесия; ($G_{\max}$)– константа предельной сорбции; (R^2)– коэффициент корреляции.					

Согласно классификации С.Н. Giles [355, 356] изотермы на рисунке 3.14а можно отнести к С-типу, который отличается линейным начальным участком, что соответствует сохранению числа адсорбированных центров в широком диапазоне концентраций Cs^+ , вплоть до максимально возможной адсорбции адсорбтива из раствора. При этом, условиями получения изотерм типа-С являются: наличие у пористого сорбента «гибких» слоев или областей с различной степенью кристалличности; высокое сродство адсорбирующего вещества (ионов цезия) к сорбенту; большой проникающей способностью адсорбтива к структурной геометрии сорбционного материала.

Общая выше представленные результаты следует отметить, что оптимальной температурой синтеза дисперсных микрокристаллических алюмосиликатов в качестве прекерамического сырья для их последующей консолидации в высокоплотную керамику являются низкотемпературные условия ГТС 90–110 °С. Сорбционная емкость относительно ионов цезия для полученных образцов синтетических цеолитов Na-A, Na-Y и каркасного нозеана наиболее высокая (24,3, 26,1 и 22,9 мас.% соответственно), что указывает на нецелесообразность применения более высоких температур ГТС. Также, степень дисперсности частиц данных алюмосиликатов низкая и составляет менее 1–2 мкм, что способно обеспечить их эффективную консолидацию в высокоплотную керамику при более низких температурах и за короткий цикл процесса, по сравнению с грубодисперсными системами, как показано в исследовании далее.

3.2.2 Влияние температуры искрового плазменного разогрева на кинетику консолидации синтетических алюмосиликатов, формирование фазового состава и структуры керамики

Исследования проводили в условиях получения образцов керамики путем консолидации вышеописанного синтетического прекерамического сырья, насыщенного ионами цезия, в условиях ИПС согласно методике, описанной в гл. 2 п. 2.6.

Консолидация синтетического цеолита Na-A

Для установления оптимальной температуры спекания была изучена кинетика усадки образцов цеолита Na-A. На первоначальном этапе изучали дилатометрические зависимости усадки порошка от температуры его разогрева в инертной среде. Усадка образца, предварительно спрессованного холодным прессом цеолита Na-A, при нагреве в среде аргона в дилатометре начинается при температуре выше 500 °С за счет вязкого уплотнения и ускорения диффузии (рис. 3.15). Усадка увеличивается при нагреве до температуры 900 °С из-за снижения вязкости и ускорения диффузии. Дальнейший нагрев приводит к замедлению усадки, которая сменяется некоторым увеличением длины образца при температуре более 950 °С из-за порообразования, и значение общей усадки снижается до нуля. Образец сохраняет свои исходные размеры. Измерения плотности подтвердили, что плотность спеченного образца (1,81 г/см³) также мало отличается от плотности прессовки после удаления пластификатора (1,80 г/см³). Результаты, полученные методом дилатометрии, демонстрируют, во-первых, что оптимальная температура спекания для цезий-насыщенного цеолита Na-A составляет не менее 900 °С, а во-вторых, указывает на то, что даже при предварительном прессовании не происходит существенного уплотнения

образца, так как сохраняются исходные объемы и плотность. Таким образом, данные дилатометрии указывают на доминирующую роль температурного и механического воздействия непосредственно в процессе спекания цеолита.

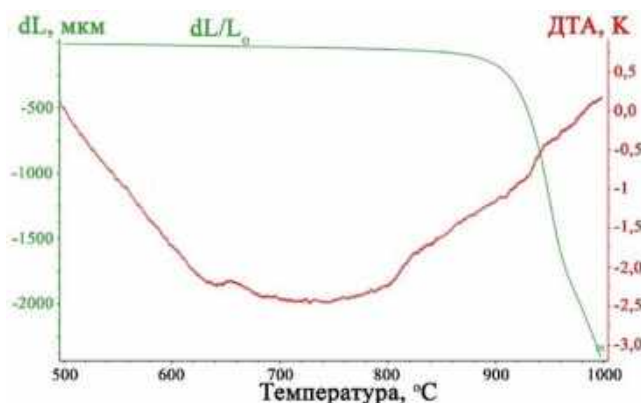


Рисунок 3.15. Динамика усадки порошка синтетического цеолита Na-A, насыщенного 24,3 мас.% цезия, при его разогреве до 1000 °C в атмосфере аргона, с учетом определения зависимости относительного изменения длины (dL/L_0) и расчетного значения ДТА (с-ДТА) от температуры

Согласно дилатометрическим зависимостям динамики усадки порошка цеолита Na-A, содержащего 24,3 мас.% цезия, в условиях ИПС установлено, что кинетика консолидации характеризуется одним этапом усадки порошка (первые 1,5–2 мин разогрева) и далее изменяется только величина усадки, которая возрастает с повышением температуры (рис. 3.16а). Скорость усадки порошка также возрастает с увеличением температуры разогрева (рис. 3.16б). Механизм спекания отличается от ранее нами изученного механизма для природных и коммерческих цеолитов, спекание которых имеет два последовательных этапа усадки порошка в условиях ИПС [179, 344]. В данном случае все без исключения процессы в твердом теле, возникающие как при низкой, так и при высокой температуре, инициированные прессованием и разогревом протекают в одно время. Перегруппировка и упаковка частиц, а также пластическая деформация и зернограницная диффузия на границах контактов частиц с возникновением объемной пластической деформацией и вязким течением всей системы [359, 360], происходят одновременно и быстро. Такой эффект связан, во-первых, с полидисперсностью порошка цеолита и доминированием микрокристаллической фракции в его составе. Это способствует активации процесса спекания частиц, как показано при спекании микрокристаллических или наноразмерных систем. Во-вторых, данный эффект согласуется с известными механизмами классического спекания высокодисперсных порошков, для которых известен ряд технологических преимуществ в порошковой металлургии. Более высокая площадь контакта частиц и

меньший объем пористости между упакованными частицами позволяет достигать быстрого разогрева при более низких температурах [157, 361]. Основное уплотнение в таких компактах определяется деформационными изменениями зерна, где на начальной стадии спекания может достигаться локальный расплав в поверхностном слое контактов частиц, а на последующих стадиях может быть достигнута объемная пластическая деформация зерна с достижением порога ползучести материала или его переходом в расплав [157, 361].

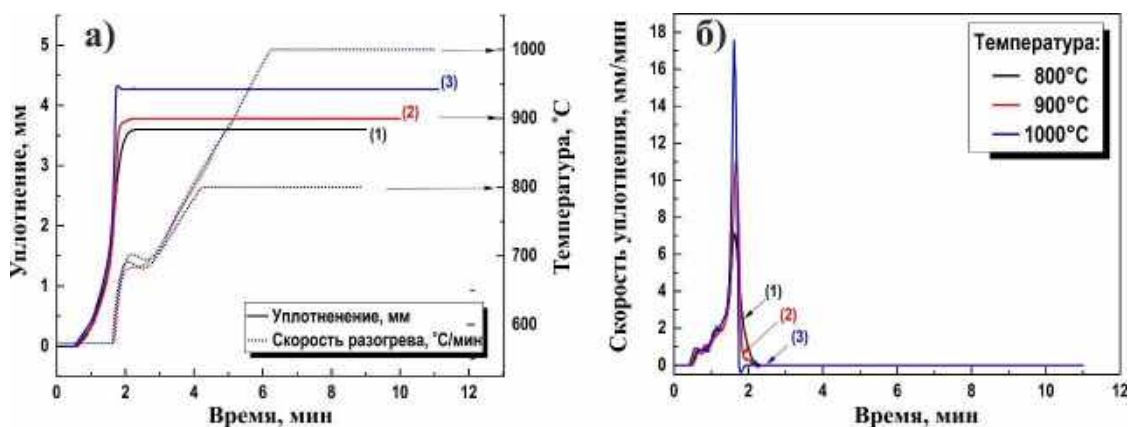


Рисунок 3.16 - Дилатометрические зависимости усадки порошка синтетического цеолита Na-A, содержащего 24,3 мас.% цезия, при различных температурах ИПС: (а)- абсолютная усадка; (б)- скорость усадки от времени

Согласно данным РФА выявлено значительное отличие в фазовом составе образцов полученных керамик. Из дифрактограмм (рис. 3.17) видно, что спекание порошка на основе гидратированной формы цезий-алюмосиликата структуры кальсилита $(\text{Cs}, \text{Na})\text{AlSiO}_4$, который образуется после насыщения цеолита Na-A цезием, приводит к образованию кристаллического поллуцита $\text{CsAlSi}_2\text{O}_6$. Степень кристалличности поллуцита увеличивается с повышением температуры ИПС. Состав образцов неоднороден, наряду с поллуцитом формируется нефелин NaAlSiO_4 (алюмосиликат структуры тридимита), который формируется при дегидратации той части алюмосиликата, которая не содержала адсорбированный цезий.

Возможность иммобилизации цезия в структуру поллуцита $\text{CsAlSi}_2\text{O}_6$ по технологии ИПС указывает на большие перспективы такого подхода. Это связано с тем, что поллуцит является распространенным природным минералом, содержащим цезий, в пересчете на Cs_2O , до 30–32 мас.% [362]. Синтетическая форма поллуцита в виде керамики, содержащая радиоактивный цезий, имеет ряд исключительных химических, физико-химических, радиационно-физических и других свойств, основными являются высокая температура плавления (1700 °C), радиационная стойкость и гидролитическая устойчивость [363, 364].

В промышленности поллуцитовая керамика является перспективным материалом для селективной иммобилизации ^{137}Cs [365].

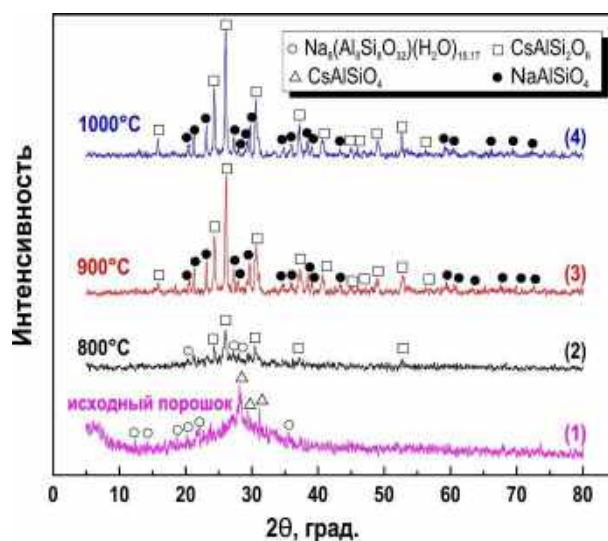


Рисунок 3.17 - Дифрактограммы образцов порошка синтетического цеолита Na-A, содержащего 24,3 мас.% цезия, и образцов керамики на его основе, полученных при различной температуре ИПС

РЭМ изображения структуры образцов керамики указывают на то, что синтетический цеолит Na-A эффективно спекается в условиях ИПС с образованием плотного компакта. При температуре спекания 800 °С, структура керамики характеризуется наличием дефектов и пор (3.18а, а*). Повышение температуры от 900 °С и выше приводит к образованию керамики монолитной структуры (3.18б, б, в, в*). Дефекты и поры в объеме материала отсутствуют.

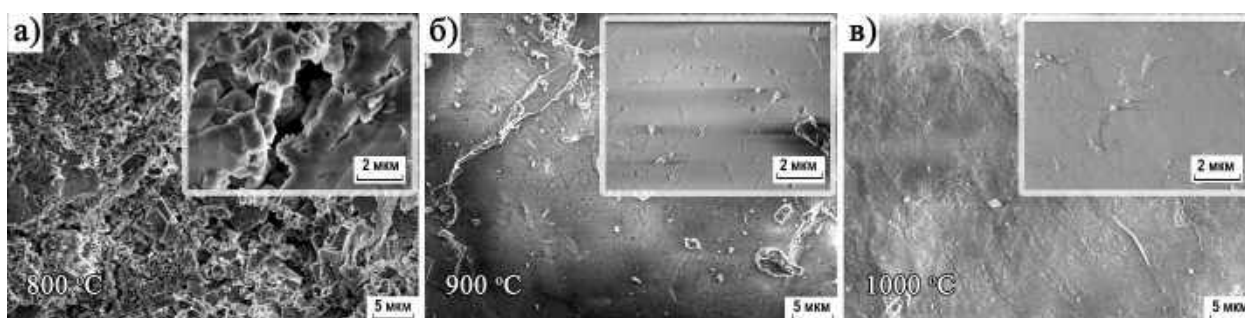


Рисунок 3.18 - РЭМ изображения структуры керамики, содержащей 24,3 мас.% цезия, полученной на основе синтетического цеолита Na-A при различной температуре ИПС

Консолидация синтетического цеолита типа Na-Y

Определение температурных и временных режимов консолидации цеолита Na-Y, проводилась аналогично вышеописанному примеру для цеолита Na-A в идентичных условиях разогрева в атмосфере аргона. Изучение дилатометрических зависимостей усадки

порошка Na-Y (рис. 3.19) показало практически полное соответствие поведению порошка цеолита Na-A (рис. 3.15). Усадка образца начинается при нагреве выше 500 °С с увеличением скорости усадки до 900 °С, что обусловлено снижением вязкости и ускорения диффузии. Далее происходит замедление усадки с некоторым увеличением длины образца при температуре более 950 °С с последующим снижением значения общей усадки до нуля. Образец сохраняет свои исходные размеры. Изменение плотности практически не происходит после удаления пластификатора по сравнению с плотностью исходной прессовки. Оптимальная температура спекания для цезий-насыщенного цеолита Na-Y составляет не менее 900 °С. Доминирующую роль в спекании играют температурное и механическое воздействие на порошок непосредственно в процессе спекания цеолита, что может быть эффективно обеспечено в условиях ИПС.

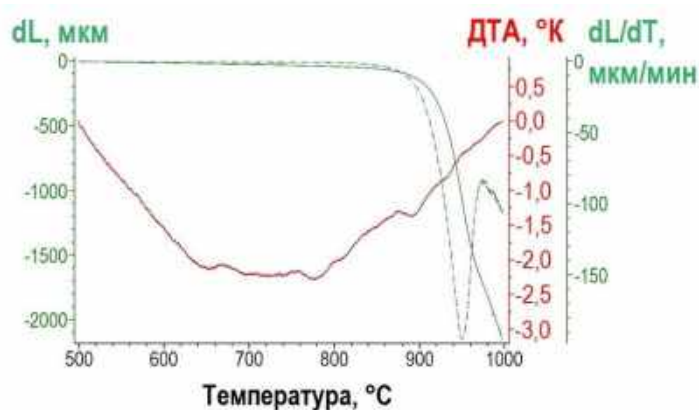


Рисунок 3.19 - Динамика усадки порошка синтетического цеолита Na-Y, насыщенного 26,1 мас.% цезия, при его разогреве до 1000 °С в атмосфере аргона с учетом определения, с учетом определения зависимости относительного изменения длины (dL/L_0), скорости изменения длины (dL/dt) и расчетного значения ДТА (с-ДТА) от температуры

Исходя из результатов анализа динамики консолидации порошка синтетического цеолита Na-Y, содержащего 26,1 мас.% цезия, в условиях ИПС (рис. 3.20а), установлено, что кинетика консолидации имеет идентичный характер вышерассмотренному примеру с цеолитом Na-A. Ввиду высокой дисперсности частиц порошка активация процессов твердофазного спекания происходит на 2 минуте разогрева при достижении 600 °С и протекает в одну стадию, вне зависимости от температуры процесса. Скорость усадки максимальна при 900 °С, что указывает на наибольший достигаемый эффект спекания цеолита при данной температуре. Последующее повышение температуры процесса нецелесообразно ввиду возможного образования стеклофазы в компакте и возникновению риска уноса цезия в газовой фазе.

Согласно результатам РФА (рис. 3.20б) при 700–900 °С происходит образование количественно преобладающей фазы поллуцита ($\text{Cs}_{0.72}\text{Na}_{0.15}(\text{Al}_{0.81}\text{Si}_{2.19}\text{O}_6)(\text{H}_2\text{O})_{0.28}$) и второй фазы в виде нефелина ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$). Образование нефелина является следствием трансформации фазы алюмосиликата, в который не были встроены катионы цезия.

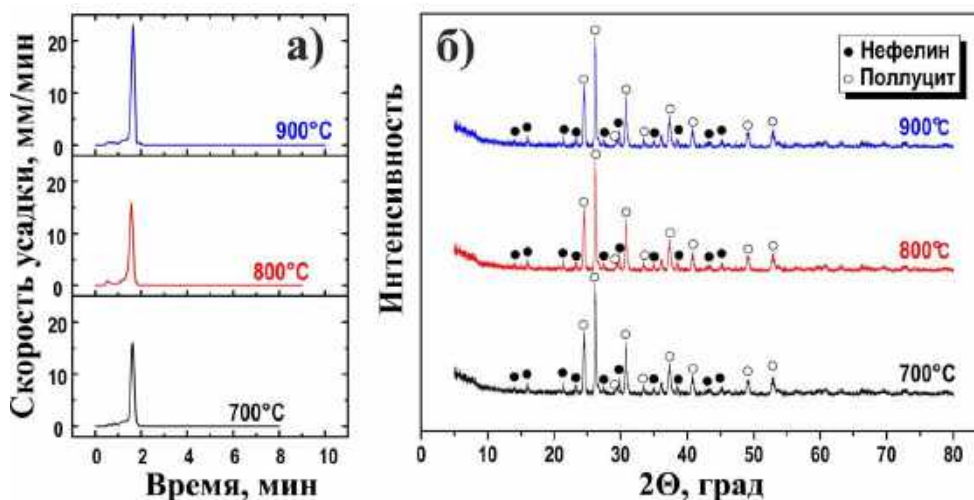


Рисунок 3.20 - Дилатометрические зависимости скорости усадки порошка синтетического цеолита Na-Y, содержащего 26,1 мас.% цезия, от времени (а) и дифрактограммы (б) образцов керамики, полученных на его основе при различных температурах ИПС

Подтверждение идентификации фазового состава керамики было также осуществлено сравнением с эталонными дифрактограммами индивидуальных кристаллических фаз $\text{Cs}_{0.72}\text{Na}_{0.15}(\text{Al}_{0.81}\text{Si}_{2.19}\text{O}_6)(\text{H}_2\text{O})_{0.28}$ и $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ (рис. 3.21а). С целью визуализации кристаллических структур полученных керамик были построены структурные 3D модели (рис. 3.21б, в) с использованием ПО “VESTA” [48]. Проведен сравнительный анализ экспериментальной рентгенограммы, полученной керамики при 900 °С, и рентгенограммы нефелина и поллуцита, построенных по эталонным значениям.

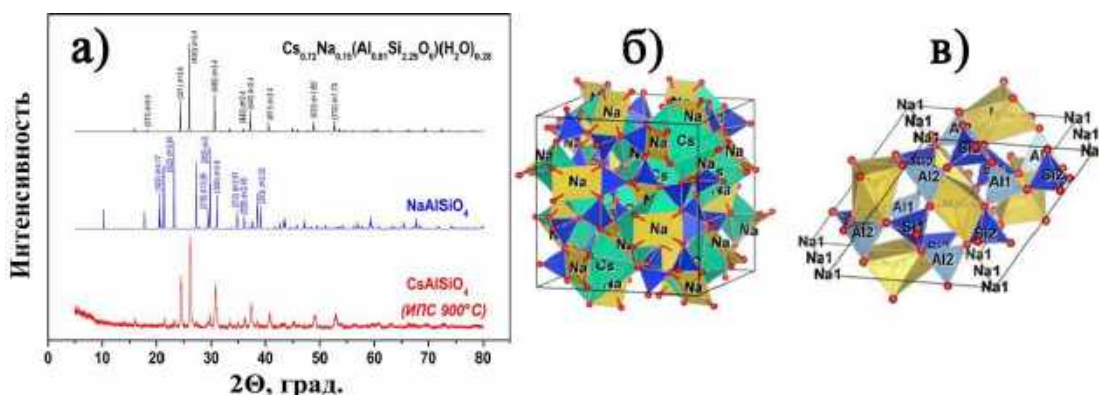


Рисунок 3.21 - Дифрактограмма образца керамики, полученного при 900 °С в условиях ИПС (а), а также эталонные дифрактограммы и модельные изображения структуры кристаллических фаз $\text{Cs}_{0.72}\text{Na}_{0.15}(\text{Al}_{0.81}\text{Si}_{2.19}\text{O}_6)(\text{H}_2\text{O})_{0.28}$ (б) и $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ (в)

По результатам РЭМ установлено, что структура поверхности всех образцов керамики имеет схожие особенности. Отмечено, что ИПС консолидация сопровождается плотной упаковкой и активным спеканием частиц цеолита. При температурах 700 и 800 °С частицы порошка значительно деформируются при спекании, частично сохраняя контур формы и границы контакта (рис. 3.22). Кроме этого, поверхность образцов имеет крупные дефекты и мелкие поры. Размер дефектов и количество пор сокращается при увеличении температуры спекания до 900 °С. При температуре 900 °С частицы полностью спекаются в монолитную структуру. По данным ЭДС показано, что распределение основных элементов и введенного цезия в составе керамики равномерное (рис. 3.22).

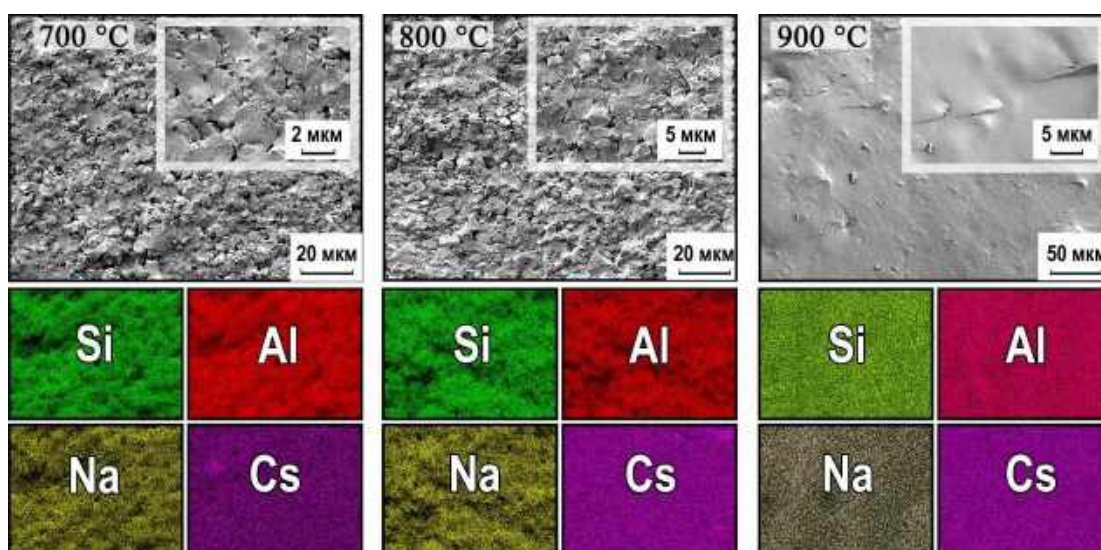


Рисунок 3.22 - РЭМ изображения и ЭДС анализ поверхности образцов керамики, содержащей 26,1 мас.% цезия, полученных консолидацией синтетического цеолита Na-Y при различных температурах ИПС

Консолидация синтетического магнитного нозеана

Исследование кинетики консолидации магнитного синтетического цеолита типа Na-A структуры нозеана, содержащего 22,9 мас.% цезия, в условиях ИПС, проводили предварительно через изучение динамики его усадки в условиях разогрева до 1000 °С в среде аргона. Таким образом, по дилатометрическим зависимостям (рис. 3.23) установлено, что изменение длины (dL/L_0) и, соответственно, усадка образца порошка алюмосиликата, полученного ГТС при температуре 90 °С в составе с цезием, происходит при >500 °С в аргоне, что связано с уплотнением аморфных частиц и ускорением диффузии. Скорость усадки (dL/dt) порошка коррелирует с указанными данными. Дальнейший нагрев приводит к замедлению усадки, которая сменяется резким увеличением длины образца при температуре от 950 °С и выше, что может быть обусловлено порообразованием. Скорость

удлинения образца выше скорости усадки на стадии разогрева $>950\text{ }^{\circ}\text{C}$. Общая усадка порошка равна нулю, что указывает на сохранение его исходных размеров после прогрева.

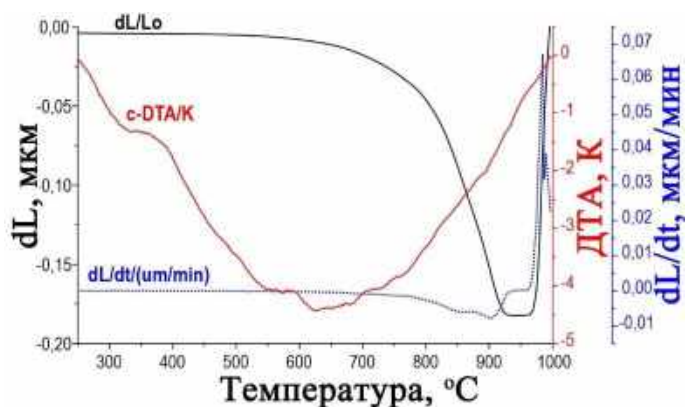


Рисунок 3.23 - Динамика усадки порошка синтетического магнитного нозеана содержащего 22,9 мас.% цезия, при его разогреве до $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ в атмосфере аргона, с учетом определения зависимости относительного изменения длины (dL/L_0), скорости изменения длины (dL/dt) и расчетного значения ДТА (с-DТА) от температуры

Согласно дилатометрическим зависимостям (рис. 3.24) выявлено, что кинетика консолидации порошка магнитного алюмосиликата с цезием в условиях ИПС, аналогично выше рассмотренным примерам и протекает в одну стадию. Основная усадка порошка отмечена на начальной стадии процесса в течение первых двух минут разогрева и прессования (рис. 3.24а) в интервале до $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ (рис. 3.24б). Как уже было указано ранее, такое спекание характерно для высокодисперсных или наноразмерных порошков, где переориентация, перегруппировка и уплотнение частиц под давлением происходит быстро, а энергии на разогрев расходуется меньше [157, 366]. При этом для образца, разогреваемого до $950\text{ }^{\circ}\text{C}$, наблюдается возникновение дополнительной стадии усадки в интервале 5,5–6 мин при $>900\text{ }^{\circ}\text{C}$ (рис. 3.24а, б). Это коррелирует с дилатометрией, полученной для исходного порошка (рис. 3.23), и обусловлено порообразованием ввиду вскипания материала при нагреве.

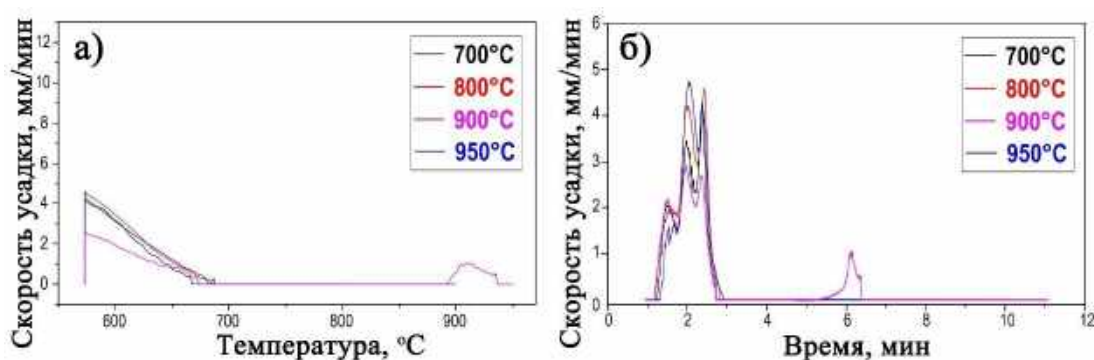


Рисунок 3.24 - Дилатометрические зависимости скорости усадки порошка магнитного нозеана, содержащего 22,9 мас.% цезия, при различных температурах ИПС:

(а)- от температуры; (б)- от времени

Результаты РФА (рис. 3.25) указывают на то, что состав исходного порошка магнитного цеолита представлен аморфной фазой. Консолидация порошка при температуре 700 °С в условиях ИПС не влияет на фазовый состав образца. Повышение температуры до 800 °С и выше сопровождается изменением фазового состава, образуется соединение $\text{CsFeSi}_2\text{O}_6$ (рис. 3.25а). Данное соединение является синтетическим аналогом силикатных каркасных минералов, в частности, поллуцита $\text{CsAlSi}_2\text{O}_6$, общей формулы ABSi_2O_6 , где A представляет собой катион K^+ , Rb^+ , Cs^+ , а B трехвалентный катион Al^{3+} , V^{3+} , Fe^{3+} [367]. Это указывает на инициирование замещения Al^{3+} в структуре алюмосиликата на Fe^{3+} , которое присутствует в образце в составе магнетита, не только в условиях ИПС, но и после прокаливания исходного порошка в дилатометре в среде аргона. Как уже было указано в работе, поллуцит является зарекомендованным перспективным кандидатом в качестве материала для иммобилизации радиоактивного цезия [365]. Для визуализации структуры полученного соединения на рисунке 3.36б представлена 3D модель, построенная с использованием ПО “VESTA” [358]. Параметры элементарной ячейки полученного соединения $\text{CsFeSi}_2\text{O}_6$ совпадают с расчетными и соответствуют кубической форме $a=b=c=13,66000 \text{ \AA}$, Space Group: 230, $Ia-3(d)$. При повышении температуры до 950 °С в керамике формируется кристаллическая фаза SiO_2 , что указывает на формирование стеклофазы в составе керамики при высокотемпературной обработке алюмосиликата.

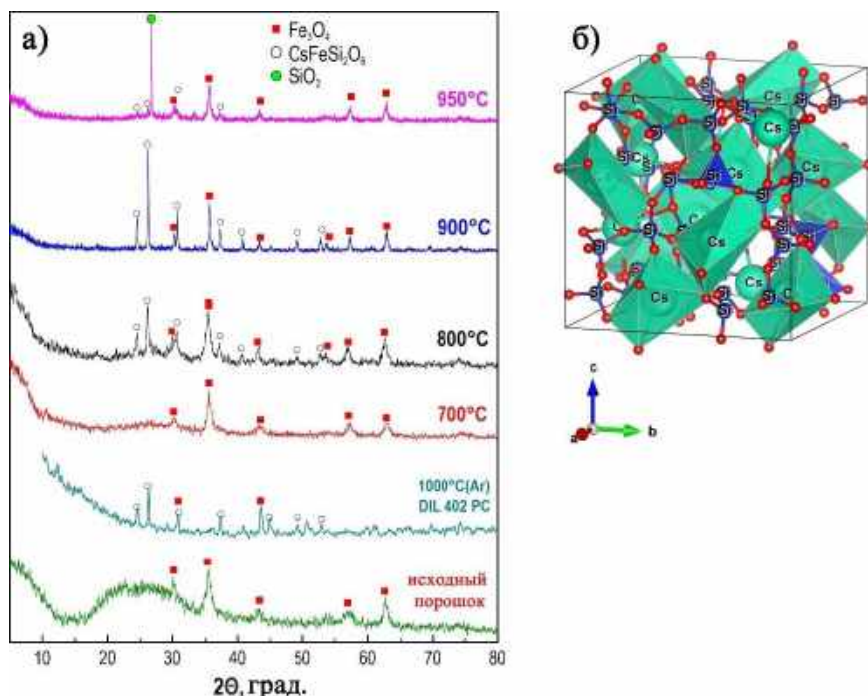


Рисунок 3.25 - Дифрактограммы (а) образцов исходного порошка магнитного синтетического нозеана, содержащего 22,9 мас.% цезия, его прокаленной в дилатометре формы, и образцов керамики на его основе, полученных при различных температурах ИПС, а также изображение 3D модели кристаллической структуры $\text{CsFeSi}_2\text{O}_6$ (б)

Согласно РЭМ изображениям (рис. 3.26) поверхности среза образцов полученной керамики показано, что при 700 °С поверхность имеет наноструктурированный характер. Это обусловлено наноразмерностью частиц исходного порошка. Видно, что частицы спечены между собой с образованием кристаллитов (средний размер 200–300 нм) и наноразмерной пористостью (рис. 3.26а, а*). Это подтверждает выше представленные данные динамики усадки порошка, которая протекает с высокой скоростью и при 700 °С достигается спекание в условиях ИПС (рис. 3.26). При повышении температуры спекания до 800 °С отмечено увеличение размера частиц, образование крупных их агломератов, и снижение пористости (рис. 3.26б, б*), что очевидно связано с активацией процессов спекания. При достижении 900 °С наблюдается формирование монолитной структуры образца, исключение мелких пор с образованием более крупных, но в меньшем количестве (рис. 3.26в, в*). При достижении температуры 950 °С в объеме керамического образца образуются крупные поры и значительные дефекты (рис. 3.26г, г*). Это подтверждает данные дилатометрии (рис. 3.23), где было отмечено изменение размера образца и усадки при температуре свыше 900 °С. Активное образование пор и дефектов может быть связано с изменением фазового состава и его способностью образовывать стеклоподобную форму при повышенном разогреве. Согласно ЭДС анализу (рис. 3.26), распределение элементов в керамике, включая Cs, следует считать равномерным.

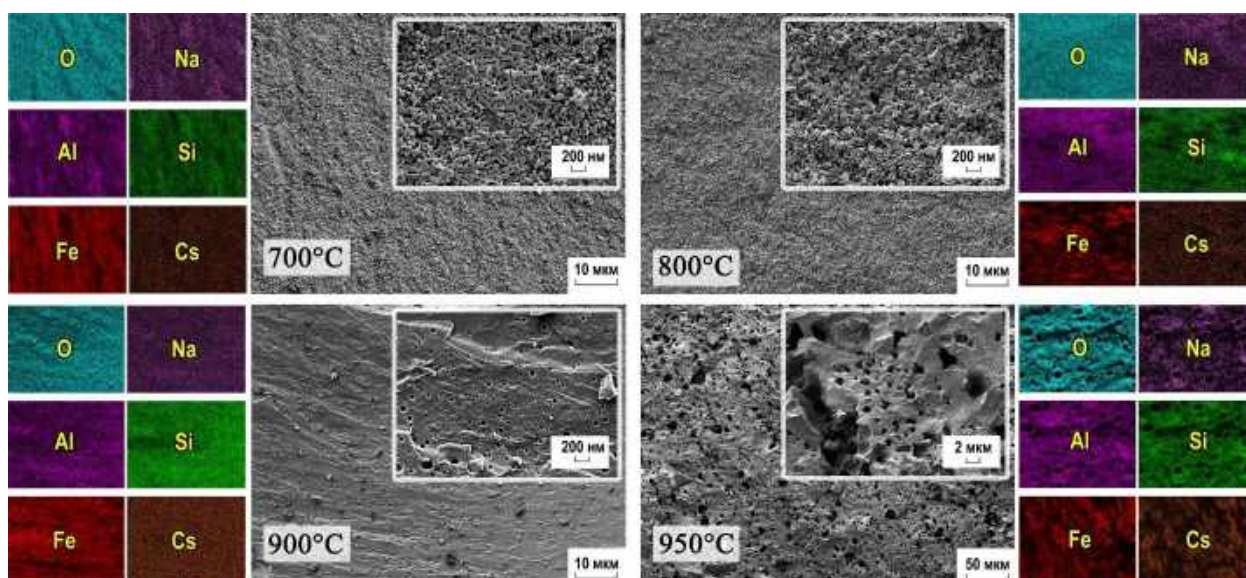


Рисунок 3.26 - РЭМ изображения структуры поверхности среза образцов керамики, содержащей 22,9 мас.% цезия, полученной на основе синтетического магнитного цеолита структуры нозеана при различной температуре ИПС

3.2.3 Зависимость физико-механических характеристик и магнитных свойств керамики от температуры искрового плазменного спекания

В работе проведены испытания эксплуатационных характеристик полученных керамик, ориентированных в качестве твердотельных матриц для иммобилизации высокоэнергетического ^{137}Cs , а именно оценены такие характеристики как: (а) механическая прочность, которая определяет степень устойчивости к диспергированию материала и механическому выносу цезия из матрицы; (б) гидролитическая стойкость к выщелачиванию цезия при длительном контакте с водными растворами; (в) термическая устойчивость, характеризующая стабильность фазового состава, обеспечивающего химическое связывание цезия в объеме керамики. Также, исследованы магнитные характеристики для синтетического нозеана и керамики на его основе в зависимости от температурных условий их получения.

Физико-механические характеристики керамики

Установлено, что характер закономерности зависимости величин экспериментальной (удельной) плотности, прочности при сжатии и микротвердости по Виккерсу от температуры идентичен для всех образцов керамики, полученной с использованием разработанных синтетических алюмосиликатов в условиях ИПС. В частности определено, что образцы керамики, содержащие 24,3 мас.% цезия, полученные путем консолидации синтетического цеолита Na-A в условиях ИПС, характеризуются высокими значениями механической прочности до 234–732 МПа, при экспериментальной (удельной) плотности в пределах 2,62–2,76 г/см³ (до 99,8 % от теоретического значения для поллуцита) (рис. 3.27а).

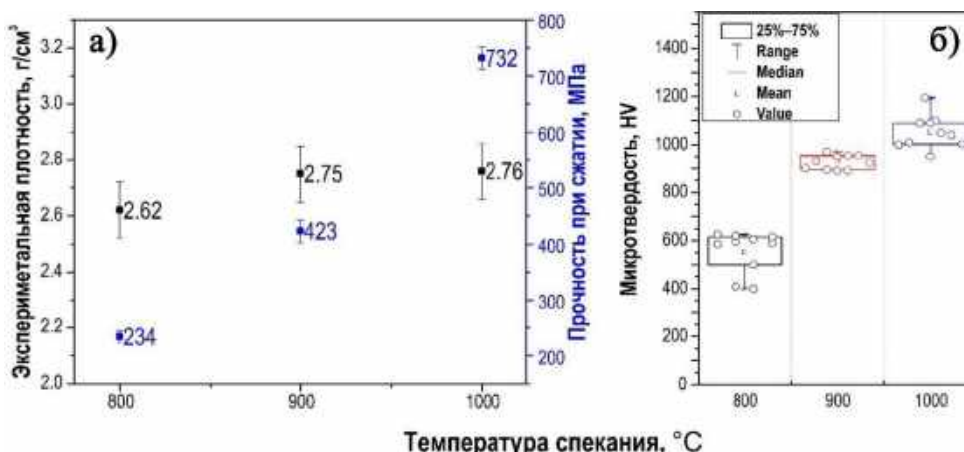


Рисунок 3.27 – Физико-механические характеристики образцов керамики на основе поллуцита, содержащих 24,3 мас.% цезия, полученные при различной температуре ИПС:

- (а)- экспериментальная (удельная) плотность и предел прочности при сжатии;
- (б)- дисперсия значений микротвердости по Виккерсу

С целью оценки структурной и механической микрогетерогенности образцов полученной керамики построены диаграммы размаха по данным микротвердости по Виккерсу (рис. 3.276–3.296). Для керамического поллуцита, полученного на основе цеолита Na-A показано, что повышение температуры ИПС приводит к увеличению среднего значения микротвердости при температурах 800–900 °С от 550 до 1050 HV. В образцах практически не наблюдаются отклонения по микротвердости, что характеризует структурную однородность по объему керамики (рис. 3.276).

Аналогичные по характеру закономерности установлены и для образцов поллуцитовой керамики, полученных консолидацией синтетического цеолита Na-Y. Определено, что с увеличением температуры ИПС от 700 до 900 °С наблюдается увеличение удельной плотности в пределах 2,23–2,72 г/см³ (до 99,8 % от теоретической для поллуцита) и механической прочности при сжатии от 53 до 133 МПа (рис. 3.28а). Отличительной особенностью является резкое увеличение микротвердости от 100 до 650 HV для образцов, полученных при 900 °С (рис. 3.28б), что связано с формированием более плотной и монолитной структуры керамики, как было выявлено по данным РЭМ (рис. 3.22). Также, для данного образца повышается разброс дисперсии значений, что указывает на некоторую структурную неоднородность, вероятно, обусловленную частичным формированием стеклофазы алюмосиликата в составе поллуцитовой керамики при высокотемпературной обработке.

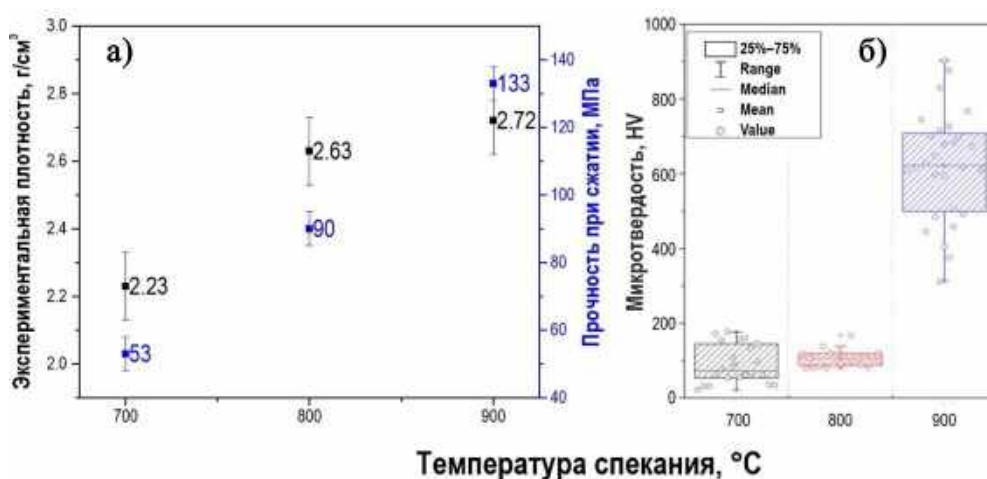


Рисунок 3.28 – Физико-механические характеристики образцов керамики на основе поллуцита, содержащих 26,1 мас.% цезия, полученные при различной температуре ИПС:

- (а)- экспериментальная (удельная) плотность и предел прочности при сжатии;
- (б)- дисперсия значений микротвердости по Виккерсу

Исследуемые характеристики для образцов керамики на основе Fe-замещённого поллуцита имеют идентичный вышеописанному характер зависимости от температуры спекания и повышаются вплоть до 900 °С: 3,01–3,1 г/см³ (до 91,2 % в расчете на

композитный состав) и 95,3–497 МПа (рис. 3.29а). Однако, при дальнейшем повышении температуры до 950 °С происходит их резкое снижение. Это связано с ранее установленным изменением фазового состава керамики, где наблюдалось появление кристаллической фазы кремнезема (рис. 3.25а), обусловленное частичным образованием стеклофазы. Это приводит к ранее выявленному формированию крупных пор и дефектов в объеме образцов (рис. 3.26г, г*). Данные изменения отражаются и на микротвердости образцов, значения которой повышается в пределах 600–800 HV при спекании до 900 °С и далее резко снижается до 550 HV и более (рис. 3.29б), с большим разбросом значений по объему образца, что указывает на неоднородность его структуры и состава.

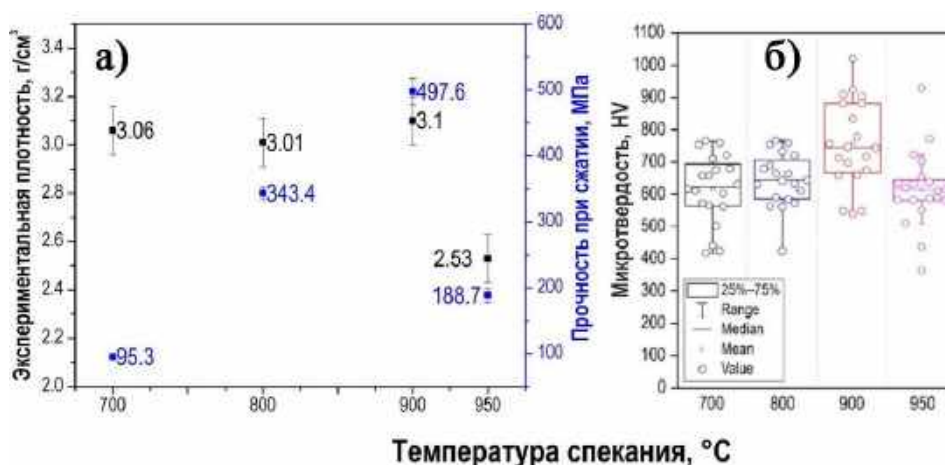


Рисунок 3.29 – Физико-механические характеристики образцов керамики на основе Cs,Fe-поллуцита, содержащих 22,9 мас.% цезия, полученных при различной температуре ИПС: (а)- экспериментальная (удельная) плотность и предел прочности при сжатии; (б)- дисперсия значений микротвердости по Виккерсу

Таким образом следует заключить, что для всех изученных образцов керамики (с содержанием цезия 22,9–26,1 мас.%) наблюдаются однотипные зависимости удельной плотности, прочности при сжатии и микротвёрдости по Виккерсу от температуры спекания. Максимальные значения этих характеристик достигаются при 900 °С, что обусловлено процессами уплотнения структуры и минимизации пористости. Результаты подтверждают, что 900 °С является оптимальной температурой ИПС, обеспечивающей высокую плотность, прочность и микротвёрдость. Превышение этого порога приводит к деградации свойств вследствие необратимых структурных и фазовых изменений, включая аморфизацию и формирование дефектов. Полученные данные согласуются с dilatометрическими, микроструктурными и фазовыми исследованиями, что позволяет оптимизировать режимы спекания для достижения стабильных свойств керамики.

Магнитные характеристики керамики

Исследование магнитных характеристик образцов магнитного алюмосиликата включало определение удельной намагниченности в состоянии близком к насыщению (M), а также коэрцитивной силы (H_c). Дополнительно проводили измерения температурной зависимости удельной намагниченности насыщения образцов с целью изучения влияния температурных условий их синтеза на магнитные параметры фазы магнетита, входящего в состав образцов и определяющих общие магнитные свойства.

На рисунке 3.30 приведены зависимости удельной намагниченности исследованных образцов от напряженности приложенного поля (H). Установлено, что для всех исследуемых образцов наблюдается полное отсутствие гистерезиса (H_c и остаточная намагниченность M_r равны 0). Такое поведение возможно для частиц магнетита находящихся в суперпарамагнитном состоянии [368]. Для магнетита критический объем наночастиц в суперпарамагнитном состоянии равен: $V_{sp} = \frac{25k_B T}{K_u}$, где k_B – постоянная Больцмана, T – температура образца при измерении (T), K_u – магнитная анизотропия ($K_u = -1,1 \times 10^5$ эрг/см³) [369]. Рассчитанный критический диаметр наночастиц магнетита равен $D_{sp} = 26$ нм. Поведение намагниченности ансамбля наночастиц в магнитном поле хорошо описывается функцией Ланжевена, что подтверждает наличие суперпарамагнитного состояния: $M_i = M \left(\coth \left(\frac{mH}{k_B T} \right) - \frac{k_B T}{mH} \right)$, где $m = \frac{M \pi D^3}{6}$ – магнитный момент каждой наночастицы, D – диаметр наночастицы [369]. Средний диаметр наночастиц, рассчитанный из аппроксимации, для всех образцов равен $27,9 \pm 1,5$ нм, что согласуется с D_{sp} . Важно отметить, что с увеличением температуры ГТС размер наночастиц Fe_3O_4 не изменяется.

Однозначная связь между удельной намагниченностью насыщения и напряженностью приложенного поля для основной кривой намагничивания, для кривой $M(H)$ при увеличении и уменьшении условно положительного и отрицательного H позволяет ограничиваться двумя ветвями зависимости $M(H)$ (рис. 3.30). Расчетное (теоретическое) значение удельной намагниченности железа при его содержании в количестве 12–15 мас.% в составе магнетитовой фазы в образцах составляет 17–19 эме/г. Для сравнения, удельная намагниченность насыщения магнетита составляет 92,4 эме/г, а весовое содержание железа в его составе составляет 72 мас.%. Таким образом, экспериментально полученное значение удельной намагниченности насыщения образцов полностью соответствует количеству железа в составе магнетитовой фазы. Экспериментально измеренные значения удельной намагниченности насыщения образцов совпадают с расчетным значением (рис. 3.30).

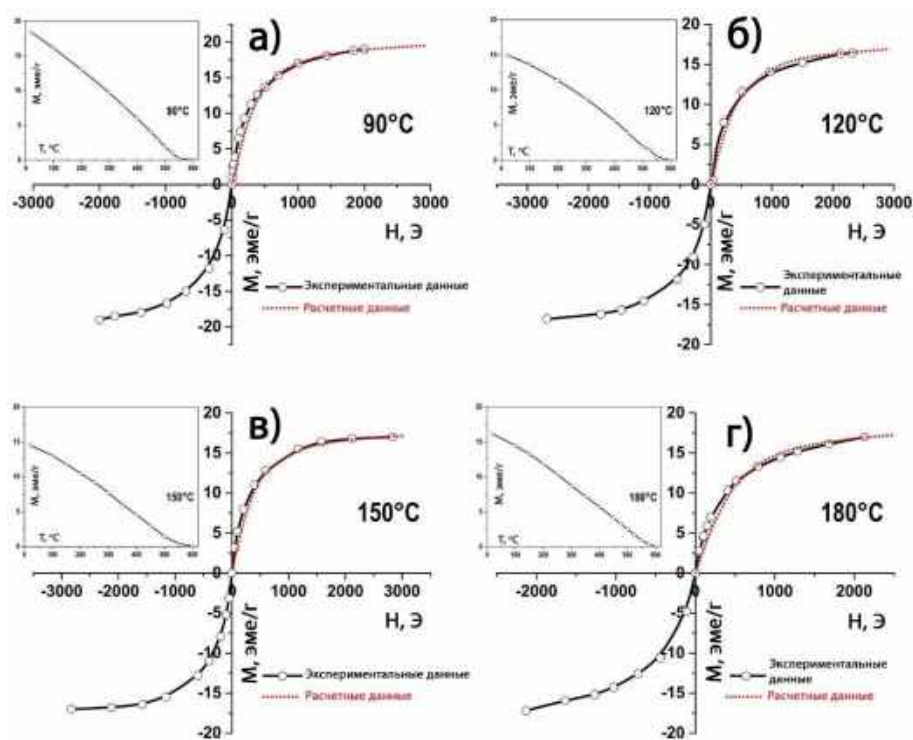


Рисунок 3.30 - Зависимости удельной намагниченности от напряженности и температуры нагрева (врезки) приложенного поля для образцов магнитного нозеана, полученных при различных температурах ГТС (данные аппроксимированы функцией Ланжевена)

На врезках на рисунке 3.30 дополнительно приведены зависимости удельной намагниченности насыщения исследованных образцов от температуры нагрева. Определено, что температура Кюри для всех исследуемых образцов составляет 580 °С. Таким образом температурные условия ГТС, исследуемые в интервале 90–180 °С, не влияют на состав и структуру магнитной фазы в образцах, магнетит не окисляется.

Результаты магнитных исследований показывают, что коэрцитивная сила близка к нулю, поэтому синтезированные образцы магнитного цеолита относятся к магнитомягким материалам с относительно высокой удельной намагниченностью насыщения. В этой связи, во-первых, частицы данных материалов в отсутствии магнитного поля не будут иметь дипольного взаимодействия, что исключит их агломерацию при диспергировании в очищаемых растворах. Во-вторых, при воздействии на такой сорбент постоянным магнитным полем в пределах 2000–3000 Э будет достигаться его высокая степень отделения от очищаемых растворов в условиях магнитной сепарации.

Также, в работе были проведены исследования магнитных характеристик образцов керамики, содержащей 22,9 мас.% цезия, полученной на основе вышеописанного порошка магнитного цеолита, синтезированного ГТС при 110 °С. На рисунке 3.31 приведены зависимости удельной намагниченности исследованных образцов от напряженности

приложенного поля $M(H)$. Однозначная связь между удельной намагниченностью и напряженностью приложенного поля $M(H)$ при увеличении и уменьшении условно положительного и отрицательного H позволяет ограничиваться двумя ветвями зависимости $M(H)$. Установлено, что для исследуемых образцов, полученных при температуре спекания 700–900 °С наблюдается отсутствие гистерезиса (H_c и остаточная намагниченность M_r равны 0). Для керамики, полученной при 950 °С получена характерная для ферромагнетиков петля с отчетливой коэрцитивной силой 58 Э. Вид кривых $M(H)$ с отсутствием гистерезиса у других образцов говорит о том, что магнитные частицы имеют размеры, обуславливающие их однодоменный характер. Изменение температуры ИПС при консолидации исходного порошка цеолита в пределах 700–900 °С незначительно влияет на их удельную намагниченность (рис. 3.31а-в). Отчетливое снижение намагниченности наблюдается для образца, полученного при 950 °С (рис. 3.31г). Это, вероятно, обусловлено, частичным изменением состава образца - разрушение фазы $CsFeSi_2O_6$, частичная кристаллизация SiO_2 и возможное окисление магнетита при разогреве (рис. 3.36а).

На врезках на рисунке 3.31 приведены зависимости удельной намагниченности насыщения исследованных образцов от температуры нагрева. Определено, что температура Кюри для 800–950 °С составляет 580 °С. На начальном этапе разогрева при 700 °С кривая $I(t)$ не отличается от классического типа зависимости спонтанной намагниченности от температуры, затем она имеет точку перегиба (рис. 3.31а) и переходит в вогнутую кривую, характерную для температурной зависимости намагниченности парамагнетиков. Вероятно, такое поведение обусловлено одновременной температурной зависимостью спонтанной намагниченности зерен магнетита и этих же зерен как парамагнитного ансамбля. При последующем повышении температуры спекания кривые видоизменяются до стандартной формы для ферромагнетиков, соответствующей функции Бриллюэна (рис. 3.31б-г). На кривой $I(t)$ образца, полученного при 700 °С, сохранилось влияние температурной зависимости и спонтанной намагниченности. Повышение температуры спекания привело к увеличению размеров магнетитовых частиц, изменению их магнитной структуры (появлению границ между доменами в зернах), и преимущественному влиянию зависимости спонтанной намагниченности от температуры на кривую $I(t)$. Такое изменение, в первую очередь, связано с изменением морфологии образцов (рис. 3.26).

Как уже было указано выше, спекание при 950 °С приводит к снижению удельной намагниченности, что также видно и по кривой зависимости от температуры нагрева образца в магнитном поле (рис. 3.31г). Однако значение температуры Кюри сохраняется, что указывает на устойчивость фазы магнетита к окислению в составе фазы алюмосиликата данного композита. В этой связи снижение намагниченности может быть обусловлено

частичной кристаллизацией SiO_2 и снижением вклада от $\text{CsFeSi}_2\text{O}_6$, что и подтверждается структурными исследованиями, представленными выше.

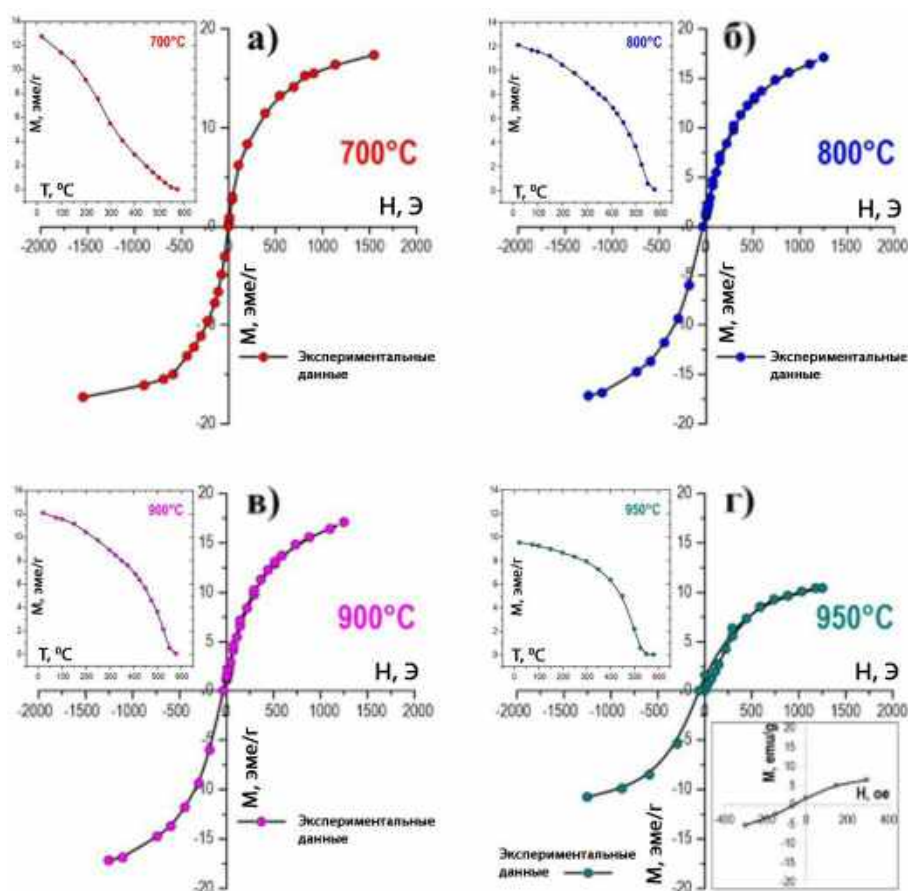


Рисунок 3.31 - Зависимость удельной намагниченности от напряженности и от температуры (на врезках) приложенного поля для образцов керамики на основе магнитного нозеана, содержащего 22,9 мас.% цезия, полученных при различных температурах ИПС (данные аппроксимированы функцией Ланжевена)

3.4 Оценка гидrolитической стойкости керамики и установление механизма выщелачивания ионов цезия

3.4.1 Керамика на основе поллуцита

Проведена оценка гидrolитической стойкости образцов керамик, полученных консолидацией синтетических цеолитов типа Na-A и Na-Y в условиях ИПС, представляющих собой каркасные алюмосиликаты структуры поллуцита ($\text{CsAlSi}_2\text{O}_6$ и $\text{Cs}_{0.72}\text{Na}_{0.15}(\text{Al}_{0.81}\text{Si}_{2.19}\text{O}_6)(\text{H}_2\text{O})_{0.28}$), содержащих 24,3 и 26,1 мас.% цезия. Установлено, что скорость выщелачивания ионов цезия из объема высокотемпературных (900 и 1000 °C) образцов находится в низких пределах 10^{-6} – 10^{-7} г/см²·сут (рис. 3.32а). Данные величины стойкости к выщелачиванию соответствуют нормативным требованиям ГОСТ Р 50926–96 (не выше 10^{-5} – 10^{-6} г/см²·сут). Очевидно, что высокая гидrolитическая стойкость образцов

керамики обусловлена фазовым составом. В частности, сформированной фазой поллуцита в составе керамики, определенной по данным РФА (рис. 3.17 и 3.20), а также ее монолитной структурой, не имеющей дефектов и пористости, как было показано выше на снимках РЭМ (рис. 3.18 и 3.22). Этот факт является прямым подтверждением пригодности поллуцитовой керамики для иммобилизации радионуклидов ^{137}Cs .

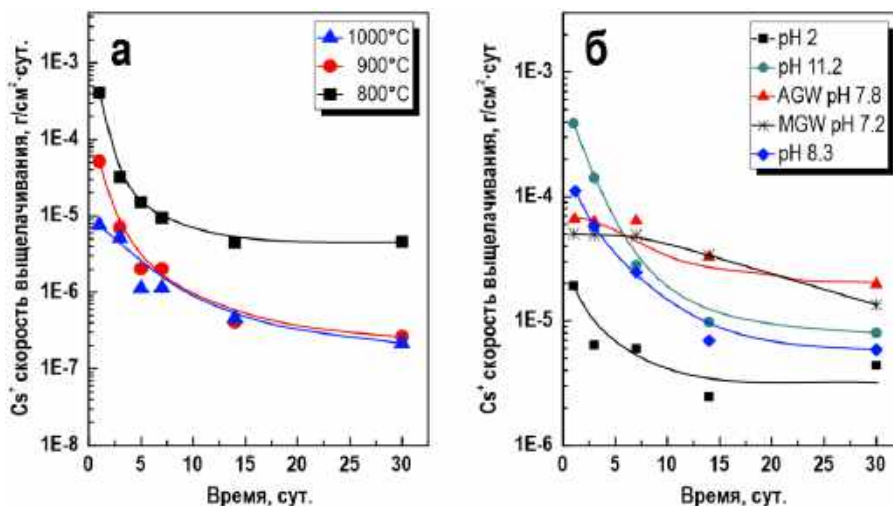


Рисунок 3.32 - Гидролитическая стойкость образцов керамики поллуцита, содержащих 24,3 мас.% цезия, полученных консолидацией синтетического цеолита Na-A в условиях ИПС, отражающая скорость выщелачивания ионов цезия из объема керамики от времени:

- (а)- в дистиллированной воде (образцы, полученные ИПС при 800–1000 °C);
- (б)- в водных растворах различной кислотности и щёлочности, а также с искусственной (ИПВ) и модельной (МПВ) подземной водой (образцы, полученные ИПС при 900 °C)

Аналогичную высокую гидролитическую стойкость данная керамика проявляет в условиях контакта с водными растворами различной кислотности и щелочности, а также при контакте с искусственной и модельной подземной водой, значения составляют в низких пределах 10^{-5} – 10^{-6} $\text{г/см}^2 \cdot \text{сут}$ (рис. 3.32б), соответствующих нормативным требованиям ГОСТ Р 50926–96. Испытания образцов в используемых средах имитируют реальные условия возможной эксплуатации керамики, при контакте с природными водами, в случае ее захоронения в грунт на длительный срок или при их использовании в промышленности.

Расчёты эффективного коэффициента диффузии (D_e) цезия в образцах полученной керамики, а также показателя выщелачивания (L) и глубины выщелачивания ионов из ее объема, были произведены путем математических преобразований второго закона Фика по методике, описанной в работе [370] и согласно уравнениям 2.12-2.18 (см. гл. 2, п. 2.14), результаты представлены в таблице 3.7. Также согласно работам [370, 371] была произведена оценка доминирующего механизма выщелачивания.

Расчётные показатели глубины выщелачивания показали, что образцы керамики поллукита обладают большой устойчивостью в растворе, обусловленной ее монолитной структурой и химической стойкостью (рис. 3.33б, табл. 3.7). Согласно модели de Groot and der Slot [371, 372], была построена зависимость тангенса угла наклона касательной к линии зависимости логарифма выщелоченной доли компонента от логарифма времени, который связан с механизмом выщелачивания из керамики. Значения тангенса угла наклона соответствуют: 0,5 указывает на диффузионный вынос элемента; 1 соответствует растворению поверхности образца; 0 характеризует эффект поверхностной смывки элемента (рис. 3.33в).

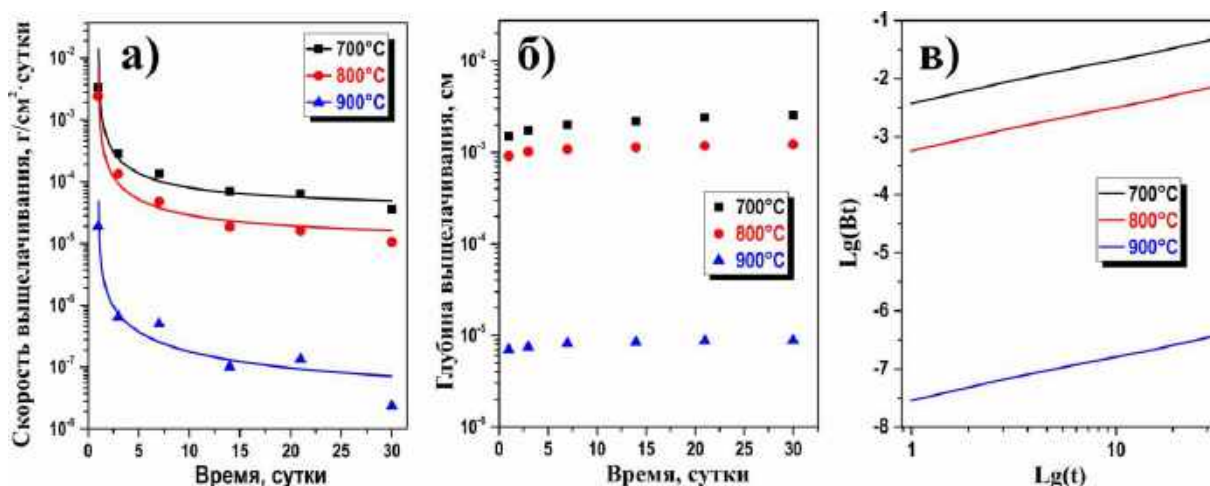


Рисунок 3.33 - Гидролитическая стойкость образцов керамики поллукита, содержащих 26,1 мас.% цезия, полученных консолидацией синтетического цеолита Na-Y структуры фажазита в условиях ИПС: (а)- скорость выщелачивания ионов Cs^+ из объема керамики; (б)- логарифмические зависимости выщелоченной доли Cs^+ от времени выщелачивания; (в)- зависимость глубины выщелачивания Cs^+ от времени контакта с раствором

Величина тангенса угла наклона прямых, относящихся к керамике, полученной при 700 и 800 °С (рис. 3.33в) близка к 0,5, что указывает на преобладание диффузионного механизма выщелачивания, согласно модели de Groot and van der Sloot [371, 372]. Тангенс кривой, соответствующий спеканию образца при 900 °С, стремится к 1, что указывает на диффузию цезия с поверхности керамики, контактирующей с раствором. Диффузия из внутреннего объема отсутствует. Также, согласно данным в таблице 3.8, образцы исследуемых матриц характеризуется низким коэффициентом диффузии цезия (D_e) из объема керамики. Показатель выщелачиваемости (L) всех образцов выше 7, что позволяет сделать заключение о надёжной фиксации цезия в объёме керамики. Это доказывает перспективу применения данной керамики для иммобилизации радионуклидов ^{137}Cs .

Таблица 3.8 - Показатели выщелачивания цезия из объема образцов поллуцитовой керамики на 30 день контакта с раствором

ТипС, °С	R_{Cs} , г/(см ² ·сут)	D_e , см ² /с	L	Глубина выщелачивания, см
700	$9,8 \cdot 10^{-5}$	$2,84 \cdot 10^{-8}$	7,55	$5,96 \cdot 10^{-3}$
800	$5,1 \cdot 10^{-5}$	$2,91 \cdot 10^{-9}$	8,54	$2,41 \cdot 10^{-3}$
900	$9,1 \cdot 10^{-8}$	$1,41 \cdot 10^{-13}$	12,85	$1,69 \cdot 10^{-5}$
Примечание: (ТипС)– температура ИПС; (R_{Cs})– скорость выщелачивания ионов Cs ⁺ ; (D_e)– коэффициент диффузии; (L)– показатель выщелачивания.				

3.4.2 Магнитная керамика на основе Cs,Fe-поллуцита

В работе установлено, что образцы керамики на основе Cs,Fe-поллуцита, полученные консолидацией синтетического нозеана в условиях ИПС при 900 и 950 °С, обладают высокой гидролитической стойкостью (скорость выщелачивания 10^{-7} - 10^{-8} г/см²·сут) (рис. 3.34а, табл. 3.9). При этом образец керамики, полученный при 950 °С, характеризуется незначительным снижением данной величины, что связано с выявленным изменением фазового состава образца, из-за кристаллизации кремнезема (рис. 3.25а), а также образованием пор и дефектов в объеме керамики (рис. 3.26г, г*). Данные показатели значительно превышают значения нормативных требований ГОСТ Р 50926–96 для отвержденных ВАО.

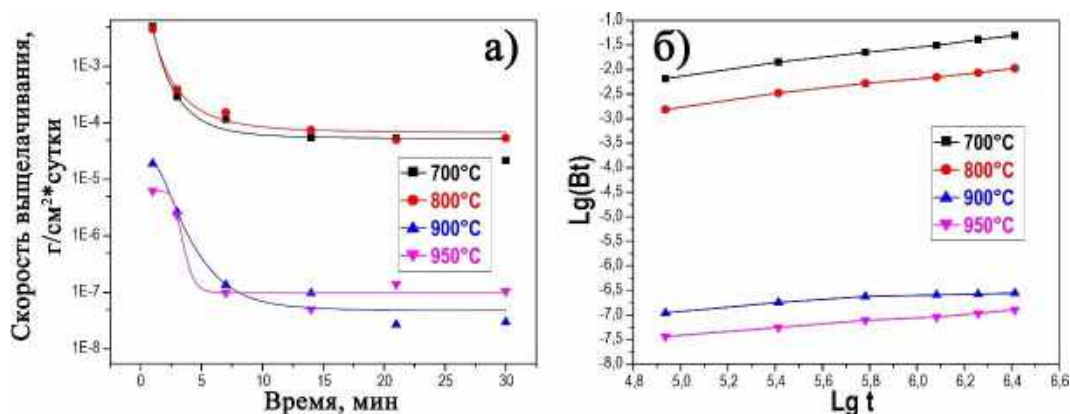


Рисунок 3.34 - Гидролитическая стойкость образцов керамики Cs,Fe-поллуцита, содержащего 22,9 мас.% цезия, полученных консолидацией синтетического магнитного нозеана в условиях ИПС: (а)- скорость выщелачивания ионов Cs⁺ из объема керамики; (б)- логарифмические зависимости выщелоченной доли Cs⁺ от времени выщелачивания

Согласно зависимости логарифма тангенса угла наклона кривых общей доли выщелоченного цезия (Lg(Bt)) от логарифма времени выщелачивания (рис. 3.34б) показано, что величина угла наклона для образцов, полученных при 700 и 800 °С составляет 0,555.

Это указывает на диффузионный вынос цезия преимущественно как с поверхности, так и из объёма образцов в период всего теста. Напротив, для образцов, полученных при 900 и 950 °С в начальный период теста выщелачивание протекает по механизму диффузионного выноса (средний тангенс угла наклона равен 0,39) с доступной поверхности образцов. На седьмые сутки средняя величина тангенса угла наклона прямой уменьшается до 0,24, что связано со снижением количества выщелоченных ионов Cs^+ и указывает на ограниченное проникновение раствора в объём образцов. В данном случае доминирующим механизмом выщелачивания является только поверхностный смыв с доступной поверхности образцов.

Расчётные показатели глубины выщелачивания (рис. 3.35, табл. 3.9) показывают, что исследуемые образцы керамики обладают высокой стойкостью в водной среде. При этом образцы, полученные при 700 и 800 °С характеризуется большим проникновением раствора в их объём, из-за наличия открытых пор, которые были выявлены РЭМ (рис. 3.26а*, б*). Напротив, образцы, полученные при 900 и 950 °С, имеют поры закрытого типа, которые не связаны между собой и не проникают в глубь образцов. Это обуславливает резкое снижение расчетной величины глубины выщелачивания цезия (рис. 3.35, табл. 3.9).

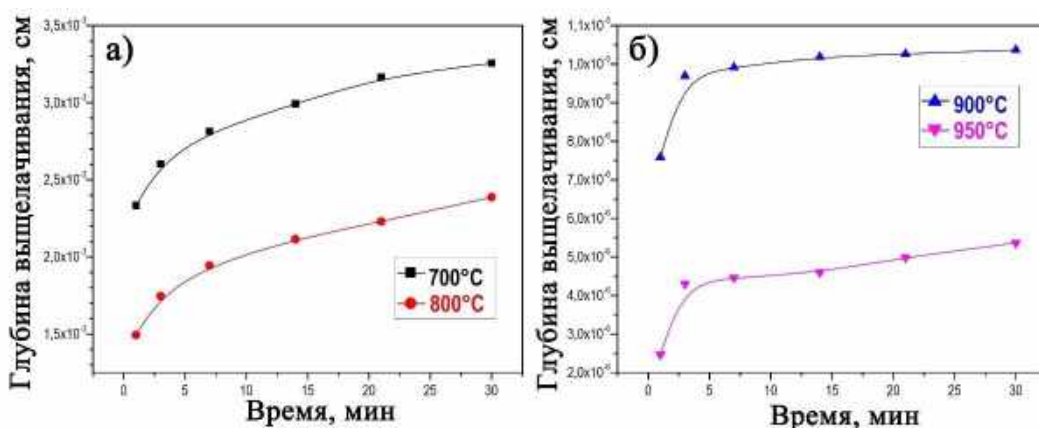


Рисунок 3.35 - Зависимости глубины выщелачивания ионов цезия из образцов керамики Cs,Fe-поллуцита, содержащего 22,9 мас.% цезия, полученных консолидацией магнитного нозеана при различных температурах ИПС, от времени контакта с водным раствором

Таблица 3.9 - Показатели выщелачивания ионов цезия из объема образцов Cs,Fe-поллуцитовой керамики на 30 день контакта с раствором

ТипС, °С	R_{Cs} , г/(см ² ·сут)	D_e , см ² /с	L	Глубина выщелачивания, см
700	$2,15 \cdot 10^{-5}$	$1,37 \cdot 10^{-9}$	8,86	$3,26 \cdot 10^{-3}$
800	$5,38 \cdot 10^{-5}$	$2,69 \cdot 10^{-10}$	9,57	$2,39 \cdot 10^{-3}$
900	$2,97 \cdot 10^{-8}$	$2,71 \cdot 10^{-16}$	15,57	$1,04 \cdot 10^{-5}$
950	$1,05 \cdot 10^{-7}$	$3,53 \cdot 10^{-15}$	14,45	$5,36 \cdot 10^{-6}$
Примечание: (ТипС)– температура ИПС; (R_{Cs})– скорость выщелачивания ионов Cs^+ ; (D_e)– коэффициент диффузии; (L)– показатель выщелачивания.				

Показатель выщелачивания (L) для всех образцов составляет выше 8, что указывает на высокую способность связывания цезия в объеме керамики и указывает на ее пригодность для использования в качестве отвержденных форм для иммобилизации цезия, согласно известному стандарту [373].

Сравнительный анализ качественных характеристик исследуемых в работе матриц на примере образца, полученного при 900 °С и требований нормативного документа по отвержденным радиоактивным отходам, показал, что образец имеет высокие показатели качества и соответствует нормативным требованиям (прил. А, табл. А.1).

3.5 Сравнительное исследование характеристик и свойств керамики, полученной на основе синтетического цеолита Na-Y с применением различных методов спекания

В настоящей главе реализован экспериментальный подход оценки эффективности технологии ИПС для получения алюмосиликатной керамики для иммобилизации радионуклидов цезия, в сравнении с известными методами спекания. На основании установленного качества физико-химических характеристик и эксплуатационных свойств получаемой различными методами керамики с иммобилизованным цезием, могут быть достоверно обоснованы технические и технологические преимущества ИПС. В частности, в данной работе выполнено сравнение структурных параметров, фазового состава, физико-механических характеристик и гидrolитической стойкости керамики, полученной путем консолидации синтетического цеолита типа Na-Y структуры фажазита, содержащего 26,1 мас.% цезия и синтезированного ГТС при 110°С (см. п. 3.2.1) [345], с применением холодного прессования и последующего атмосферного спекания (ХПС), холодного прессования и микроволнового спекания (МС), горячего одноосного прессования (ГП) и исследуемого в данной научной работе искрового плазменного спекания. Результаты исследования являются новыми, ранее никем не реализованные и не представленные.

3.5.1 Формирование структурно-фазовых характеристик керамики при индукционном, микроволновом и искровом плазменном разогреве

Холодное прессование и спекание. Дифрактограммы образцов керамик, полученных при различном времени ХПС синтетического цеолита типа Na-Y структуры фажазита, содержащего 26,1 мас.% цезия (см. методику в гл. 2 п. 2.3), содержат характеристические рентгеновские пики кристаллических фаз поллуцита CsAlSiO_4 (PDF#00-047-0471) кубической сингонии с пространственной группой $Ia-3d$ и нефелина NaAlSiO_4 (PDF#00-047-0471) гексагональной сингонии с пространственной группой $P61$ (рис. 3.36).

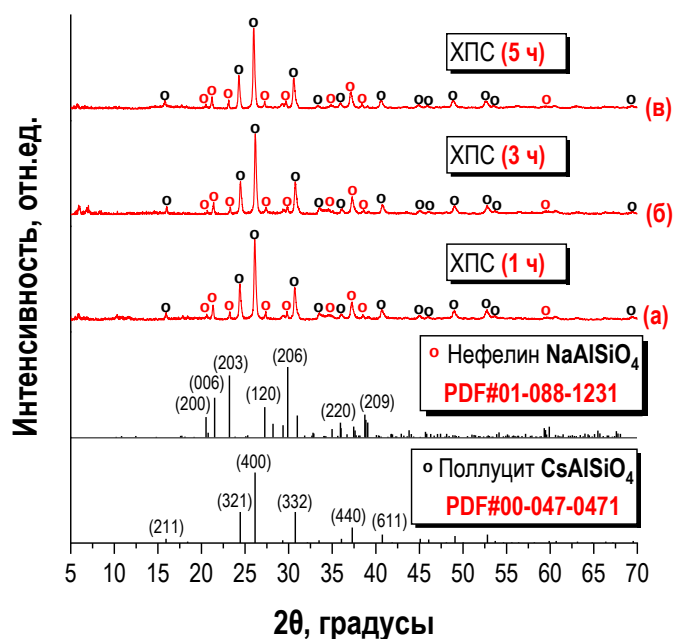


Рисунок 3.36 - Дифрактограммы образцов керамики, содержащих 26,1 мас.% цезия, полученных консолидацией порошка синтетического цеолита Na-Y структуры фажазита методом ХПС при 1000 °С и различным временем выдержки

Высокая относительная интенсивность характеристических максимумов дифракции Брэгга кристаллических фаз поллуцита CsAlSiO_4 и нефелина NaAlSiO_4 указывает на высокую степень кристаллизации соответствующих фаз при ХПС в течение 3–5 ч. При увеличении времени спекания в пределах 3–5 ч существенных изменений в дифракционной картине консолидированных материалов не наблюдается (рис. 3.36). Это отражается в сохранении относительной интенсивности фаз и подтверждается схожими значениями параметров кристаллов, рассчитанных с использованием полнопрофильного анализа методом Ритвельда на основе экспериментальных дифрактограмм (табл. 3.9).

Относительное массовое содержание целевых кристаллических фаз (поллуцита CsAlSiO_4 и нефелина NaAlSiO_4) в образцах керамики, полученной ХПС при 1000 °С, незначительно изменяется при спекании от 1 до 5 ч (табл. 3.10). Увеличение продолжительности спекания приводит к кристаллизации фазы нефелина NaAlSiO_4 , что проявляется в увеличении объема гексагональной элементарной ячейки до максимального значения 2,161 нм³ при спекании в течение 5 ч и до 2,147 нм³ при спекании в течение 1 ч, в увеличении значений постоянных решетки, а также в снижении теоретической плотности (табл. 3.10). При этом значения постоянной решетки поллуцита a , Å незначительно уменьшаются с увеличением продолжительности спекания, что приводит к относительно небольшому уменьшению объема кубической элементарной ячейки до 2,560 нм³ при

консолидации в течение 5 ч по сравнению со значением объема 2,562 нм³ при спекании в течение 1 ч, и к увеличению теоретической плотности. С увеличением времени спекания синтетического цеолита Na-Y, насыщенного цезием, методом ХПС до 3–5 ч существенного изменения кристаллических параметров (табл. 3.10) и рентгенодифракционных профилей (рис. 3.36) не происходит.

Таблица 3.10 - Кристаллические параметры образцов керамики, содержащих 26,1 мас.% цезия, полученных методом ХПС при 1000 °С и различном времени выдержки

Фаза	t _{ХПС} , часы	Параметры элементарной ячейки			V _{э.я.} , нм ³	ρ _{теор.} , г/см ³	ω(фазы), мас.%
		a, Å	b, Å	c, Å			
Поллуцит	1	13,684	13,684	13,684	2,562	2,991	74
Нефелин		9,942	9,968	25,080	2,147	2,621	26
Поллуцит	3	13,683	13,683	13,683	2,562	2,992	72
Нефелин		9,960	9,981	25,074	2,154	2,613	28
Поллуцит	5	13,679	13,679	13,679	2,560	2,994	73
Нефелин		9,974	10,044	25,079	2,161	2,602	27

Примечание: (t_{ХПС})– время спекания методом ХПС; (V_{э.я.})– объем элементарной ячейки; (ρ_{теор.})– теоретическая плотность; ω(фазы)– массовое содержание фазы.

Микроволновое спекание. Дифрактограммы образцов керамик, полученных методом МС (см. методику в гл. 2 п. 2.4), показаны на рис. 3.37. Профиль рентгеновской дифракции материала, консолидированного с помощью МС в течение 30 мин, содержит характерные дифракционные пики фазы поллуцита CsAlSiO₄ (PDF#00-047-0471) кубической симметрии с пространственной группой *Ia-3d*. При углах дифракции 2θ° = 21,5; 34,6; 35,9 наблюдаются пики с низкой относительной интенсивностью, относящиеся к фазе нефелина NaAlSiO₄ (PDF#01 088 1231) гексагональной сингонии с пространственной группой *P61*. При увеличении времени спекания до 1 часа происходит интенсивная кристаллизация фазы нефелина NaAlSiO₄, сопровождающаяся появлением характерных дифракционных пиков, соответствующих кристаллографическим плоскостям с индексами Миллера (200), (006), (203), (120), (206) при значениях 2θ° = 20,52; 21,50; 23,20; 27,26; 29,89. Относительная интенсивность дифракционных картин, связанных с фазой поллуцита CsAlSiO₄ не претерпевает существенных изменений.

Кристаллические параметры образцов алюмосиликатной керамики, консолидированных МС при 1000 °С, существенно зависят от продолжительности спекания (рис. 3.11). При спекании в течение 30 мин кристаллизация фазы нефелина NaAlSiO₄ гексагональной сингонии не успевает произойти, и поэтому образцы содержат до 96 мас.% фазы поллуцита CsAlSiO₄. С увеличением продолжительности консолидации до 1 ч массовое содержание нефелина NaAlSiO₄ возрастает до 28 мас.%, что близко к

термодинамически стабильному при 1000 °С массовому соотношению фаз (27 и 73 % для нефелина $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ и поллуцита $\text{CsAlSi}_3\text{O}_8$ соответственно), которое устанавливается в условиях длительного спекания (5 ч) при использовании технологии ХПС (табл. 3.10).

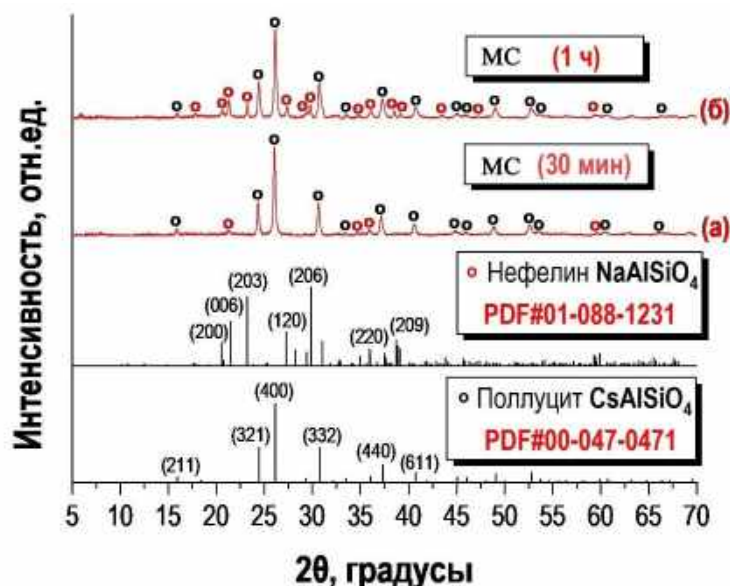


Рисунок 3.37 - Дифрактограммы образцов керамики, содержащих 26,1 мас.% цезия, полученных консолидацией синтетического цеолита Na-Y методом МС при 1000 °С и различном времени выдержки

Параметр кубической кристаллической ячейки поллуцита $\text{CsAlSi}_3\text{O}_8$ уменьшается в результате увеличения продолжительности микроволнового спекания. Это приводит к уменьшению объема элементарной ячейки до минимального значения $2,554 \text{ нм}^3$ при времени спекания 1 ч и к увеличению теоретической плотности до максимального значения $3,001 \text{ г/см}^3$. В результате кристаллизации нефелина $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ значения постоянных его гексагональной решетки уменьшаются, что приводит к уменьшению объема ячейки до $2,166 \text{ нм}^3$ и к увеличению теоретической плотности до $2,607 \text{ г/см}^3$ (табл. 3.11).

Таблица 3.11 - Кристаллические параметры образцов керамики, содержащих 26,1 мас.% цезия, полученных методом МС при 1000 °С и различном времени выдержки

Фаза	$t_{\text{МС}}$, часы	Параметры элементарной ячейки			$V_{\text{Э.я.}}$, нм ³	$\rho_{\text{теор.}}$, г/см ³	$\omega(\text{фазы})$, мас.%
		a, Å	b, Å	c, Å			
Поллуцит	0,5	13,711	13,711	13,711	2,578	2,973	96
Нефелин		10,083	10,062	25,152	2,214	2,553	4
Поллуцит	1	13,668	13,668	13,668	2,554	3,001	72
Нефелин		9,989	9,980	25,066	2,166	2,607	28
Примечание: ($t_{\text{МС}}$)– время спекания методом МС; ($V_{\text{Э.я.}}$)– объем элементарной ячейки; ($\rho_{\text{теор.}}$)– теоретическая плотность; ($\omega(\text{фазы})$)– массовое содержание фазы.							

Горячее прессование. Дифрактограмма образцов керамик, полученных методом ГП (см. методику в гл. 2 п. 2.5), показана на рисунке 3.38. Рентгенодифракционный профиль формируется аморфным гало с диффузным максимумом в области $2\theta = 21,5^\circ$, предположительно принадлежащим низкокristаллической фазе нефелина NaAlSiO_4 (PDF#01-088-1231) гексагональной симметрии с пространственной группой $P6_1$ с индексами Миллера (200), (006), (203) в области $2\theta = 20,52; 21,50$ и $23,20^\circ$ соответственно с примесью аморфных фаз. Кроме того, дифрактограммы консолидированного методом ГП соединения содержат четко различимые пики, соответствующие поллуциту CsAlSiO_4 (PDF#00-047-0471) кубической симметрии с пространственной группой $P6_1$ с индексами Миллера (211), (321), (400), (332), (440) и (651) в области $2\theta = 15,93; 24,44; 26,15; 30,76; 37,30$ и $52,81^\circ$.

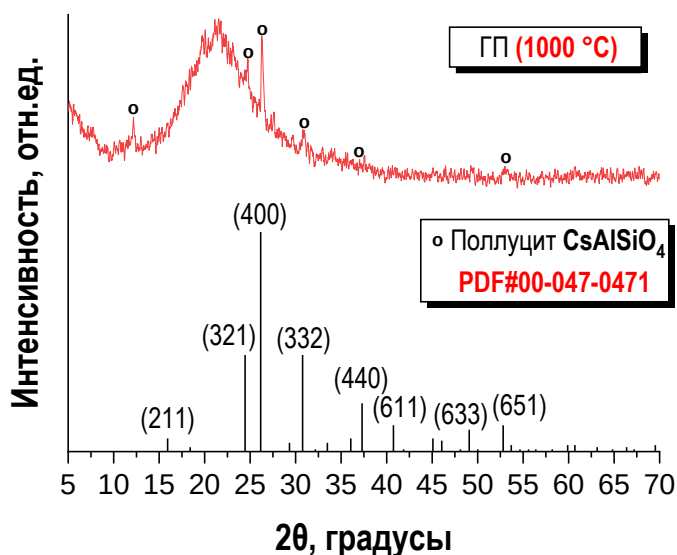


Рисунок 3.38 - Дифрактограмма образца керамики, содержащего 26,1 мас.% цезия, полученного консолидацией синтетического цеолита Na-Y методом ГП при 1000 °C

Искровое плазменное спекание. Консолидация порошка синтетического цеолита типа Na-Y структуры фажазита, содержащего 26,1 мас.% цезия в условиях ИПС (см. методику в гл. 2 п. 2.6), как уже было показано выше (рис. 3.20б) и продемонстрировано также на рисунке 3.39 сопровождается формированием кристаллической фазы поллуцита CsAlSiO_4 (PDF#00-047-0471) кубической сингонии с пространственной группой $Ia-3d$ и нефелина NaAlSiO_4 (PDF#01-088-1231) гексагональной симметрии с пространственной группой $P6_1$, принадлежащие кристаллографическим плоскостям с индексами Миллера (211), (321), (400), (332), (400), (611) для поллуцита CsAlSiO_4 и (200), (006), (203), (120) и др. для нефелина NaAlSiO_4 гексагональной сингонии. При дальнейшем повышении температуры ИПС до 1000 °C нефелин переходит в кубическую плотноупакованную

сингонию, поскольку дифрактограмма содержит пики, относящиеся к кристаллографическим плоскостям с индексами Миллера (111) и (220) при углах дифракции $2\theta^\circ = 21,14$ и $34,86$ соответственно, характерные для фазы нефелина $\text{Na}_8\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{18}$ (PDF#01-088-11191) кубической сингонии с пространственной группой $F-43m$.

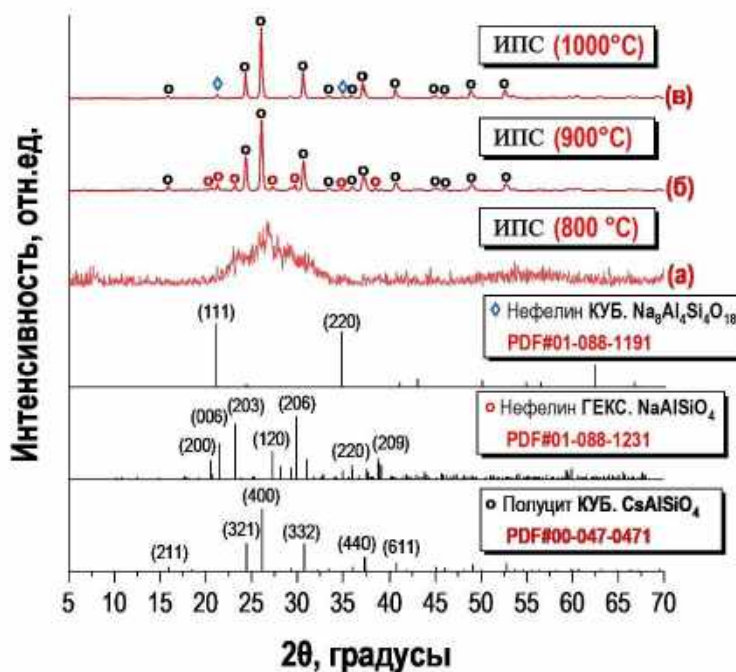


Рисунок 3.39 - Дифрактограммы образцов керамики, содержащих 26,1 мас.% цезия, полученных консолидацией порошка синтетического цеолита типа Na-Y структуры фажазита методом ИПС при различных температурах

Повышение температуры ИПС при консолидации цеолита, насыщенного Cs^+ , до 1000°C приводит к увеличению параметра кубической ячейки a , Å для фазы поллуцита CsAlSiO_4 , а также к увеличению объема элементарной ячейки до $2,567\text{ nm}^3$ и снижению теоретической плотности до $2,978\text{ г/см}^3$ (табл. 3.12). В результате перехода к кубической плотноупакованной сингонии с повышением температуры, фаза нефелина $\text{Na}_8\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{18}$ в образце керамики, полученном ИПС при 1000°C , имеет наименьший объем ячейки $0,386\text{ nm}^3$ и наивысшую теоретическую плотность $0,386\text{ г/см}^3$ среди всех образцов, полученных в данной работе методами ХПС, МС и ГП. Массовое содержание фаз нефелина и поллуцита в керамических образцах, полученных методом ИПС, близко к термодинамически стабильному соотношению (27 и 73 % для нефелина NaAlSiO_4 и поллуцита CsAlSiO_4 соответственно), которое устанавливается в условиях длительного спекания (5 ч) по традиционной технологии, что свидетельствует о достижении оптимальной температуры консолидации.

Таблица 3.12 - Кристаллические параметры образцов керамики, содержащих 26,1 мас.% цезия, полученных ИПС при различных температурах

Фаза	T _{типс} , °C	Параметры элементарной ячейки			V _{э.я.} , нм ³	ρ _{теор} , г/см ³	ω(фазы), мас. %
		a, Å	b, Å	c, Å			
Поллуцит	900	13,661	13,661	13,661	2,549	3,013	75
Нефелин		9,980	9,980	25,069	2,162	2,618	25
Поллуцит	1000	13,693	13,693	13,693	2,567	2,978	74
Нефелин		7,283	7,283	7,283	0,386	2,708	26
Примечание: (T _{типс})– время спекания методом ИПС; (V _{э.я.})– объем элементарной ячейки; (ρ _{теор})– теоретическая плотность; (ω(фазы))– массовое содержание фазы.							

Сравнение объема кристаллической решетки для фаз нефелина и поллуцита (как функции расчетных параметров элементарной ячейки a, b, c) при различных методах синтеза (температура консолидации для сравниваемых образцов установлена 1000 °С) было выполнено на основе расчетов параметров кристаллической решетки методом полнопрофильного анализа Ритвельда. Диаграмма изменений объема кристаллической решетки представлена на рисунке 3.40. Объем элементарной ячейки кристаллических фаз в керамике, полученной ХПС, МС и ИПС значительно меньше объема ячейки насыщенного цезием цеолита (15,510 нм³), полученного в условиях нагрева соединения без прессования (табл. 3.10). Керамика, произведенная методом МС с выдержкой 0,5 ч, имеет наибольший объем ячейки фаз поллуцита и нефелина (2,578 нм³ и 2,214 нм³ соответственно), что обусловлено незавершенностью процесса спекания в этих условиях (относительная плотность 51,5 %). При увеличении времени МС до 1 ч объем элементарной ячейки уменьшается до значений, сопоставимых с объемом ячейки при ХПС (2,554 нм³ и 2,166 нм³ для нефелина и поллуцита соответственно), что соответствует повышению степени консолидации керамики и увеличению значений относительной плотности до 91,63 %. При увеличении времени консолидации ХПС в пределах 1–5 часов объем элементарной ячейки изменяется незначительно. В целом, в системе фаз поллуцит CsAlSiO₄ (кубический)/нефелин NaAlSiO₄ (гексагональный) по мере увеличения степени консолидации керамики (выраженной в относительной плотности, представленной в таблице 3.11) объемы элементарных ячеек соответствующих фаз уменьшаются. В условиях ИПС при 1000 °С симметрия нефелина изменяется на кубическую плотноупакованную (новая фаза нефелина Na₈Al₄Si₄O₁₈) с крайне малым объемом элементарной ячейки (0,386 нм³), что приводит к увеличению объема ячейки поллуцита CsAlSiO₄ до 2,567 нм³.

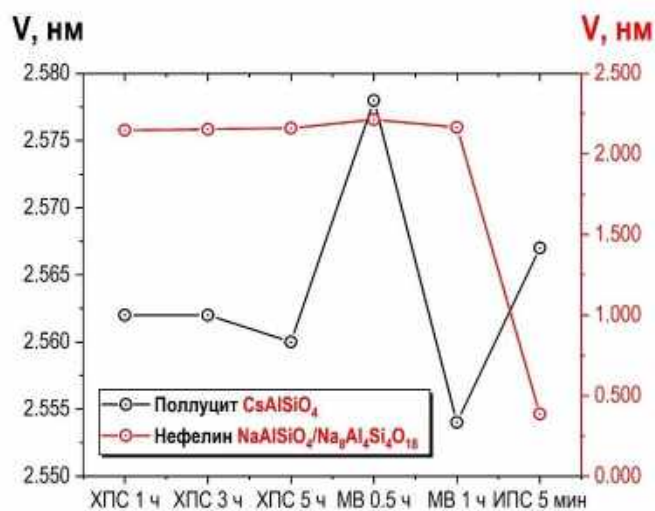


Рисунок 3.40 - Сравнение объема элементарной ячейки ($V_{э.я.}, \text{нм}^3$) для фаз нефелина и поллуцита в составе образцов керамики, полученных консолидацией синтетического цеолита типа Na-Y при температуре 1000 °С методами ХПС, МС и ИПС

3.5.2 Влияние метода спекания на структуру алюмосиликатной керамики

Морфология поверхности образцов, консолидированных методом ХПС при 1000 °С и различном времени выдержки (3–5 ч), имеет схожие особенности с наличием четко различимых граничных дефектов между зернами нефелина NaAlSiO_4 и поллуцита CsAlSiO_4 (рис. 3.41). Результаты ЭДС анализа распределения элементов Cs и Na на поверхности керамики указывают на существование областей с повышенной концентрацией этих элементов, которые соответствуют центрам кристаллизации данных фаз NaAlSiO_4 и CsAlSiO_4 . Интенсивный рост кристаллических зерен, вызванный термическим воздействием в отсутствие внешнего давления, приводит к образованию микротрещин на поверхности соединения (рис. 3.41), что объясняется различной сингонией основных фаз нефелина NaAlSiO_4 и поллуцита CsAlSiO_4 и изоструктурных алюмосиликатов.

Согласно результатам РЭМ и ЭДС анализа, морфология поверхности образцов керамики в составе с цезием, полученных методом МС, зависит от времени спекания (рис. 3.42). При выдержке в течение 30 мин наблюдается однородная мелкозернистая керамическая поверхность, не отличающаяся большим количеством видимых дефектов, а также равномерное распределение элементов Cs и Na. При спекании в течение 1 ч происходит интенсивная кристаллизация нефелина NaAlSiO_4 , гексагональная симметрия кристаллической решетки которого отличается от кубической симметрии поллуцита CsAlSiO_4 (рис. 3.37). В результате происходит увеличение микронапряжений, появление большого количества видимых поверхностных дефектов (рис. 3.42), а также возникновение областей концентрации атомов Na и Cs, соответствующих фазам поллуцита и нефелина.

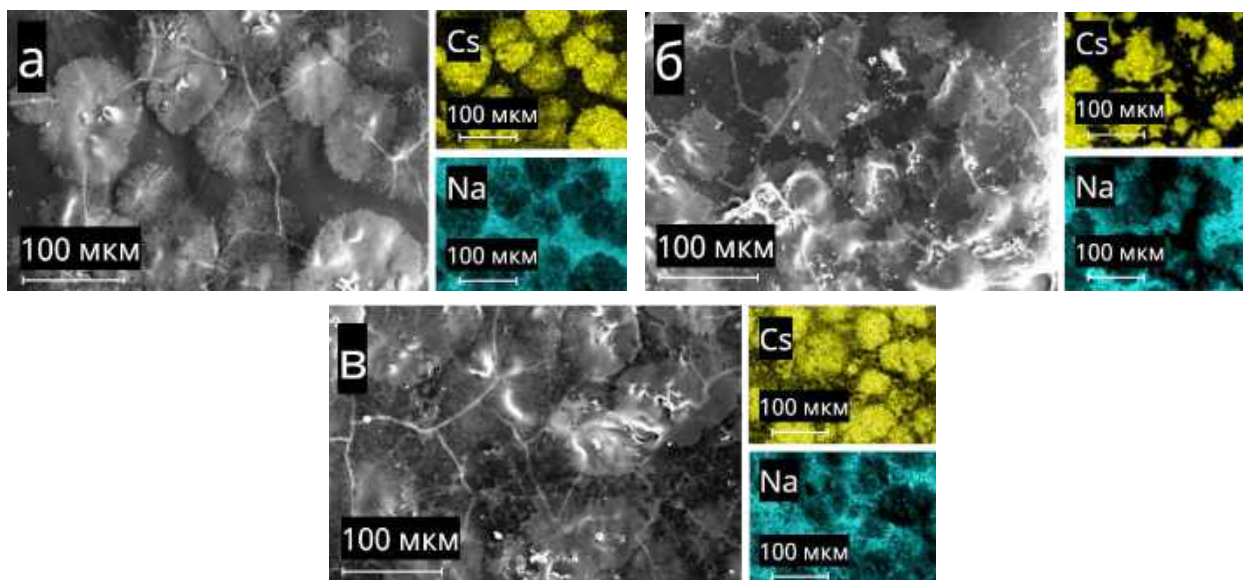


Рисунок 3.41 - РЭМ изображения и ЭДС анализ поверхности срезов образцов керамики, содержащей 26,1 мас.% цезия, полученных консолидацией синтетического цеолита Na-Y методом ХПС при 1000 °С и различным временем выдержки

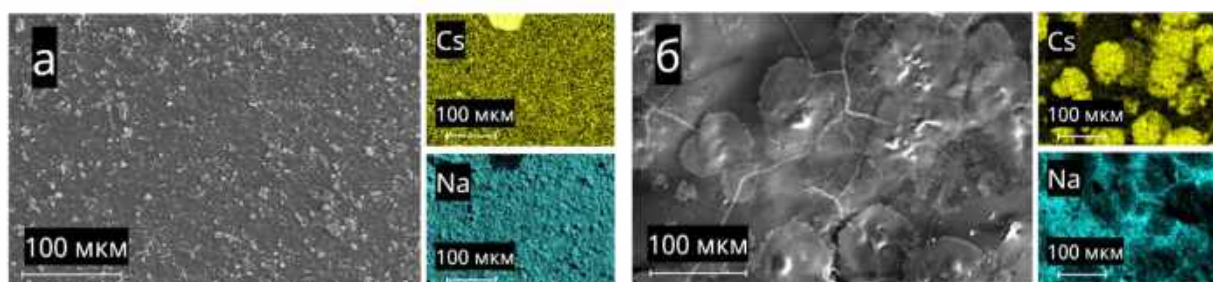


Рисунок 3.42 - РЭМ изображения и ЭДС анализ поверхности срезов образцов керамики, содержащей 26,1 мас.% цезия, полученных консолидацией синтетического цеолита Na-Y методом МС при 1000 °С и различным временем выдержки

Морфология образца керамики, полученной методом ГП, характеризуется однородностью и отсутствием видимых дефектов, что обусловлено низкой степенью кристаллизации фазы нефелина NaAlSiO_4 под действием двух движущих сил спекания: внешнего давления и температуры. ЭДС картирование показывает распределение элементов Na и Cs, что указывает на их равномерное распределение по поверхности соединения (рис. 3.43).

РЭМ изображения поверхности образца керамики, полученной консолидацией синтетического цеолита Na-Y при 1000 °С в условиях ИПС в течение 5 мин, демонстрируют однородную мелкозернистую морфологию полученного материала и отсутствие видимых дефектов (рис. 3.44). ЭДС карты распределения элементов Cs и Na на керамической поверхности указывают на однородный фазовый состав и равномерное распределение целевых фаз поллуцита и нефелина. По сравнению с другими методами консолидации ХПС

(рис. 3.41) и МС (рис. 3.42) повышенная степень однородности поверхности и отсутствие граничных дефектов связаны с перекристаллизацией нефелина в кубическую форму $\text{Na}_8\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{18}$ в условиях ИПС при 1000 °С.



Рисунок 3.43 - РЭМ изображения и ЭДС анализ поверхности срезов образцов керамики, содержащей 26,1 мас.% цезия, полученных консолидацией синтетического цеолита Na-Y методом ГП при 1000 °С и времени выдержки 5 мин

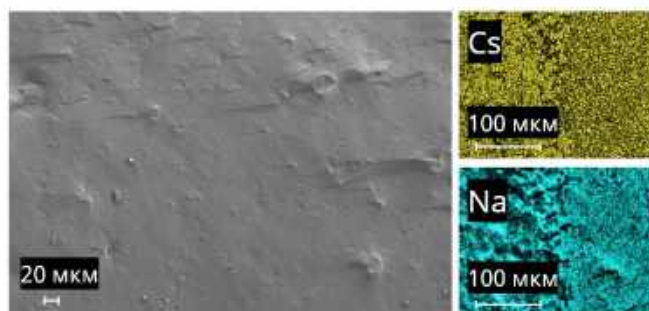


Рисунок 3.44 - РЭМ изображения и ЭДС анализ поверхности срезов образцов керамики, содержащей 26,1 мас.% цезия, полученных консолидацией синтетического цеолита Na-Y методом ИПС при 1000 °С и времени выдержки 5 мин

Таким образом следует заключить, что исследование влияния методов спекания (ХПС, МС, ГП, ИПС) на структуру алюмосиликатной керамики, содержащей цезий (26,1 мас.%), позволило выявить ключевые закономерности формирования её морфологии и фазового состава при использовании метода ХПС при 1000 °С наблюдалось образование граничных дефектов между зёрнами нефелина (NaAlSiO_4) и поллуцита (CsAlSiO_4), что связано с различием их кристаллических структур (гексагональной и кубической соответственно). Это приводило к появлению микротрещин и неоднородному распределению элементов Cs и Na. Метод МС также показал зависимость морфологии от времени выдержки: увеличение продолжительности спекания до 1 ч вызывало рост кристаллических зёрен нефелина, усиление микронапряжений и появление дефектов. Метод ГП продемонстрировал преимущества за счёт сочетания температуры и внешнего давления, обеспечив однородную структуру с минимальными дефектами и равномерным

распределением Cs и Na. Однако наиболее высокое качество материала было достигнуто при ИПС - полученная керамика характеризовалась мелкозернистой однородной морфологией, отсутствием видимых дефектов и равномерным распределением фаз. Это объясняется перекристаллизацией нефелина в кубическую форму цеолита в условиях ИПС.

3.5.3 Сравнение физико-механических характеристик и гидrolитической стойкости керамики, полученной различными методами спекания

В таблице 3.13 представлены величины теоретической плотности алюмосиликатной керамики, содержащей цезий, полученные путем обработки данных РФА, и экспериментальная (удельная) плотность, определенная для насыщенных цезием керамических образцов, полученных консолидацией синтетического цеолита Na-Y различными методами. Представленные значения позволяют оценить степень консолидации керамики, а также наличие открытой/закрытой пористости. Согласно данным, при обычном спекании ХПС относительная плотность постепенно увеличивается с 91,6 до 94 % при продолжительности 1 и 5 ч соответственно. Использование микроволнового спекания в течение 1 ч существенно не увеличивает степень консолидации керамического материала, так как получено значение относительной плотности 91,6 %, что ниже, чем при ХПС спекании в течение 1 ч. Спекание методом МС также не показало существенного улучшения показателей качества керамики (табл. 3.14), что указывает на недостаточную эффективность данного метода для иммобилизации радионуклидов цезия в алюмосиликатной структуре.

Таблица 3.13 – Величины плотности образцов керамики, полученных консолидацией синтетического цеолита Na-Y, содержащего 26,1 мас.% цезия, при 1000 °С различными методами

Метод спекания	T _{спекания} , °С	t _{спекания} , ч	$\rho_{\text{расч}}$, г/см ³	$\rho_{\text{эксп}}$, г/см ³	$\rho_{\text{отн}}$, %
ХПС	1000	1	2,895	2,655	91,6
ХПС	1000	3	2,886	2,656	92,0
ХПС	1000	5	2,886	2,713	94,0
МС	1000	0,5	2,957	1,520	51,5
МС	1000	1	2,891	2,649	91,6
ГП	1000	5 мин	2,895	2,720	95,4
ИПС	1000	5 мин	2,908	2,877	98,3
Примечание: ($\rho_{\text{расч}}$)– расчетная плотность по данным РФА; ($\rho_{\text{эксп}}$)– экспериментальная плотность; ($\rho_{\text{отн}}$)– относительная плотность, рассчитанная относительно расчетной по данным РФА.					

При консолидации керамики методом ИПС в течение 5 мин достигнуты значения относительной плотности 93,5 %, что сопоставимо с относительной плотностью 94 %,

наблюдаемой при спекании ХПС в течение 5 ч. При этом гидролитическая стойкость, микротвердость (табл. 3.14) и однородность структуры керамики (рис. 3.44 и 3.41) выше в случае использования метода ИПС по сравнению методом ХПС. При сопоставимых режимах спекания методами ХПС и ИПС гидролитическая стойкость керамики, полученная ИПС значительно выше, что выражается в низкой скорости выщелачивания цезия, которая на два порядка ниже (табл. 3.13). Это обусловлено фазовым составом, в частности кристаллизацией изоструктурных фаз с кубической симметрией (нефелина $\text{Na}_8\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{18}$ и поллуцита CsAlSiO_4), как было описано выше (рис. 3.39). Микротвердость (619 HV) и плотность $2,877 \text{ г/см}^3$ (98,3 %) керамики, полученной ИПС, также выше. Применение метода ГП тоже сокращает время консолидации синтетического цеолита Na-Y в плотную керамику до 5 мин и улучшает их гидролитическую стойкость и механическую прочность по сравнению с методом ХПС. Повышение гидролитической стойкости для ГП объясняется однородной поверхностью керамики и отсутствием дефектов (рис. 3.43), что связано с низкой степенью кристаллизации фазы нефелина гексагональной сингонии NaAlSiO_4 (рис. 3.38). Однако плотность данной керамики низкая и составляет $2,720 \text{ г/см}^3$ (95,4 %), что обусловлено аморфной или низкокristаллической структурой полученного состава.

Таблица 3.14 – Физико-механические характеристики и гидролитическая стойкость образцов керамики, полученных консолидацией синтетического цеолита Na-Y, содержащего 26,1 мас.% цезия при 1000 °С различными методами спекания

Метод спекания	$T_{\text{спекания}}, ^\circ\text{C}$	$t_{\text{спекания}}, \text{ч}$	$\rho_{\text{эксп}}, \text{г/см}^3$	$R_{\text{Cs}}, \text{г/см}^2 \cdot \text{сутк}$	HV
ХПС	1000	1 ч	2,655	$1,8 \cdot 10^{-6}$	479
	1000	3 ч	2,656	-	380
	1000	5 ч	2,713	-	389
МС	1000	30 мин	1,520	-	294
	1000	1 ч	2,649	$1,6 \cdot 10^{-6}$	385
ГП	1000	5 мин	2,720	$2,1 \cdot 10^{-6}$	587
ИПС	1000	5 мин	2,877	$2,3 \cdot 10^{-8}$	619
Примечание: ($\rho_{\text{эксп}}$)– экспериментальная плотность; (R_{Cs})– скорость выщелачивания ионов Cs^+ ; (HV)– микротвердость по Виккерсу.					

В условиях полной кристаллизации нефелина NaAlSiO_4 с гексагональной элементарной ячейкой (при использовании технологии ХПС и спекании в течение 1, 3 и 5 ч, а также метода МС в течение 1 ч при 1000 °С) увеличивается количество поверхностных дефектов и степень элементарно-фазовой неоднородности керамических матриц (рис. 3.41 и 3.42). Это вызвано различиями в кристаллической структуре двух основных фаз, а также увеличением напряжений и микродефектов. Использование метода МС для получения керамики не приводит к существенному улучшению физико-механических характеристик

и гидролитической стойкости. Все композиты, полученные при 1000 °С с использованием исследуемых методов, соответствуют требованиям ГОСТ Р 50926–96 для отвержденных ВАО. Однако керамика, полученная методом ИПС, значительно превышает нормативные показатели, в том числе, по сравнению со всеми исследуемыми образцами.

Кристаллическая структура керамики, полученной ИПС при 1000 °С, включающая фазы поллуцита CsAlSiO_4 и нефелина $\text{Na}_8\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{18}$ с одинаковой кубической симметрией характеризуется скоростью выщелачивания ионов цезия $2,3 \cdot 10^{-8}$ г/см²·сут из аморфных или низкокristаллических образцов, полученных методом ГП, также значительно ниже, чем для метода ХПС (рис. 3.45). Таким образом, использование метода ХПС, а также технологии микроволнового спекания, приводит к наименьшей гидролитической устойчивости в рамках серии образцов, исследованных в данной работе.

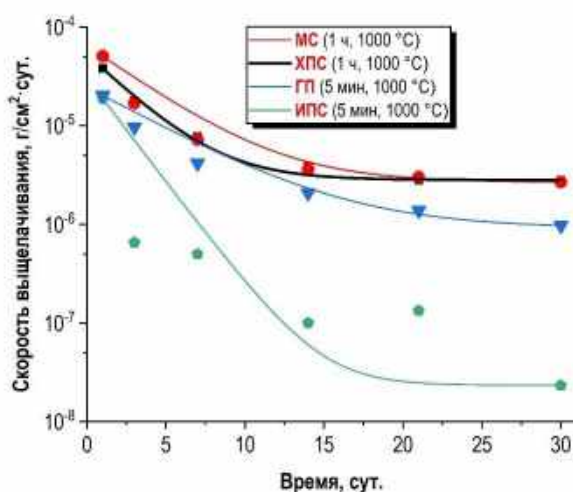


Рисунок 3.45 - Скорость выщелачивания ионов цезия из образцов керамики, содержащей 26,1 мас.% цезия, полученных консолидацией синтетического цеолита Na-Y структуры фажазита методом ИПС при 1000 °С и времени выдержки 5 мин

3.6 Разработка способа получения ИИИ-закрытого типа с керамической активной зоной на основе поллуцита в составе с CsCl по технологии ИПС

С целью научного обоснования практического назначения разработанных образцов керамики, следующим этапом в работе изучена возможность иммобилизации порошка CsCl в поллуцитовую керамику и проведена разработка способа изготовления образца изделия ИИИ-закрытого типа с применением технологии ИПС. Необходимость разработки указанного способа обусловлена поиском решений важной для атомной отрасли технологической задачи, связанной с заменой диспергируемого и растворимого радиоактивного порошка ¹³⁷CsCl, используемого в качестве активной зоны ИИИ-закрытого типа, на альтернативные более качественные и безопасные материалы. Таким

образом, формирование керамических матриц на основе поллуцита проводили с использованием в качестве исходной шихты порошок разработанного синтетического цеолита Na-A, адсорбционно насыщенного цезием (24,3 мас.%), в составе с добавкой порошка CsCl ($\omega(\text{Cs}) = 10, 20, 30$ и 40 мас.%), который вводили в состав шихты механической гомогенизацией на планетарной мельнице Tencap XQM-0.4A (КНР). Спекание шихты проводили в стальном контейнере (сталь 40Х24Н12СЛ) по технологии ИПС, с целью получения керамических сердечников в герметичной конструкции, отвечающим требованиям изделий ИИИ-закрытого типа. Эксперимент потребовал изменений технической части реализации классического процесса ИПС. А именно, была проведена замена стандартной графитовой пресс-оснастки для спекания порошков на изготовленный стальной контейнер с изолированным дном и съемной крышкой (рис. 3.46).

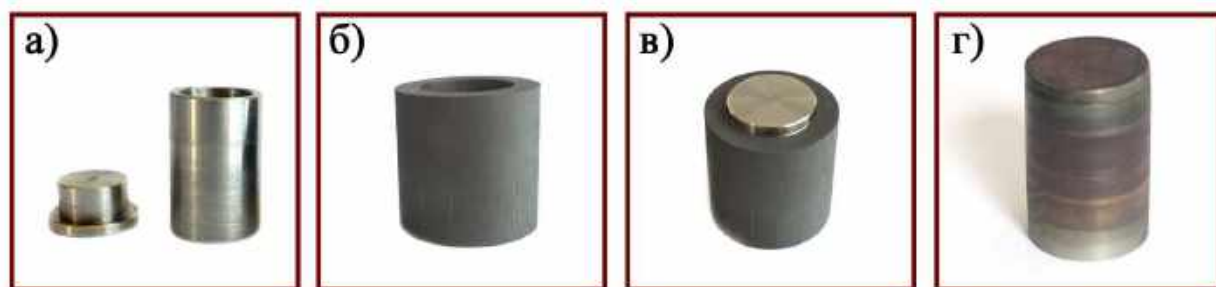


Рисунок 3.46 – Оснастка для получения прототипа изделия ИИИ-закрытого типа по технологии ИПС: (а)– общий вид заготовки конструкции ИИИ (стальной контейнер); (б)– графитовая форма для обеспечения снижения теплотерь; (в) конструкция заготовки в сборе, (г)– образец изделия ИИИ-закрытого типа

Результатом эксперимента явилась серия образцов готового изделия в виде стальных закрытых цилиндров (рис. 3.46г) в объеме которых были сформированы керамические сердечники на основе поллуцита, содержащих добавку CsCl ($\omega(\text{Cs}) = 10, 20, 30$ и 40 мас.%), которые представлены на рисунке 3.47.

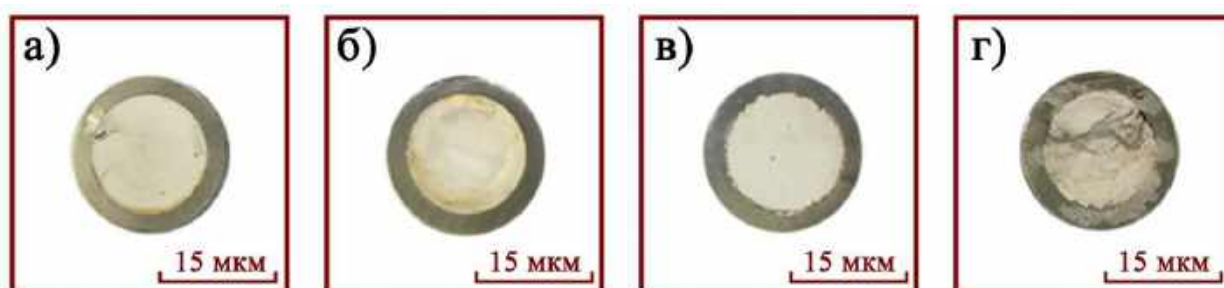


Рисунок 3.47 - Общий вид поперечных срезов образцов изделия ИИИ с керамическими сердечниками на основе поллуцита с добавкой CsCl, $\omega(\text{Cs})$ в мас. %:

(а)– 10; (б)– 20; (в)– 30; (г)– 40

Оценку качества образцов тестового изделия по типу ИИИ-закрытого типа проводили путем изучения состава, структуры и гидrolитической стойкости керамических сердечников, содержащих добавку CsCl ($\omega(\text{Cs}) = 10, 20, 30$ и 40 мас.%), полученных в конструкции герметичного стального контейнера.

Дифрактограммы (рис. 3.48) указывают на композитный состав полученных образцов керамических сердечников. В составе присутствуют фазы поллуцита ($\text{CsAlSi}_2\text{O}_6$), хлорида цезия (CsCl) и цезиевого силиката ($\text{Cs}_2\text{Si}_4\text{O}_9$). Поллуцит формируется при спекании цеолита Na-A, как было установлено выше в п. 3.2.2 (рис. 3.17), и интенсивность его дифракционных максимумов в данном случае наиболее высокая в образцах с меньшим содержанием CsCl ($\omega(\text{Cs}) = 10$ и 20 мас.%). В остальных исследуемых образцах доминирует фаза CsCl, что указывает на его избыточное содержание. $\text{Cs}_2\text{Si}_4\text{O}_9$ является следствием хемосорбции цезия из газовой фазы на металлической стали, как описано в работе [374]. Образование $\text{Cs}_2\text{Si}_4\text{O}_9$ наблюдается для образцов с избыточным содержанием CsCl ($\omega(\text{Cs}) = 30$ и 40 мас.%), для которых частичная возгонка цезия более вероятна. В случае количественного преобладания фазы поллуцита, в отсутствии избытка CsCl, образование $\text{Cs}_2\text{Si}_4\text{O}_9$ не наблюдается.

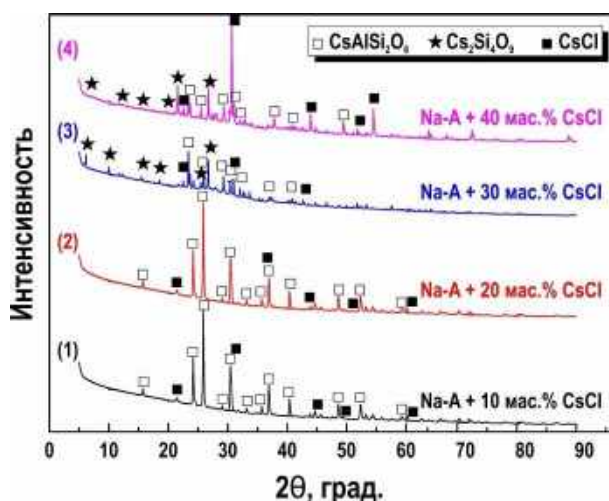


Рисунок 3.48 - Дифрактограммы образцов керамических сердечников на основе поллуцита с адсорбированным цезием ($\omega(\text{Cs}) = 24,3$ мас.%), в составе с добавкой CsCl ($\omega(\text{Cs}) = 10, 20, 30$ и 40 мас.%), полученных в конструкции ИИИ по технологии ИПС

По результатам микроскопии (рис. 3.49) поперечных срезов образцов изделий ИИИ (рис. 3.47) установлено, что керамические сердечники на основе поллуцита с содержанием CsCl в количестве 20 мас.% цезия представляют собой плотный спеченный материал (рис. 3.49а, а*-б, б*), без видимых дефектов как в объеме сердечника, так и на границе контакта со стальной стенкой цилиндра. Также, в этой области контакта не наблюдается зоны возможного частичного расплава сердечника и стали, что указывает на отсутствие перегрева в зоне интерфейса. Керамический сердечник, содержащий CsCl в составе с 30 и

40 мас.% цезия, имеет рыхлую структуру (рис. 3.49в, в*-г, г*), что указывает на то, что полное спекание образца с избытком CsCl при выбранных режимах не достигается и сердечник имеет вид исходной порошковой шихты. Уплотнение и припекание керамики на границе контакта со сталью также не достигается (рис. 3.49г, г*).

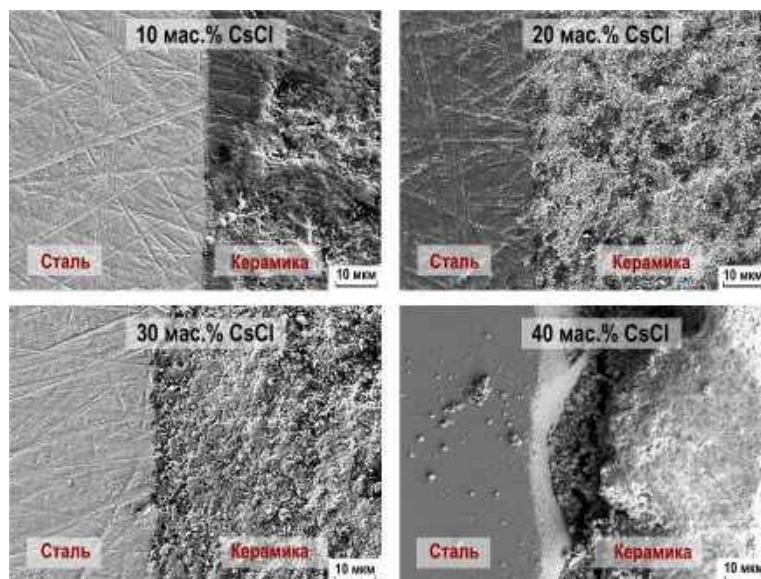


Рисунок 3.49 - РЭМ изображения образцов керамических сердечников на основе поллукита с адсорбированным цезием ($\omega(\text{Cs}) = 24,3$ мас.%), в составе с добавкой CsCl ($\omega(\text{Cs}) = 10, 20, 30$ и 40 мас.%), полученных в конструкции ИИИ по технологии ИПС

По данным ЭДС анализа, на примере образца керамического сердечника в составе с добавкой CsCl с 20 мас.% цезия (рис. 3.50), подтверждена неоднородность состава образца, как ранее было показано на РФА (рис. 3.48). CsCl распределен по большей площади исследуемого участка среза образца, однако имеются агломераты алюмосиликатной фазы без наличия хлора, но с присутствием цезия. При этом видно, что цезий равномерно распределен по всей площади исследуемой поверхности среза. Количественные результаты показывают, что предлагаемый подход обеспечивает получение керамики с высоким содержанием цезия до $46,4 \pm 3$ мас.%, по сравнению с различными аналогами (табл. 3.15).

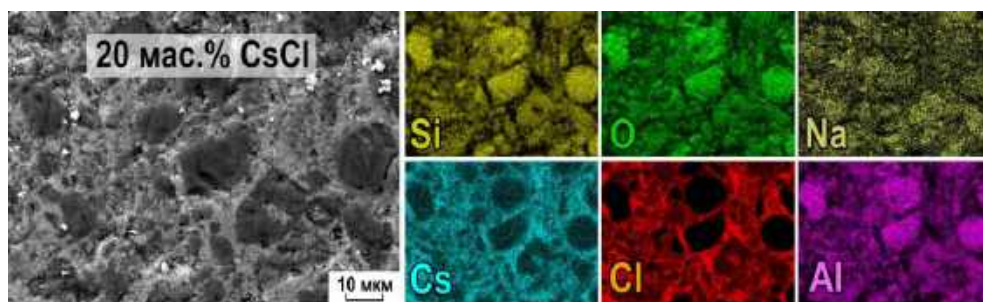


Рисунок 3.50 - ЭДС анализ поверхности образца керамического сердечника на основе поллукита с адсорбированным цезием ($\omega(\text{Cs}) = 24,3$ мас.%), в составе с добавкой CsCl ($\omega(\text{Cs}) = 20$ мас.%), полученного в конструкции ИИИ по технологии ИПС

Таблица 3.15 - Количественный элементный ЭДС анализ поверхности образца керамического сердечника (рис. 3.50)

Элемент	Интенсивность	мас.%	ат.%	Ошибка, %
O	1,0466	21,78	49,18	±3
Na	0,5880	4,54	7,14	±3
Al	0,6047	4,81	6,44	±3
Si	0,6880	7,73	9,95	±3
Cl	0,7853	13,81	14,07	±3
Fe	0,8792	0,92	0,60	±3
Cs	0,8310	46,40	12,61	±3

Согласно картам распределения элементов (ЭДС анализ) в объеме образца изделия (рис. 3.51) доказано, что диффузия элементов и, в частности, цезия из керамического сердечника в сталь и за ее пределы полностью отсутствует. Таким образом, неконтролируемый вынос цезия за пределы стального контейнера полностью исключен.

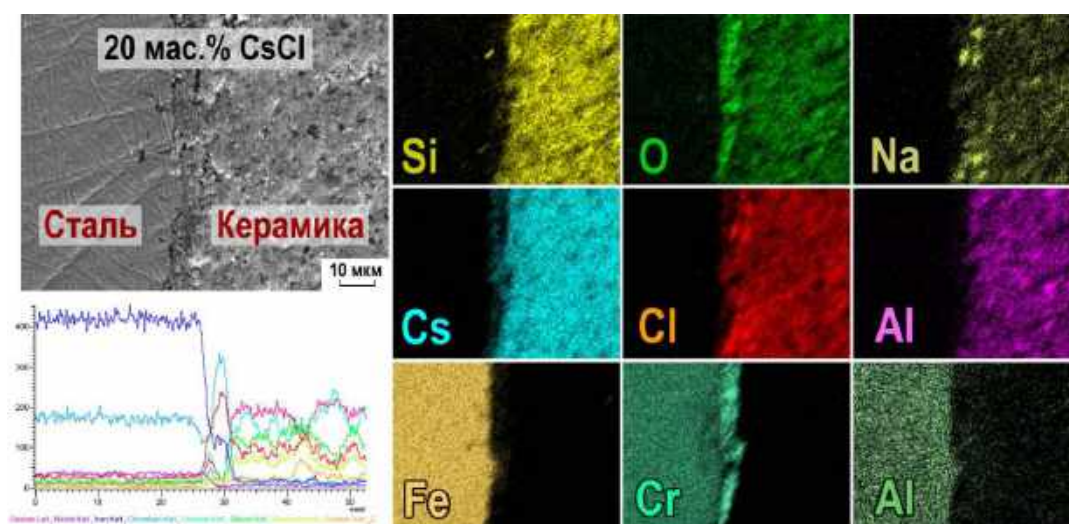


Рисунок 3.51 - ЭДС анализ с поверхности на границе контакта образца керамического сердечника на основе поллуксита, содержащего цезий ($\omega(\text{Cs}) = 24,3$ мас.%), в составе с добавкой CsCl ($\omega(\text{Cs}) = 20$ мас.%), и стали, полученных в конструкции ИИИ по технологии ИПС

Испытания гидrolитической стойкости (рис. 3.52) показали, что образцы поллукситовой керамики в составе с CsCl, полученные по технологии ИПС в виде сердечников в конструкции ИИИ характеризуются низкой скоростью выщелачивания, что несоизмеримо с порошком CsCl, растворимость которого очень высокая (1,86 мг/мл). Очевидную практическую перспективу представляют образцы с добавкой CsCl ($\omega(\text{Cs}) = 10$ и 20 мас.%), так как скорость выщелачивания составляет 10^{-5} и 10^{-6} г/см²·сутки, что соответствует ГОСТ Р 50926–96.

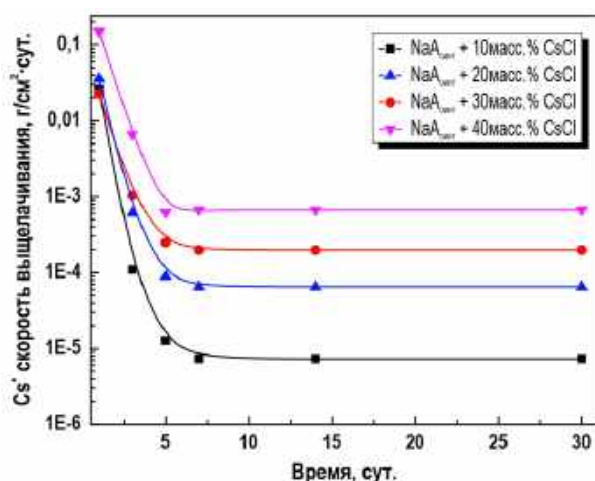


Рисунок 3.52 - Скорость выщелачивания цезия из образцов керамических сердечников на основе поллуцита с адсорбированным цезием ($\omega(\text{Cs}) = 24,3$ мас.%), в составе с добавкой CsCl ($\omega(\text{Cs}) = 10, 20, 30$ и 40 мас.%), полученных в конструкции ИИИ по технологии ИПС

Сравнительная оценка свойств разработанных в работе образцов алюмосиликатной керамики и опытного образца изделия ИИИ-закрытого типа на ее основе, содержащих цезий, со стандартами, регламентирующими требования к отвержденным радиоактивным отходам, подтвердила, что ИПС позволяет производить высококачественные изделия. Все образцы обладают однородной структурой и составом, высокой плотностью, механической прочностью и гидролитической стойкостью соответствуют требованиям ГОСТ Р 50926–96 (прил. А, табл. А1).

Сопоставление ключевых характеристик разработанных образцов керамики на основе поллуцита и его магнитной формы, содержащих цезий, и условий их синтеза с известными аналогами показало, что ИПС обладает значительными преимуществами перед классическими методами спекания. В частности, процесс требует меньших температурных затрат, а продолжительность нагрева и выдержки сокращена до минимума (минуты). При этом большинство ключевых параметров исследуемых матриц превосходят показатели аналогов, описанных в научных публикациях (прил. А, табл. А2).

3.7 Выводы к главе 3

1. В гидротермальных условиях кристаллизации алюмокремнегелей синтезированы микрокристаллические алюмосиликаты (цеолиты) типа Na-A, Na-Y и их магнитный композит структуры нозеана, с размером частиц в диапазонах ≤ 200 нм и 5-8 мкм, мезопористой структуры, $S_{\text{БЭТ}}$ в пределах $18,3\text{--}409$ м²/г. Установлено, что сорбция ионов цезия из модельных растворов на синтетических алюмосиликатах протекает по ионообменному механизму с достижением максимальной обменной емкости (G_{max}) по

отношению к цезию $\sim 229,6$ мг/г. Показано, что величина сорбционной емкости по цезию, как и размер зерна, синтетических цеолитов зависит от температуры кристаллизации следующим образом $90\text{ }^{\circ}\text{C} \approx 110\text{ }^{\circ}\text{C} > 150\text{ }^{\circ}\text{C} > 180\text{ }^{\circ}\text{C}$ и максимально составляет 24,3–26,1 мас.%. Образцы синтетических микрокристаллических цеолитов низкотемпературного синтеза определены в качестве оптимального прекерамического сырья для консолидации в плотную алюмосиликатную керамику с целью надежной иммобилизации цезия.

2. Впервые установлено, что консолидация синтетических микрокристаллических алюмосиликатов (цеолиты Na-A, Na-Y и магнитного нозеана), адсорбционно насыщенных цезием, в условиях ИПС протекает идентично спеканию высокодисперсных и наноразмерных материалов. Механизм процесса консолидации характеризуется одной основной стадией усадки порошков при температуре в пределах $700\text{--}900\text{ }^{\circ}\text{C}$ за короткое время разогрева и выдержки не более 2–3 мин. Выявлено, что состав формируемой керамики представлен кристаллической фазой каркасного поллуцита $\text{CsAlSi}_2\text{O}_6$ или CsAlSiO_4 , в случае спекания магнитного алюмосиликата, его Fe-замещенной формой $\text{CsFeSi}_2\text{O}_6$, имеющих бездефектную и беспористую монолитную структуру. Показано, что достигнутое содержание цезия в составе алюмосиликатной керамики составляет 24,3–26,1 мас.%, что в два раза больше по сравнению с природными и коммерчески произведенными цеолитами данных марок.

3. Установлена зависимость физико-механических характеристик алюмосиликатной керамики в составе с цезием от температуры спекания, повышение которой до $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ приводит к увеличению относительной плотности (до 91,8–99,8 %), прочности при сжатии (до 133–497 МПа), микротвердости по Виккерсу (675–975 НВ). Выявлено, что магнитная форма алюмосиликатной керамики имеет предельную температуру спекания $950\text{ }^{\circ}\text{C}$, выше которой происходит снижение физико-механических характеристик из-за частичного остекловывания алюмосиликатной фазы, выкристаллизации фазы SiO_2 , с последующим вскипанием материала и образованием крупных дефектов в его объеме. Структурно-фазовая термоустойчивость магнитной формы цеолита при его консолидации в условиях ИПС до $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ также подтверждена сохранением величин его намагниченности насыщения (17–19 эме/г) и коэрцитивной силы (< 2000 Э), которые необходимы для его использования в магнитоактивационных методах сорбции.

4. Доказана высокая гидролитическая стойкость образцов алюмосиликатной керамики структуры поллуцита, полученной консолидацией синтетических цеолитов в условиях ИПС, у которой скорость выщелачивания ионов цезия составляет $10^{-7}\text{--}10^{-8}$ г/см²·сут в дистиллированной воде и $10^{-5}\text{--}10^{-6}$ г/см²·сут в контакте с модельными и

искусственными растворами подземных вод, что в обоих случаях соответствуют требованиям ГОСТ Р 50926–96 для отвержденных форм ВАО. Установлено, что механизм выщелачивания для оптимального состава и структуры керамики, полученной при 900 °С, соответствует диффузии ионов Cs^+ с доступной поверхности образцов при минимальной глубине проникания раствора в их приповерхностный слой 10^{-3} – 10^{-5} см, коэффициент диффузии цезия 10^{-13} – 10^{-16} см²/с. Высокая прочность связывания ионов цезия в объеме алюмосиликатной керамики, обусловлена ее монолитной структурой и фазовым составом, обеспечивающим, главным образом, электростатическое взаимодействие между кристаллическим поллуцитом и иммобилизованными катионами цезия.

5. По результатам впервые реализованного сравнительного исследования по получению алюмосиликатной керамики с иммобилизованным цезием с применением различных методов спекания установлено, что технология ИПС является наиболее эффективной для формирования высокоплотной керамики кристаллического поллуцита CsAlSiO_4 . Определено, что по сравнению с традиционными методами ХПС, МС и ГП в условиях ИПС достигаются наибольшие значения микротвердости 619 HV и минимальные скорости выщелачивания цезия $2,3 \cdot 10^{-8}$ г/см²·сут для CsAlSiO_4 керамики, что соответствует требованиям ГОСТ Р 50926–96 для отвержденных ВАО.

6. Впервые разработан способ получения опытного образца изделия ИИИ-закрытого типа с керамической активной зоной, содержащей цезий, по технологии ИПС. Показано, что способ обеспечивает формирование керамического поллуцита на основе синтетического цеолита Na-A, адсорбционно насыщенного цезием (24,3 мас.%) и содержащего добавку CsCl , в герметичном стальном контейнере в одну стадию, при температуре спекания 1000 °С, времени разогрева и выдержки 13 и 5 мин соответственно. Определено, что поллуцит обеспечивает надежную фиксацию цезия в количестве до 44,3 мас.% с достижением низкой скорости его выщелачивания в пределах 10^{-5} – 10^{-6} г/см²·сут, что соответствует требованиям ГОСТ Р 50926–96 для отвержденных ВАО. Изделие представляет альтернативу промышленным аналогам ИИИ на основе $^{137}\text{CsCl}$.

Результаты исследования новые и доказывают перспективу технологии ИПС для высокотехнологичного и безопасного производства керамики для иммобилизации РН и радиоизотопной продукции в виде ИИИ-закрытого типа с керамическими активными зонами высокого эксплуатационного качества.

ГЛАВА 4. ПЕРОВСКИТОПОДОБНАЯ КЕРАМИКА ДЛЯ ИММОБИЛИЗАЦИИ РАДИОНУКЛИДОВ СТРОНЦИЯ И ИСТОЧНИК ИОНИЗИРУЮЩЕГО ИЗЛУЧЕНИЯ ОТКРЫТОГО ТИПА НА ЕЕ ОСНОВЕ

4.1 Обоснование выбора объекта исследования и подходов к решению научной проблемы

Стронций характеризуется наличием 32 различных изотопов (с массовыми числами от 73 до 105), из которых 4 (^{84}Sr , ^{86}Sr , ^{87}Sr , ^{88}Sr) в виде смеси стабильных изотопов встречаются в природе. Наиболее часто встречающимся радиоизотопом считается ^{90}Sr , характеризующийся испусканием бета-частиц (0,546 МэВ) с периодом полураспада 28,8 года [375]. Продуктом радиоактивного распада ^{90}Sr является радиоизотоп ^{90}Y , который имеет интенсивное бета-излучение (2,28 МэВ) и период полураспада 64 часа [376]. Это свидетельствует о наличии комбинированного механизма бета-распада в системе $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ [376]. В свою очередь ^{90}Y переходит в стабильный ^{90}Zr . Указанные радиационно-физические характеристики определяют широкое использование ^{90}Sr в энергетике, радиационных технологиях, медицине, промышленности и науке. На его основе производят ИИИ в устройствах РИТЭГ и РТУ, использующихся в качестве автономных источников электроэнергии и применяемых в наземных и морских навигационных системах, метеостанциях, космических устройствах [377, 378], а также в конструкциях радиационной техники в медицине для диагностики и лучевой терапии онкологических заболеваний [379, 380].

Высокая радиационная опасность ^{90}Sr требует его надежной изоляции от прямого контакта с пользователями соответствующих устройств и окружающей средой. В этой связи критически важным и актуальным является создание эффективных материалов в виде твердых матриц для надежной иммобилизации ^{90}Sr , включая продукты его распада ^{90}Y и ^{90}Zr . В качестве зарекомендованного безопасного и надежного материала носителя ^{90}Sr выступает титанат стронция SrTiO_3 [381, 382] со структурой подобной природному перовскиту [383]. В кубической решетке SrTiO_3 ионы Ti^{4+} шестикратно координированы ионами O^{2-} , при этом Sr^{2+} окружен четырьмя октаэдрами TiO_6 . SrTiO_3 имеет смешанные ионно-ковалентные связи, что обеспечивает химическое связывание катионов стронция. Согласно промышленному опыту использования SrTiO_3 в качестве активных зон в производстве РИТЕГ [333], соединение может быть использовано в виде порошка и стекла. При этом порошок и стекло предназначены для ИИИ закрытого типа, имеющих герметичную изоляцию в виде контейнера (капсулы). Производство радиоизотопных источников открытого типа на их основе невозможно (за исключением некоторых

единичных примеров) из-за низкой механической прочности и склонности к диспергируемости данных радиоактивных материалов на воздухе. Изготовление ИИИ открытого типа, в которых активная зона, содержащая РН, размещена на стальной подложке и взаимодействует с окружающей средой, рекомендуется осуществлять с применением SrTiO_3 керамики. Данная керамика характеризуется высокими характеристиками относительной плотности, механической прочности и гидrolитической стойкости [382], что исключает неконтролируемый унос РН в окружающую среду.

Следует учитывать, что свойства керамики также зависят от метода их получения. Традиционные методы основаны на высокотемпературном (диапазон от 1400 до 1600 °С) обжиге порошковых шихт, при необходимости заранее спрессованных в плотные заготовки, в течение нескольких часов или дней. Это приводит к образованию вторичных отходов в газовой фазе, снижению качества конечного продукта, износу оборудования и значительным энергозатратам. В качестве альтернативы традиционным методам ученые рассматривают технологию ИПС [48, 54]. Применение ИПС изучено для пирохлора [384], шеелита [166, 385, 386], NZP [387] и стеклокерамических композитов для иммобилизации ^{90}Sr [175, 388–390]. Наряду с этим, в числе более привлекательных методов, следует отметить процесс синтеза SrTiO_3 керамики путем реакционного ИПС. В этом случае формирование керамики требуемого состава происходит за счет химического *in situ* взаимодействия компонентов порошковой реакционной смеси (РС) при ИПС. Известен незначительный опыт применения реакционного ИПС для получения керамических матриц-иммобилизаторов на основе таких систем, как шабазит [28], апатит [29], цирконат [27], цирконолит [25, 26] и несколько работ нашего коллектива по получению шеелита [184], полевого шпата [173], повеллита [391]. Следует отметить, что научные исследования по применению ИПС для синтеза SrTiO_3 в открытой литературе представлены только несколькими статьями [392–395], ориентированными на термоэлектрические свойства материала, но для радиохимических задач отсутствуют полностью.

При этом, ранее нами была проведена первая и единственно известная в литературе попытка синтеза керамики SrTiO_3 с применением реакционного ИПС [396], где было выявлено, что данный метод обеспечивает инициирование реакционного взаимодействия компонентов в стартовых порошковых смесях за счет локального разогрева частиц в местах их контактов при воздействии импульсного электрического тока. Это обеспечило снижение температуры процесса с достижением формирования гомогенного монофазного состава сложного оксида. Однако, по результатам исследования было установлено, что, во-первых, использование в качестве исходного компонента реакционной смеси оксида стронция SrO , как сырьевого источника ^{90}Sr , является нецелесообразным. Причина связана с тем, что его

наработка при переработке РАО требует дополнительной технологической стадии кальцинации шихты, что неприемлемо для таких задач с точки зрения обеспечения безопасности. Поэтому в качестве сырья более целесообразно использовать SrCO_3 , который нарабатывается в радиохимической промышленности. Во-вторых, указанное исследование показало, что динамика протекания *in situ* реакции между компонентами РС в условиях ИПС очень высокая и важным является применение высокоточных методов исследования кинетики фазовых превращений во времени в зависимости от температуры разогрева. Это позволит оптимизировать температурные условия полноты протекания химической реакции с учетом выявления образования промежуточных соединений и наличия непрореагировавших исходных компонентов в составе конечного изделия, которые могут негативно влиять на его качественные характеристики. Подобные исследования по получению SrTiO_3 керамики реакционным ИПС в литературе отсутствуют. Нет сведений о кинетике фазообразования, структурных изменениях, их влияния на эксплуатационные характеристики керамик. Кроме этого, отсутствуют сведения о структурно-фазовом состоянии SrTiO_3 керамики и ее качестве в случае наличия в ее составе продуктов деления ^{90}Sr . Также, возможность создания ИИИ-открытого типа с керамически сердечником на основе SrTiO_3 в виде активной зоны по технологии реакционного ИПС ранее никем не была исследована. Это указывает на высокую актуальность и научную значимость проведения данных исследований, имеющих очевидный потенциал прикладного применения.

В этой связи, при разработке керамики на основе SrTiO_3 структуры перовскита для обеспечения надежной иммобилизации ^{90}Sr , в том числе продуктов его распада ^{90}Y и ^{90}Zr (на примере модельных РН), с применением технологии реакционного ИПС, основными научными задачами в данной главе явились:

- исследование процессов фазообразования при твердофазном взаимодействии компонентов реакционной смеси состава SrCO_3 и TiO_2 , в том числе допированной Y_2O_3 и ZrO_2 , с учетом применения *in situ* рентгеновской дифракции на источнике СИ, для оптимизации условий искрового плазменного спекания SrTiO_3 керамики;
- изучение кинетики консолидации реакционных смесей и зависимости структуры и физико-химических характеристик получаемой керамики на основе SrTiO_3 от температурных режимов искрового плазменного спекания;
- оценка гидролитической стойкости керамики на основе SrTiO_3 и установление механизма выщелачивания ионов стронция, включая модельные продукты его деления, в зависимости от структурно-фазового состояния и режимов искрового плазменного спекания;

– разработка технологического способа получения опытного образца изделия источника ионизирующего излучения открытого типа с керамическим сердечником на основе SrTiO_3 в виде активной зоны по технологии реакционного ИПС и аддитивного производства.

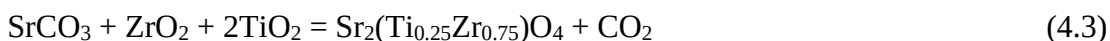
Результаты проведенного исследования направлены на разработку высокотехнологичного подхода к производству отечественной радиоизотопной продукции, характеризующейся высоким уровнем эксплуатационных характеристик, с использованием более безопасного и энергоэффективного метода.

4.2 Исследование процессов фазообразования при реакционном искровом плазменном спекании керамики на основе SrTiO_3

Как уже было указано выше, основной кристаллической фазой керамики, способной обеспечить требуемую иммобилизацию ^{90}Sr , является SrTiO_3 структуры перовскита. В этой связи образование данной фазы исследовалось при реакции твердофазного взаимодействия компонентов порошковой РС (SrCO_3 и TiO_2) в условиях термоокислительной обработки и ИПС. При этом, как было описано ранее, продуктами распада ^{90}Sr являются ^{90}Y и ^{90}Zr , что требует учета их наличия в составе матричного керамического материала и, соответственно, требуется контроль фазового и структурного состояния керамик, что будет определять их ключевые эксплуатационные характеристики. Таким образом, также проведены исследования процессов фазообразования при твердофазном взаимодействии компонентов РС (SrCO_3 и TiO_2), допированной Y_2O_3 и ZrO_2 , при реакционном ИПС. Исследования подкреплены изучением кинетики фазовых превращений методом *in situ* РФА на источнике СИ при нагреве на воздухе. Это дает возможность определить температуру фазообразования и выявить промежуточные соединения в составе формируемой керамики при реакционном ИПС.

4.2.1 Анализ реакционных смесей для получения керамики

Основными реакциями исследуемого процесса твердофазного взаимодействия компонентов РС в условиях ИПС для образования керамики состава SrTiO_3 и ее допированной Y^{3+} и Zr^{4+} формы, являются:



Синтез проводили с использованием предварительно подготовленных исходных РС (см. методику гл. 2 п. 2.7), состоящих из порошков SrCO_3 , TiO_2 , Y_2O_3 и ZrO_2 .

Гранулометрический состав РС (SrCO_3 и TiO_2) представлен на рисунке 4.1а-в: SrCO_3 порошок состоящий из частиц двух размерных групп 0,2-5 мкм и более крупных 20-50 мкм с общим выходом ~10 об.% (рис. 4.1а). TiO_2 , полидисперсный порошок с различными фракциями распределения частиц по размерам в диапазонах 0,1-1 мкм (~15 об.%), 1-5 мкм (~25 об.%), 5-20 мкм (~30 об.%) и 20-50 мкм (~30 об.%) (рис. 4.1б). РС на их основе характеризуется частицами размером до 0,1-1 мкм (~20 об.%) и 0,1-5 мкм (рис. 4.1в).

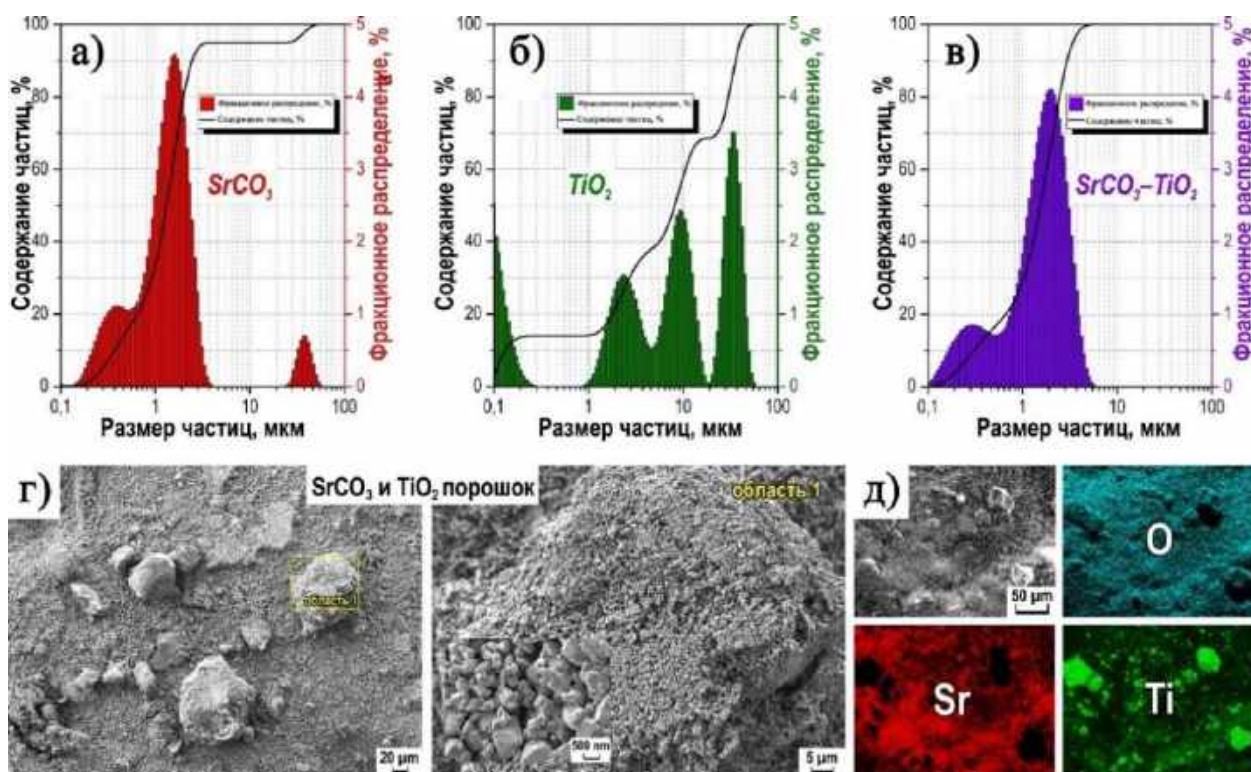


Рисунок 4.1 - Гранулометрический состав исходных порошков и РС (SrCO_3 и TiO_2) (а), РЭМ изображения (г) и ЭДС анализ (д) с поверхности частиц РС

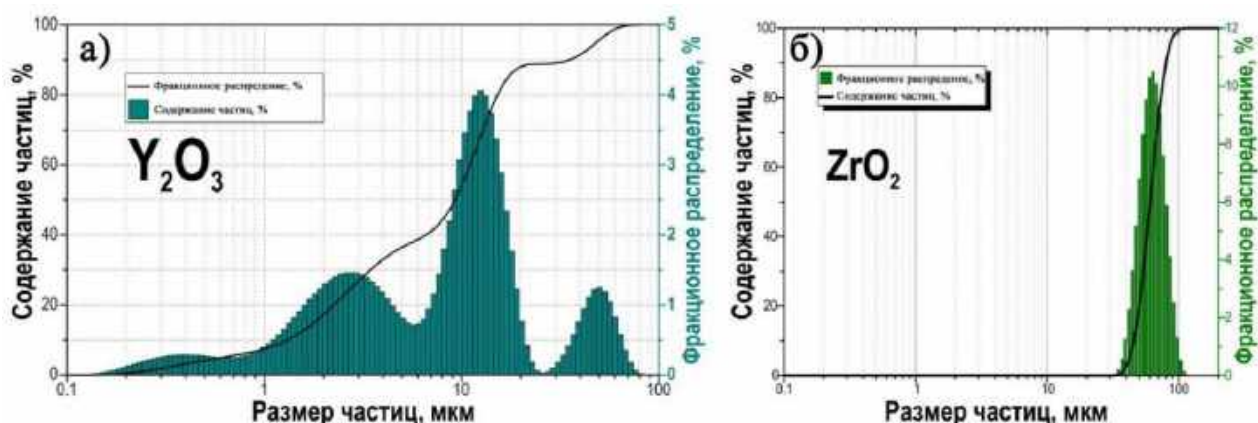
По данным РЭМ определено, что крупные частицы РС состоят из агломератов наноразмерных частиц размером менее 100 нм (рис. 4.1г). Карты распределения элементов по поверхности частиц РС по данным ЭДС (рис. 4.2д) указывают на то, что состав равномерен и не содержит примесей.

Приготовление РС с добавками Y_2O_3 и ZrO_2 проводили с соблюдением следующих соотношений $\text{Y}_x\text{Zr}_x\text{Sr}_{1-3x}\text{TiO}_3$ ($x = 0,1; 0,2$ и $0,3$) и $\text{Y}_2(\text{Zr}_x\text{Ti})_2\text{O}_7$ ($x = 1$), где мольная доля Zr^{4+} и Y^{3+} (табл. 4.1).

Таблица 4.1 - Состав исходной РС с добавками Y_2O_3 и ZrO_2

Состав образца	Мольная доля Zr^{4+} и Y^{3+}	Исходные реагенты состав РС, г			
		$SrCO_3$	Y_2O_3	ZrO_2	TiO_2
$Sr_{0.7}Y_{0.1}Zr_{0.1}TiO_3$	0,1	5,89	0,64	0,35	4,55
$Sr_{0.4}Y_{0.2}Zr_{0.2}TiO_3$	0,2	3,54	1,35	1,47	4,78
$Sr_{0.1}Y_{0.3}Zr_{0.3}TiO_3$	0,3	0,93	2,13	2,20	5,03
$Y_2(Zr_xTi)_{2-x}O_7$	1,0	—	2,41	2,62	5,12

Размер частиц добавки Y_2O_3 (рис. 4.2а) смещен в сторону более крупных частиц с тремя пиками около 3, 13 и 50 мкм. Для ZrO_2 (рис. 4.2б) распределение одномодальное с отчетливым пиком около 70 мкм.

Рисунок 4.2 - Гранулометрический состав порошков допантов к РС: (а)- Y_2O_3 , (б)- ZrO_2

Гранулометрический состав РС ($SrCO_3$ и TiO_2), после введения Y_2O_3 и ZrO_2 , с достижением мольной доли Zr^{4+} и Y^{3+} в соотношениях $Y_xZr_xSr_{1-3x}TiO_3$ ($x = 0,1; 0,2$ и $0,3$) и $Y_2(Zr_xTi)_{2-x}O_7$ ($x = 1$) (табл. 4.1), претерпевает существенное сужение размерного диапазона частиц (до $0,1-1$ мкм) (рис. 4.3а, б), что в первую очередь обусловлено абразивным воздействием ZrO_2 . Увеличение мольной доли Zr^{4+} и Y^{3+} свыше $x = 0,2$ не приводит к дальнейшим изменениям фракционного распределения, что говорит о достижении максимально возможной степени измельчения частиц. РЭМ анализ подтверждает размерность частиц <1 мкм (рис. 4.3а*-г*). ЭДС анализ указывает на гомогенное распределение Sr^{2+} и Ti^{4+} (рис. 4.3).

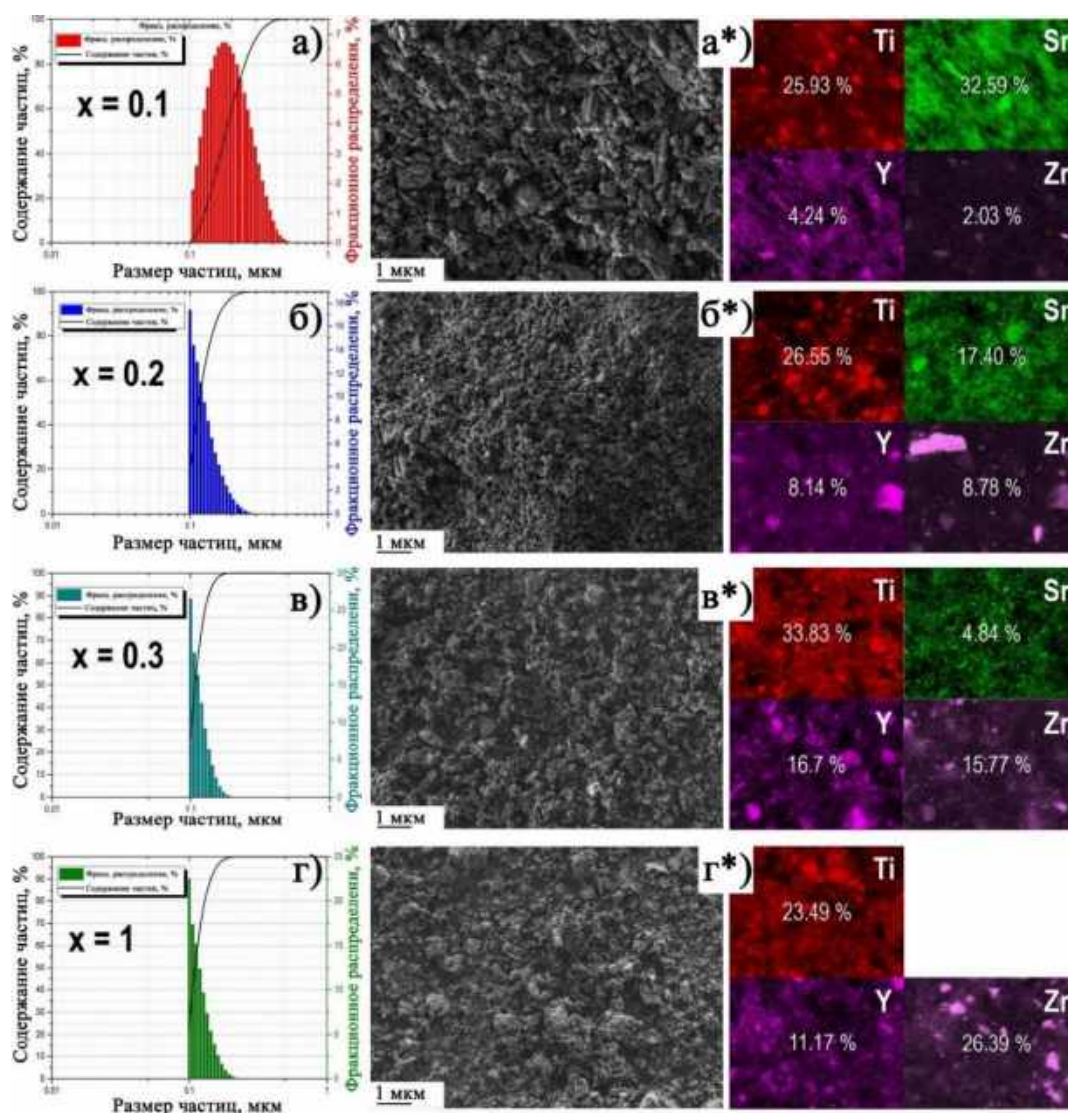


Рисунок 4.3 - Гранулометрический состав, РЭМ изображения и ЭДС анализ порошков РС с различной мольной долей Zr^{4+} и Y^{3+} : (а, а*)- $Sr_{0.7}Y_{0.1}Zr_{0.1}TiO_3$; (б, б*)- $Sr_{0.4}Y_{0.2}Zr_{0.2}TiO_3$; (в, в*)- $Sr_{0.1}Y_{0.3}Zr_{0.3}TiO_3$; и (г, г*)- $Y_2(Zr_xTi)_{2O_7}$

4.2.2 Особенности формирования керамики монофазного $SrTiO_3$ состава

Первоначально реакционное взаимодействие компонентов РС согласно уравнению реакции 4.1 исследовали с применением ТГА (рис. 4.4). Выявлено, что в образце РС ($SrCO_3$ и TiO_2) слабо связанная адсорбированная вода отсутствует. Убыль массы начинается при 800 °С, переходит в активную стадию при 941 °С и завершается при 1041 °С, как показано на кривой ТГ и отмечено двумя пиками на ДТА в виде эндоэффектов. Согласно литературным данным [397, 398] первый пик (~941 °С) связан со структурным переходом для $SrCO_3$ орторомбический → гексагональный. Второй пик (~1041 °С) обусловлен деструкцией $SrCO_3$ с образованием SrO , который далее вступает в реакцию с TiO_2 и формирует $SrTiO_3$, согласно уравнению реакции 4.1. Общая потеря массы образца

составила 20 %, что полностью согласуется с расчётной величиной для полного протекания реакции.

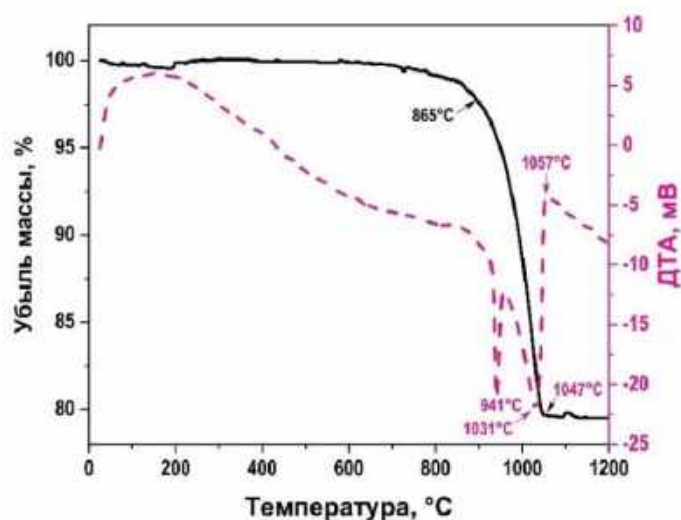


Рисунок 4.4 - Дериватограмма РС ($\text{SrCO}_3\text{-TiO}_2$) при разогреве на воздухе

Для более полного представления о фазовых превращениях в составе РС проведён *in situ* РФА на источнике СИ при нагреве РС на воздухе (рис. 4.5).

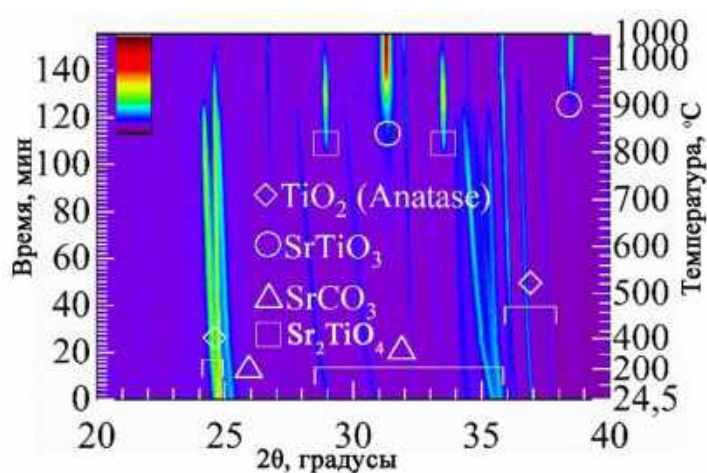


Рисунок 4.5 - Дифракционная картина *in situ* взаимодействия компонентов РС (SrCO_3 и TiO_2) при разогреве на воздухе, полученная на источнике СИ («дифракционное кино»)

Угасание основных пиков SrCO_3 происходит около 850–900 °С. В этом же температурном интервале возникают неидентифицированные пики около 29° и 34°, которые достигают своего максимума при 900–950 °С. Это коррелирует с возникновением эндотермического пика на ДТА с максимумом при ~941 °С, а потому эти дифракционные пики следует ассоциировать с переходом орторомбическая → гексагональная структура SrCO_3 . При этом, в этой же области имеются яркие пики SrO , но разложение SrCO_3 предполагается только при более высокой температуре, поэтому можно предположить, что проведение *in situ* РФА на источнике СИ при нагреве в атмосфере воздуха могло ускорить

этот процесс. Кроме этого, в этом температурном диапазоне (около 850–900 °С) возникают пики конечной фазы SrTiO_3 , что согласуется с литературными данными [398]. Также указано, что наблюдается образование промежуточной фазы Sr_2TiO_4 , с дифракционными максимумами в области неидентифицированных пиков, отмеченных на дифрактограммах ниже (рис. 4.5). Таким образом, *in situ* рентгенодифракционные исследования динамики образования фаз демонстрируют то, что формирование SrTiO_3 начинается уже при 850 °С, хотя и не может идти интенсивно при такой температуре, а самые яркие пики фазы TiO_2 прослеживаются и после некоторой выдержки при 1000 °С. Это указывает на наличие некоторого количества оксида в смеси, что трудно установить из данных ТГА.

По данным лабораторного РФА (рис. 4.6) установлено, что процесс формирования кристаллического SrTiO_3 инициируется при 900 °С, в составе анализируемой РС, наряду с присутствием исходных компонентов РС. Повышение температуры разогрева до 1000–1200 °С приводит к интенсификации реакции разложения SrCO_3 и к взаимодействию компонентов с образованием фазы SrTiO_3 , как конечного продукта реакции. Достижение температуры спекания 1300 °С приводит к полной реакции компонентов РС с образованием SrTiO_3 . Все это согласуется с выше представленными данными ТГА и синхротронного РФА (рис. 4.6).

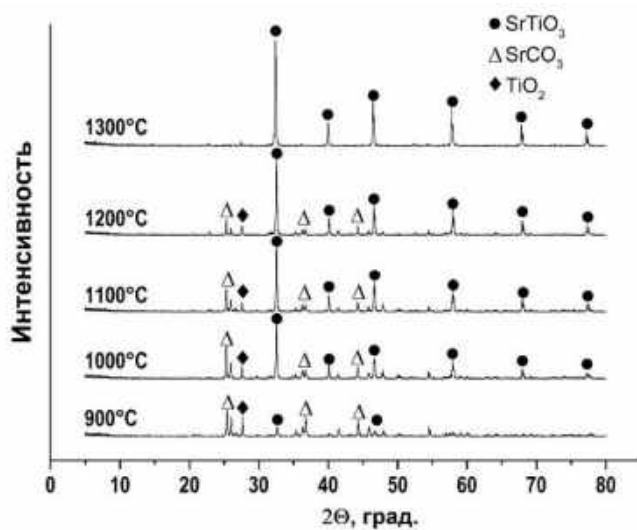


Рисунок 4.6 - Дифрактограммы образцов керамики, полученных при различных температурах ИПС

Проведен сравнительный анализ экспериментальной рентгенограммы керамики, полученной при 1300 °С, с теоретическими данными. С использованием ПО “VESTA” и методики в работе [345] установлено, что параметры элементарной ячейки экспериментально полученного SrTiO_3 совпадают с расчетными данными и соответствуют кубической форме, где $a = b = c = 3,90500 \text{ \AA}$, гамма 90,000 - Прimitивная - $Pm-3m$ (221).

4.2.3 Фазообразования в керамике на основе SrTiO₃, допированной Y₂O₃ и ZrO₂

Исследования процесса фазообразования SrTiO₃ в присутствии в составе РС добавок Y₂O₃ и ZrO₂ различного соотношения Sr²⁺/Y³⁺/Zr⁴⁺ (табл. 4.1), которые, как уже было указано ранее, моделируют радиоактивный распад ⁹⁰Sr, кроме реакции образования SrTiO₃ (ур. 4.1), учитывают одновременное протекание дополнительных реакций при искровом плазменном разогреве (ур. 4.2–4.4). Установлено, что гомогенизация РС не оказывает влияния на фазовый состав исходных порошковых компонентов (рис. 4.7), что указывает на отсутствие эффекта механической активации компонентов РС.

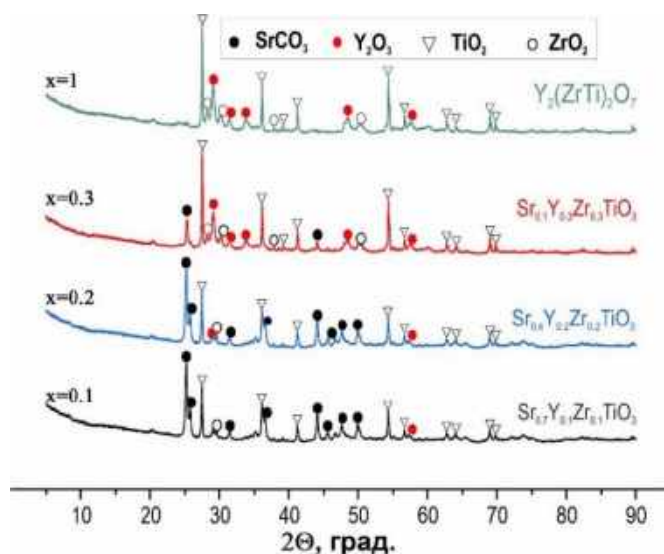


Рисунок 4.7. -Дифрактограммы порошков РС с различной мольной долей Zr⁴⁺ и Y³⁺: Sr_{0.7}Y_{0.1}Zr_{0.1}TiO₃, Sr_{0.4}Y_{0.2}Zr_{0.2}TiO₃; Sr_{0.1}Y_{0.3}Zr_{0.3}TiO₃ (x= 0,1; 0,2; 0,3) и Y₂(Zr_xTi)₂O₇ (x=1)

Согласно данным РФА полученных образцов керамик (рис. 3.8а) следует выделить образование ключевых фаз: SrTiO₃ кубической структуры перовскита (PDF 89-4934, пространственная группа *Pm-3m*); Y₂Ti₂O₇ кубической структуры пирохлора (PDF 85-1584, пространственная группа *Fd-3m*); Sr₂(Ti_{0.25}Zr_{0.75})O₄ тетрагональной структуры (PDF 24-1238, пространственная группа *I4/mmm*); Y₂(Zr_{0.6}Ti_{0.4})₂O_{6.99} кубической структуры (PDF 83-433, пространственная группа *Fd-3m*). С повышением мольной доли Zr⁴⁺ и Y³⁺ (x = от 0,1 до 1) количество образовавшихся фаз также увеличивается. В результате керамика представлена сложным фазовым составом, включая фазы циркониевого и титанатного пирохлора (рис. 4.8а). Заметно смещение пиков при переходе от x = 0,2 к 0,3 в сторону уменьшения угла дифракции, что говорит об увеличении кристаллической решетки ввиду образования новой фазы Y₂(Zr_{0.6}Ti_{0.4})₂O_{6.99}. На рисунке 4.8б представлена визуализация структур SrTiO₃, Y₂Ti₂O₇ и Sr₂Ti_{0.25}Zr_{0.75}O₇ с использованием ПО “VESTA”.

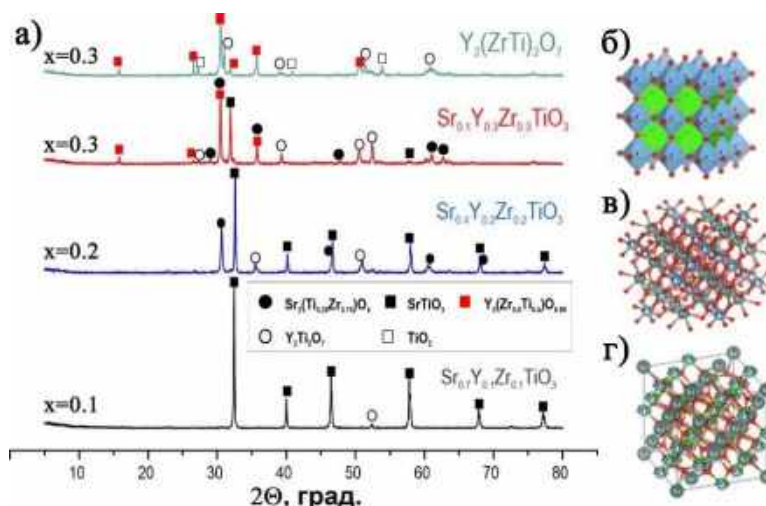


Рисунок 4.8 - Дифрактограммы образцов керамик (а), полученных реакционным ИПС на основе PC составов $Y_xZr_xSr_{1-3x}TiO_3$ и $Y_2(Zr_xTi)_2O_7$ (где “х” мольная доля Zr^{4+} и Y^{3+}) и модели структур: (б)– $SrTiO_3$; (в)– $Y_2Ti_2O_7$; (г)– $Sr_2Ti_{0.25}Zr_{0.75}O_7$

Для более детального представления о фазовых превращениях проведён *in situ* РФА на источнике СИ при нагреве до 1000 °С на воздухе для реакционных смесей (рис. 4.9) с соотношениями компонентов, представленных в таблице 4.2.

Таблица 4.2 - Массовая доля компонентов в реакционных смесях

Соотношение компонентов PC	$SrCO_3$ и TiO_2	Y_2O_3 и TiO_2	$Y_2O_3, SrCO_3$ и TiO_2	Y_2O_3, TiO_2 и ZrO_2
$SrCO_3$	0,65	-	0,1	-
TiO_2	0,35	0,51	0,4	0,23
Y_2O_3	-	0,49	0,5	0,27
ZrO_2	-	-	-	0,5

Как было установлено и описано ранее, в случае PC состава $SrCO_3$ и TiO_2 (рис. 4.5 и 4.9а), угасание основных пиков $SrCO_3$ при 900–950 °С и возникновение пиков на углах 29 и 34 град при максимумах в области 950-1000 °С, ассоциируются с изменением структуры орторомбическая → гексагональная для $SrCO_3$. Формирование конечной фазы перовскита $SrTiO_3$ происходит при 850-900 °С, что согласуется с литературным данным [398, 399]. В качестве промежуточной фазы выступает Sr_2TiO_4 , а также TiO_2 в структуре анатаза, следовое количество которого прослеживается и после выдержки при 1000 °С.

При исследовании PC состава Y_2O_3 и TiO_2 (рис. 4.9б) определено, что при 950 °С начинает формироваться фаза пирохлора $Y_2Ti_2O_7$. Во всех исходных порошках тоже присутствовали фазы TiO_2 в формах анатаза и рутила, а также фаза Y_2O_3 , что связано с незавершенностью реакции исходных оксидов при 1000 °С. Как было показано ранее по данным лабораторного РФА (рис. 4.8), нагрев PC до 1300 °С является оптимальным,

поскольку при этой температуре достигается полное химическое взаимодействие исходных компонентов.

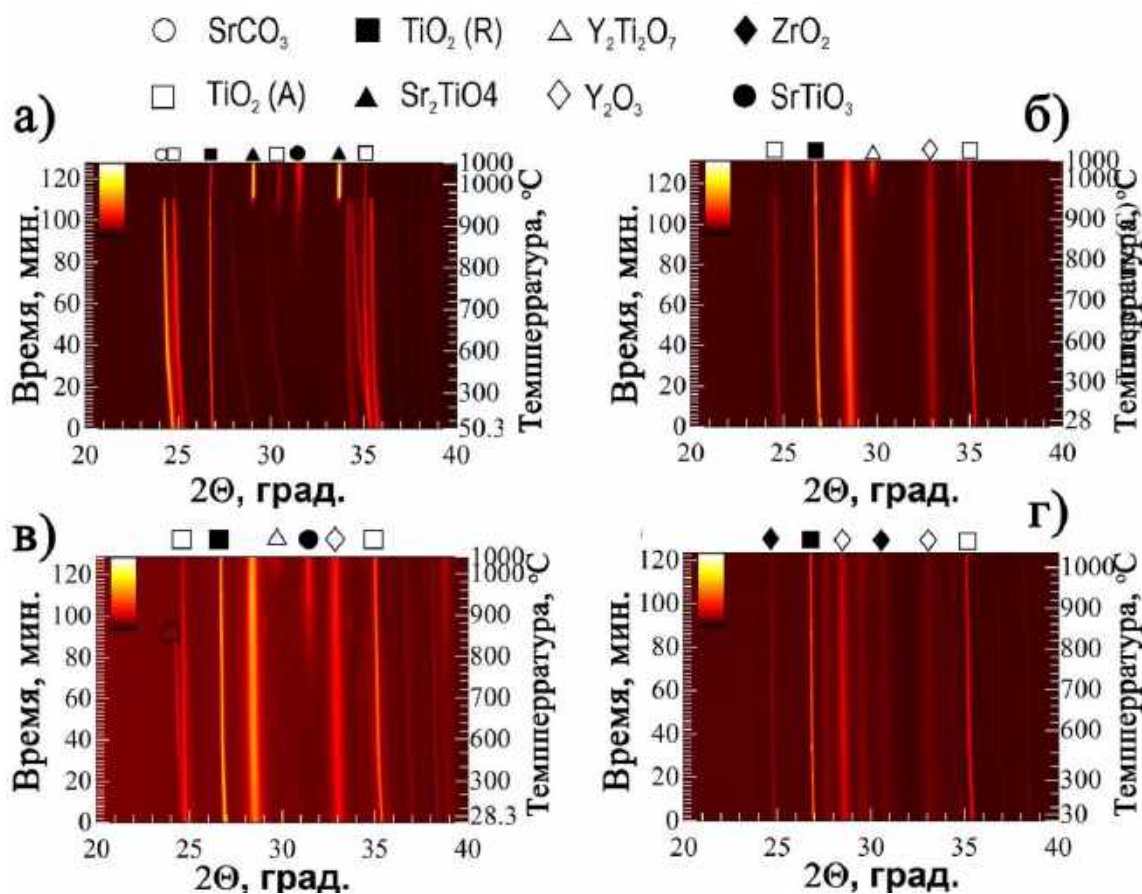


Рисунок 4.9 - Рентгеновские дифракционные картины, полученные на источнике синхротронного излучения, при исследовании *in situ* взаимодействия компонентов РС при разогреве в атмосфере воздуха: (а)- SrCO_3 и TiO_2 ; (б)- Y_2O_3 и TiO_2 ; (в)- Y_2O_3 , SrCO_3 и TiO_2 ; (г)- Y_2O_3 , TiO_2 и ZrO_2 (составы указаны в табл. 4.2)

Наличие карбоната стронция в составе РС (рис. 4.9в) приводит к его разложению с образованием SrTiO_3 при 850–900 °C, наряду с образованием фазы пироклора $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$. В том числе присутствует следовое количество фазы TiO_2 в формах анатаза и рутила, а также фазы Y_2O_3 , аналогично всем исследуемым ранее смесям.

По данным анализа РС состава Y_2O_3 , TiO_2 и ZrO_2 (рис. 4.9г) также показано наличие фазы TiO_2 в формах анатаза и рутила, некоторое количество Y_2O_3 , а также ZrO_2 . Идентифицировано, что при термообработке до 1000 °C реакционноного спекания с образованием новых фаз не происходит. Также, отсутствует фаза пироклора $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, что, вероятно, связано с высокой термостабильностью РС из-за более высокой температуры плавления и термической устойчивости ZrO_2 вводимого в смесь, по сравнению с другими оксидами.

В этой связи очевидно, что реакционное взаимодействие с образованием основных фаз SrTiO_3 и $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ инициируется в условиях нагрева при температурах 850–900 °С, при наличии в составе смеси SrCO_3 и Y_2O_3 . Однако, в присутствии более термостабильного ZrO_2 реакционное взаимодействие ограничено в пределах возможности метода *in situ* РФА анализа на СИ с нагревом до 1000 °С. При этом, данные лабораторного РФА полученных образцов керамики свидетельствуют о том, что фаза пироклора $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ формируется в составе керамики, спеченной при 1300 °С (рис. 4.8), что свидетельствует о протекании реакции при высоких температурах. Фаза перовскита STiO_3 также идентифицирована в составе образцов керамики, полученных в многокомпонентной РС (рис. 4.8). Это указывает на то, что спекание указанных составов РС оптимально проводить в условиях ИПС при температурах от 1000 до 1300 °С, с достижением требуемого композитного состава минералоподобных фаз.

4.3 Изучение кинетики консолидации и влияния температуры реакционного спекания на структуру и характеристики керамики на основе SrTiO_3

4.3.1 Анализ дилатометрических зависимостей динамики усадки реакционных смесей

Анализ дилатометрических зависимостей (рис. 4.10) позволил установить, что синтез фазы SrTiO_3 в интервале исследуемых температур 900–1300 °С протекает с одновременным спеканием РС в три стадии уплотнения исходной порошковой РС состава SrCO_3 и TiO_2 . *Стадия 1* начинается на 2 мин разогрева и прессования, оканчивается на 7,5 мин при достижении 900 °С. Это связано с перегруппировкой и упаковкой частиц в условиях прессования, а также, частично с пластичностью SrCO_3 , который размягчается при постепенном увеличении температуры разогрева. На *Стадии 2* происходит усадка порошка РС при термовоздействии и прессовании в диапазоне 970–1200 °С, в течение 9–14 мин от начала процесса. Данная стадия для образца полученного при 900 °С отсутствует. *Стадия 2* связана с разложением SrCO_3 , образованием SrTiO_3 и промежуточных продуктов согласно уравнению реакции 4.1. Кроме этого, наблюдается возникновение *Стадии 3* с дополнительной усадкой порошка после 14,5 мин процесса при ≥ 1270 °С. Это связано с более глубоким химическим взаимодействием компонентов РС, которое сопровождается активными диффузионными процессами, а также пластической деформацией и вязким течением в твердом теле при высоком нагреве.

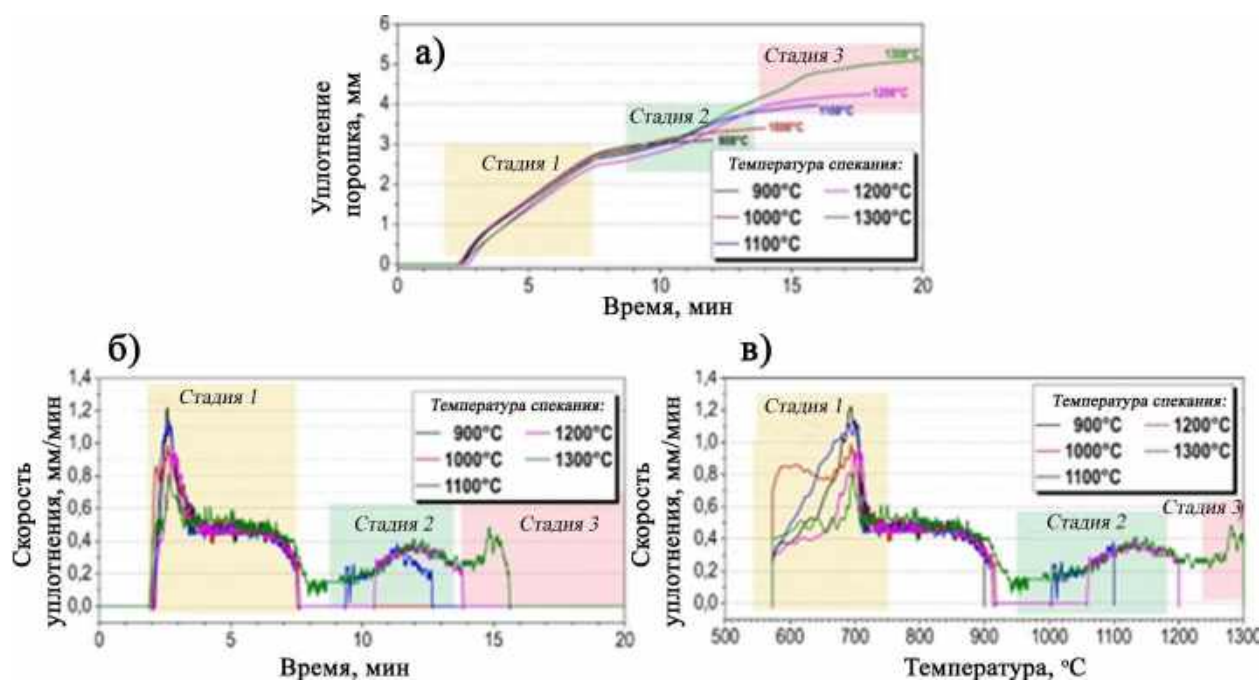


Рисунок 4.10 - Дилатометрические зависимости усадки порошка РС (SrCO_3 и TiO_2) при различных температурах ИПС: (а)- абсолютная усадка; (б)- скорость усадки от времени; (в)- скорость усадки от температуры

Согласно представленным выше данным РФА, ТГА и РФА на источнике СИ было установлено, что оптимальная температура процесса спекания составляет 1300 °C, при которой достигается химическое взаимодействие SrCO_3 и TiO_2 в полной мере с получением кристаллической монофазы SrTiO_3 в составе керамики при ИПС. В этой связи реакционное спекание SrTiO_3 керамики в составе с добавками Y_2O_3 и ZrO_2 целесообразно проводить при данной температуре в условиях ИПС. Характер дилатометрических зависимостей, описывающих консолидацию РС (SrCO_3 и TiO_2) в составе с добавками Y_2O_3 и ZrO_2 , различного соотношения $\text{Y}_x\text{Zr}_x\text{Sr}_{1-3x}\text{TiO}_3$ (где $x = 0,1; 0,2; 0,3$) и $\text{Y}_2(\text{Zr}_x\text{Ti})_2\text{O}_7$ ($x = 1$), практически идентичен вышеописанным зависимостям для РС без добавок. Процесс также сопровождается тремя стадиями усадки (рис. 4.11).

Стадия 1 описывает начальный разогрев порошкового материала и механическую усадку за счет приложенного давления одноосного прессования. На этой стадии не наблюдается существенных усадок, что объясняется максимальной степенью механической компоновки частиц (учитывая их размерность от 1 мкм и менее) и отсутствием термохимического взаимодействия между частицами из-за низкой температуры процесса. *Стадия 2* характеризуется началом термической консолидации. Первые признаки термической консолидации возникают на 6 мин процесса для систем, где $x = 0,1$ и $0,2$. Для систем с более высоким содержанием Zr^{4+} и Y^{3+} $x = 0,3$ и 1 термическая консолидация

начинается с задержкой на 10 мин. Это объясняется составом РС. При температуре около 925 °С начинается разложение SrCO_3 с выделением тепла, что вызывает усадку материала и инициирует реакционное взаимодействие компонентов, как было показано на ТГА и РФА на источнике СИ (рис. 4.4 и 4.9). РС с большим содержанием SrCO_3 , где мольная доля Zr^{4+} и Y^{3+} $x = 0,1$ и $0,2$ начинают консолидироваться раньше благодаря более интенсивному тепловыделению.

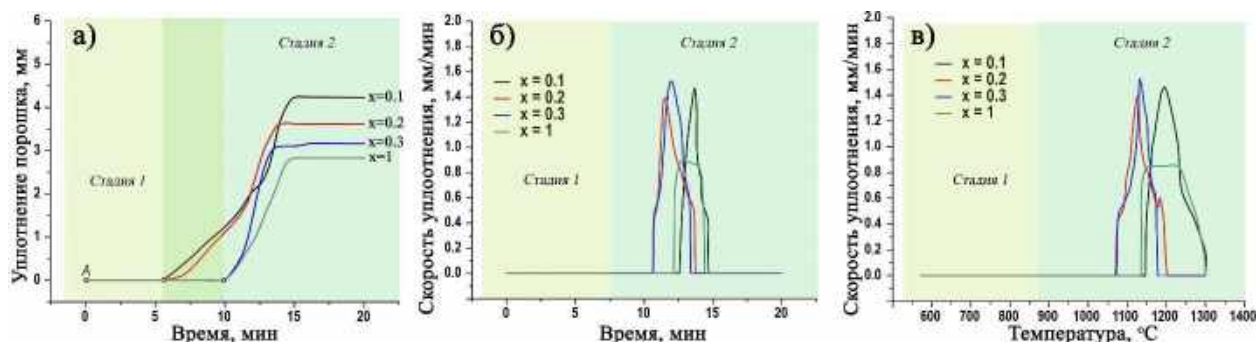


Рисунок 4.11 - Дилатометрические зависимости динамики усадки РС состава $\text{Y}_x\text{Zr}_x\text{Sr}_{1-3x}\text{TiO}_3$ и $\text{Y}_2(\text{Zr}_x\text{Ti})_2\text{O}_7$ (где “ x ” мольная доля Zr^{4+} и Y^{3+}): (а)- абсолютная усадка; (б)- скорость усадки от времени; (в)- скорость усадки от температуры

Выход кривых усадки на плато (рис. 4.12а) для РС, где $x = 0,1, 0,2, 0,3$ и 1 , происходит до достижения максимальной температуры 1300 °С. Это свидетельствует о достаточности данной температуры для полного взаимодействия компонентов РС. Величина максимальной абсолютной усадки имеет тенденцию к уменьшению от $x = 0,1$ до 1 , что связано с уменьшением содержания SrCO_3 и увеличением доли более тугоплавких компонентов (Y_2O_3 и ZrO_2). Значительно меньшая величина скорости усадки РС, где $x = 1$, по сравнению с остальными обусловлена характером кривой на начальном этапе *Стадии 2*. На нем отсутствуют резкие изменения, что указывает на устойчивое и постепенное протекание реакций без локальных перегревов и температурных градиентов. Такой характер консолидации является предпочтительным, так как позволяет получить более однородный материал. *Стадия 3* для всех исследуемых составов выражена незначительно по сравнению с РС без добавок (рис. 4.10), что также обусловлено наличием более тугоплавких добавок (Y_2O_3 и ZrO_2) в составе спекаемого материала.

4.3.2 Влияние температуры спекания на формирование структуры керамики

Согласно РЭМ изображениям было определено, что структура образцов SrTiO_3 керамики, полученных при 900 °С характеризуется наличием как спеченных областей в

виде монолитных вкраплений, так и рыхлых образований в виде спрессованных и частично спеченных частиц исходных компонентов (рис. 4.12а).

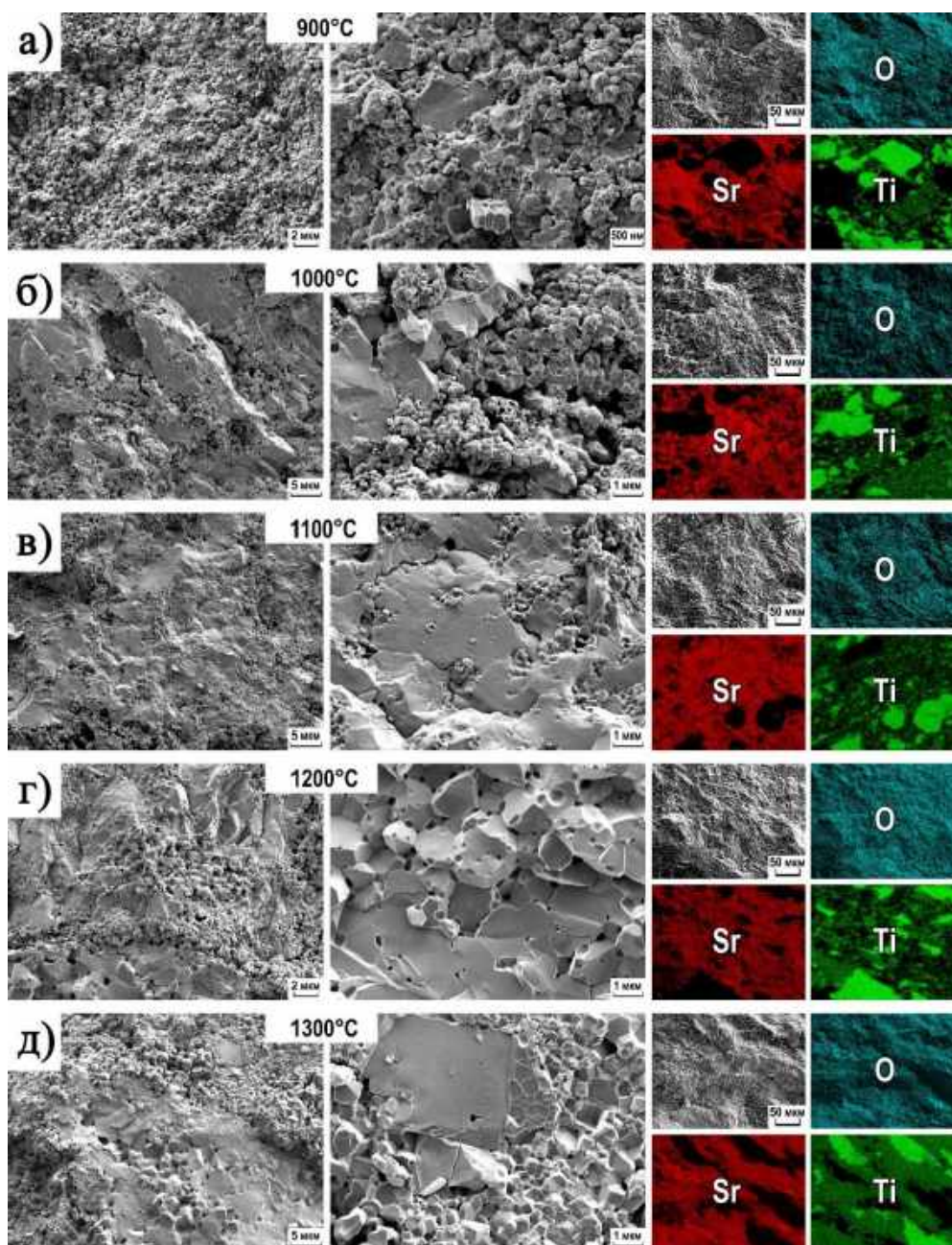


Рисунок 4.12 - РЭМ изображения и ЭДС анализ поверхности образцов SrTiO_3 керамики, полученных при различных температурах реакционного ИПС

Данные результаты свидетельствуют о начале процесса химического взаимодействия между компонентами исходной смеси (SrCO_3 и TiO_2). В структуре керамического материала выявлена межзеренная пористость, образование которой обусловлено неполной степенью спекания. При последующем разогреве в интервале 900–1100 °С площадь монолитных агломератов значительно увеличивается, что связано с активацией процессов спекания (рис. 4.12б-г). Однако отмечено наличие крупных дефектов

в объеме образцов (рис. 4.12б), что вероятно связано с разложением SrCO_3 и образованием CO_2 , который при выделении формирует дефекты в объеме керамики. При достижении температуры 1300°C , керамический образец имеет более плотную упаковку частиц с крупными монокристаллическими агломератами. При этом в данных высокотемпературных образцах наблюдается формирование зерна более крупного размера, что связано с пластической деформацией и рекристаллизацией зерен (рис. 4.12г, д).

Данные ЭДС анализа подтверждают соотношение компонентов в исходной РС и полученных керамиках. Распределение Sr^{2+} , Y^{3+} и Zr^{4+} следует считать равномерным по анализируемой поверхности срезов образцов (рис. 4.12 и 4.13).

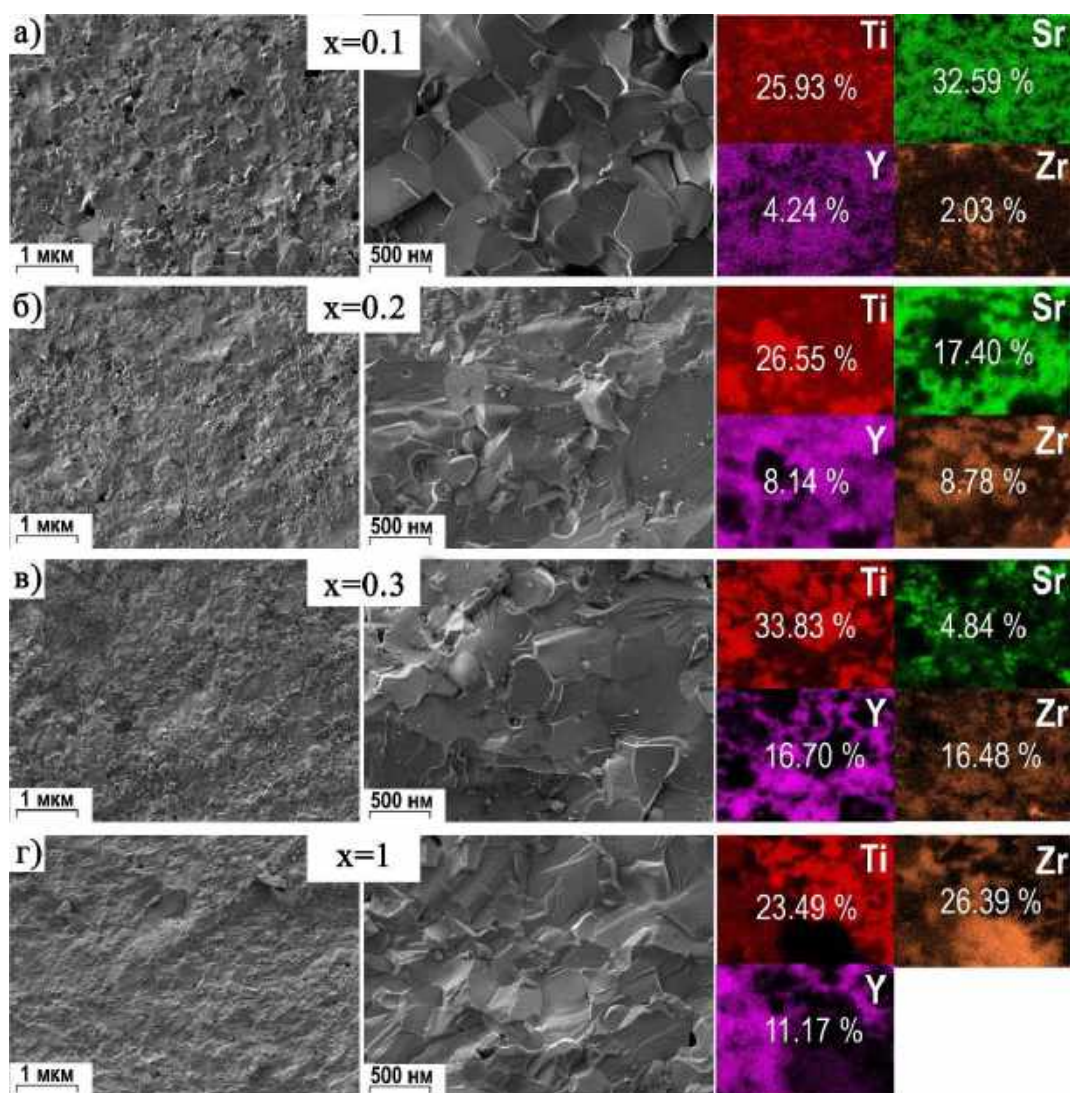


Рисунок 4.13 - РЭМ изображения и ЭДС анализ образцов композитной керамики, полученных реакционным ИПС на основе РС состава $\text{Y}_x\text{Zr}_x\text{Sr}_{1-3x}\text{TiO}_3$ и $\text{Y}_2(\text{Zr}_x\text{Ti})_2\text{O}_7$ (где “x” мольная доля Zr^{4+} и Y^{3+})

РЭМ и ЭДС анализ указывает на то, что морфология поверхности всех образцов композитной керамики схожа (рис. 4.13) и аналогична монофазной SrTiO_3 керамики,

полученной при аналогичной температуре 1300 °С (рис. 4.12д, д*). На рисунке 4.13а, а*, г, г* хорошо различимы зерна керамики, что объясняется, в случае образца $x = 0,1$ монофазным составом SrTiO_3 (структура перовскита – кубическая кристаллическая решетка со структурной формулой ABO_3). В случае $x = 1$ $\text{Y}_2(\text{Zr}_x\text{Ti})_2\text{O}_7$ (структура пироклора – кубическая кристаллическая решетка с общей формулой $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$). ЭДС анализ для образца $x = 0,1$ (рис. 4.13а**) подтверждает практически монофазный состав с равномерным распределением элементов. В случае РЭМ изображений для образцов $x = 0,2$ и $0,3$ (рис. 4.13б, б*, в, в*) заметно образование монолитных областей на границах зерен, сформированных из агломератов смешанного состава перовскит/пироклор, что также показано на РФА (рис. 4.8). С уменьшением содержания Sr^{2+} агломерация становится более выраженной. Таким образом, изменение состава керамики влияет на ее микроструктуру – при малом содержании Y^{3+} преобладает фаза перовскита, а при увеличении доли Y^{3+} образуется пироклор, что сопровождается агломерацией частиц.

4.3.3 Зависимость физико-механических характеристик керамики от температурных режимов искрового плазменного спекания

В ходе исследования установлено, что физико-механические свойства образцов керамики на основе монофазного SrTiO_3 находятся в прямой зависимости от температуры спекания. В диапазоне температур 900–1300 °С наблюдается тенденция к увеличению плотности (3,76–4,49 г/см³), прочности при сжатии (104–279 МПа) и микротвердости по Виккерсу (100–650 НВ) (рис. 4.14). Повышение данных характеристик происходит при 1000 °С и более, что обусловлено активностью образования фазы SrTiO_3 в составе керамики и соответствует результатам рентгенофазового анализа порошка (рис. 3.6) и динамики усадки порошка (рис. 4.10). Оптимальной температурой синтеза является 1300 °С, при которой обеспечивается достижение наиболее высоких физико-механических характеристик, что также подтверждается данными о динамике консолидации порошка, согласно которым было установлено, что при температуре ≥ 1270 °С происходит дополнительная усадка спекаемой РС – Стадия 3 активизированная процессами диффузии, пластической деформации и вязкого течения в твердом теле при разогреве (рис. 4.10).

Для анализа микротвердости была построена диаграмма размаха значений, что является косвенной оценкой прочностной микро- неоднородности материала (рис. 4.14в). Для каждого образца показаны значения с интерквартильным диапазоном 25–75 %, медиана, среднее значение и отдельные экспериментальные точки, включая статистические выбросы. Видно, что с повышением температуры спекания твердость керамических материалов растет от 100–650 НВ. Это связано с рядом уже отмеченных выше факторов:

(1) полнота протекания реакции с образованием фазы SrTiO_3 , которая более прочная по сравнению с исходными компонентами РС; (2) эффективность консолидации спекаемого порошка в более плотный компакт; (3) рост зерна и образование монолитной керамики. При этом для каждого образца наблюдается некоторый разброс значений микротвердости, что обусловлено имеющейся анизотропией характеристик в локальных областях объема материала.

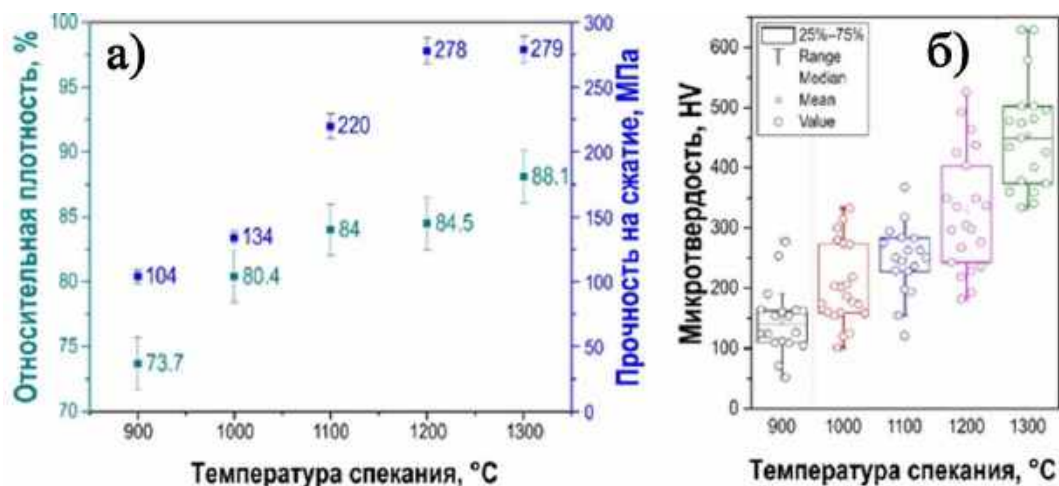


Рисунок 4.14 - Физико-механические характеристики образцов SrTiO_3 керамики, полученные при различных температурах реакционного ИПС: (а)- относительная плотность и прочность при сжатии; (б)- микротвердость по Виккерсу («box and whisker»)

Определено, что для образцов композитной керамики, полученной при 1300°C , наибольшей плотностью ($\sim 4,9 \text{ г/см}^3$) обладает образец с добавкой по Zr^{4+} 0,2 моль (состав РС $\text{Sr}_{0,4}\text{Y}_{0,2}\text{Zr}_{0,2}\text{TiO}_3$, где $x = 0,2$), в состав которого входят фазы перовскита SrTiO_3 и пироклора $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (рис. 4.8). Незначительно меньшей величиной ($4,8 \text{ г/см}^3$) характеризуется образец с добавкой по Zr^{4+} 0,1 моль, в составе которого также доминирует фаза SrTiO_3 и в незначительном количестве присутствует фаза $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (рис. 4.8). Повышение содержания Zr^{4+} и, соответственно уменьшение концентрации стронция, снижает удельную плотность керамики до $4,6 \text{ г/см}^3$. В составе данных образцов снижается содержание фазы SrTiO_3 , доминирует фаза пироклора и его замещенная Zr^{4+} форма (рис. 4.8). Дальнейшее уменьшение соотношения перовскитной фазы, вплоть до полного ее отсутствия, снижает плотность до минимальных значений исследуемых керамических образцов (рис. 4.15а). Это указывает на то, что плотность фазы перовскита SrTiO_3 значительно больше других замещенных фаз и ее отсутствие в составе напрямую связано со снижением общей плотности композита.

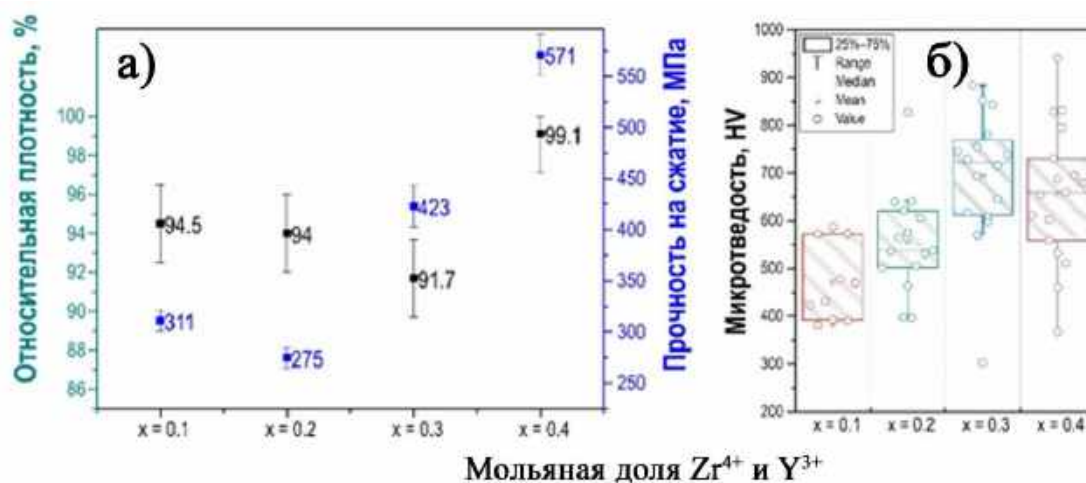


Рисунок 4.15 - Физико-механические характеристики образцов керамик, полученных реакционным ИПС при 1300 °С на основе РС состава: $Y_xZr_xSr_{1-3x}TiO_3$ и $Y_2(Zr_xTi)_{2O_7}$ (где “x” мольная доля Zr^{4+} и Y^{3+}): (а)- относительная плотность и прочность при сжатии; (б)- микротвердость по Виккерсу («box and whisker»)

Напротив, на диаграмме размаха (рис. 4.15б) показано, что увеличение доли Zr^{4+} положительно сказывается на микротвердости, что может быть связано с большей твердостью пироксеновой фазы по сравнению с перовскитной. Для образца с содержанием Zr^{4+} 0,1 моль среднее значение составляет 469 HV. Последующее увеличение до 0,2 и 0,3 моль микротвердость повышается до 554, 690 и 656 HV соответственно. Анализ интерквартильных размахов показывает наиболее узкое распределение значений микротвердости для образца с содержанием Zr^{4+} 0,2 моль, что согласуется с результатами РЭМ (рис. 4.13б, б*), демонстрирующими более однородную микроструктуру этого образца. Асимметрия распределения микротвердости прослеживается для некоторых составов. Положительная асимметрия, когда медиана ниже среднего (образцы x = 0,1 и 0,2), указывает на наличие выбросов с высокими значениями микротвердости. Отрицательная асимметрия для содержания Zr^{4+} 0,3 моль (медиана выше среднего) говорит о концентрации данных значений в области высоких твердостей. Для образца с максимальным количеством Zr^{4+} асимметрия практически отсутствует, о чем говорит то, что линия медианы лежит на уровне среднего значения. Таким образом, анализ диаграммы размаха микротвердости в совокупности с микроструктурными данными указывает на усложнение фазового состава керамик при повышении содержания Zr^{4+} , что приводит к неоднородности структуры и характеристик керамики.

4.4 Оценка гидrolитической стойкости керамики и установление механизма выщелачивания ионов стронция, включая модельные продукты его деления

4.4.1 Монофазная SrTiO_3 керамика структуры перовскита

В работе оценена гидrolитическая стойкость образцов полученной монофазной SrTiO_3 керамики, являющаяся ключевой характеристикой для эффективности иммобилизации РН. Скорость выщелачивания рассчитывали по уравнению 2.11 (см. гл. 2, п. 2.14). Определено, что наиболее низкая величина R_{Sr} соответствует образцам, синтезированным при температуре 1300 °С (рис. 4.16а) и составляет $1,3 \cdot 10^{-5}$ г/см²·сут, что соответствует требованиям ГОСТ Р 50926–96 для отвержденных ВАО.

Коэффициент диффузии (D_e) ионов Sr^{2+} в полученных образцах SrTiO_3 керамики, а также показатели выщелачивания и глубины выщелачивания, были рассчитаны путем математических преобразований второго закона Фика по методике, описанной в работе [370] и согласно уравнениям 2.12-2.17 (см. гл. 2, п. 2.14), результаты представлены в таблице 4.3. Также, согласно работам [370, 371] была произведена оценка доминирующего механизма выщелачивания.

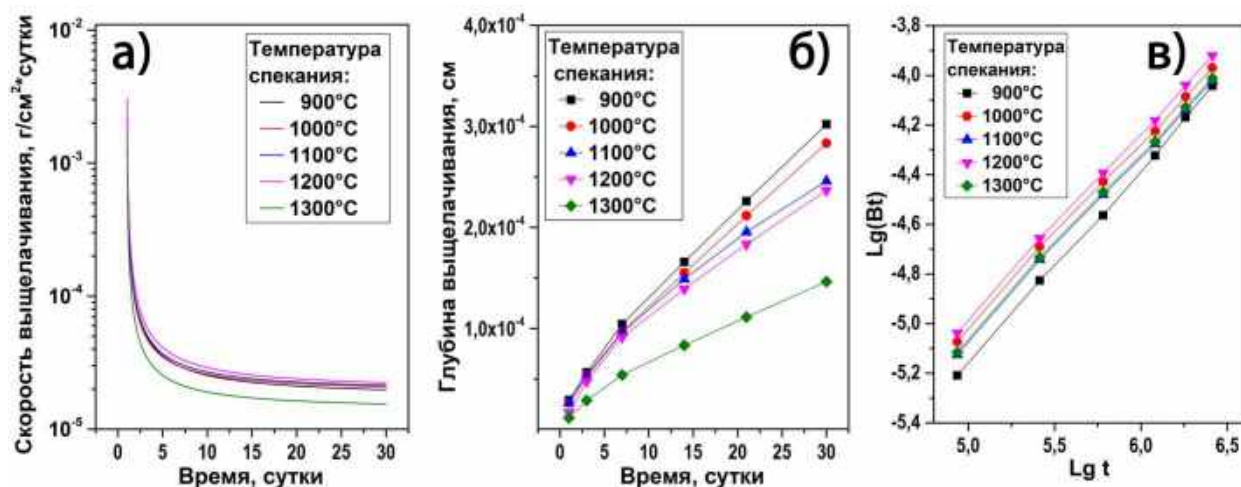


Рисунок 4.16 - Гидролитическая стойкость образцов SrTiO_3 керамики, полученных при различных температурах реакционного ИПС, зависимости: (а)– скорость выщелачивания ионов Sr^{2+} от времени, (б)– глубина выщелачивания от времени, (в)– зависимость логарифма выщелоченной доли Sr^{2+} от логарифма времени выщелачивания

Согласно модели de Groot and der Slot [371], была построена зависимость тангенса угла наклона касательной к линии логарифма выщелоченной доли компонента от логарифма времени (рис. 4.16б), который связан с механизмом выщелачивания из керамики. Согласно литературным данным [371, 372], значения тангенса угла наклона составляют: 0,5, что указывает на диффузионный вынос элемента; 1, что соответствует

растворению поверхности образца; 0 характеризует эффект поверхностной смывки элемента. Величина рассчитанного тангенса угла наклона для всех исследуемых образцов идентична и составляет 0,7387 (рис. 4.16б). Таким образом, можно утверждать о наличии смешанного механизма выщелачивания Sr^{2+} из образцов. Дополнительно были рассчитаны глубины проникновения раствора, в данном случае дистиллированной воды, в объем SrTiO_3 керамики в зависимости от времени эксперимента (рис. 4.16в). Данный параметр может быть использован в качестве характеристики химической устойчивости керамики к воздействию воды. Показано (табл. 4.3), что керамика характеризуется высокой степенью устойчивости. Степень устойчивости увеличивается при повышении температуры спекания. Наиболее низкой глубиной выщелачивания, а также максимальной гомогенной упаковкой структуры (рис. 4.12), характеризуется образец керамики, полученный при 1300 °С, что связано с полным превращением исходных компонентов в монофазу SrTiO_3 , как было показано на РФА (рис. 4.6). Показатель выщелачивания (L), характеризующая скорость высвобождения радионуклидов из материала при его контакте с водной средой, для всех образцов составил выше 8, что позволяет сделать заключение о надёжной фиксации Sr^{2+} в объёме. Это характеризует образцы как перспективные для применения в качестве иммобилизирующих матриц [373].

Таблица 4.3 - Показатели выщелачивания Sr^{2+} из объема монофазной SrTiO_3 керамики на 30 день контакта с водным раствором

ТипС, °С	R_{Sr} , г/(см ² ·сут)	D_e , см ² /с	L	Глубина выщелачивания, см
900	$1,72 \cdot 10^{-5}$	$8,5 \cdot 10^{-10}$	9,07	$4,42 \cdot 10^{-4}$
1000	$1,85 \cdot 10^{-5}$	$4,73 \cdot 10^{-10}$	9,32	$2,61 \cdot 10^{-4}$
1100	$1,87 \cdot 10^{-5}$	$4,52 \cdot 10^{-10}$	9,34	$2,41 \cdot 10^{-4}$
1200	$1,95 \cdot 10^{-5}$	$6,14 \cdot 10^{-10}$	9,21	$2,37 \cdot 10^{-4}$
1300	$1,35 \cdot 10^{-6}$	$4,25 \cdot 10^{-10}$	9,37	$1,47 \cdot 10^{-4}$
Примечание: (ТипС)- температура ИПС; (R_{Sr})- скорость выщелачивания ионов Sr^{2+} ; (D_e)- коэффициент диффузии; (L)- показатель выщелачивания				

4.4.2 Композитная $\text{SrTiO}_3/\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7/\text{Y}_2(\text{Zr}_{0.6}\text{Ti}_{0.4})_2\text{O}_{6.99}$ керамика структуры перовскит/пирохлор

Для изучения механизмов выщелачивания, аналогично вышеописанному подходу, были выполнены расчеты следующих параметров: общей доли выщелачивания, глубины выщелачивания и эффективного коэффициента диффузии. Методики эксперимента и

расчетов представлены в главе 2, пункт 2.14. Данные по гидролитической устойчивости матриц по отношению к стронцию представлены на рисунке 4.17 и в таблице 4.4.

Таблица 4.4 - Показатели выщелачивания Sr^{2+} из объема композитной перовскит/пирохлор ($\text{SrTiO}_3/\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$) керамики на 30 день контакта с раствором

Состав образца	Мольная доля Zr^{4+} и Y^{3+}	R_{Sr} , $\text{г}/(\text{см}^2 \cdot \text{сут})$	D_e , $\text{см}^2/\text{с}$	L	Глубина выщелачивания, см
$\text{Sr}_{0.7}\text{Y}_{0.1}\text{Zr}_{0.1}\text{TiO}_3$	0,1	$2,80 \cdot 10^{-7}$	$1,54 \cdot 10^{-12}$	11,81	$1,10 \cdot 10^{-5}$
$\text{Sr}_{0.4}\text{Y}_{0.2}\text{Zr}_{0.2}\text{TiO}_3$	0,2	$2,36 \cdot 10^{-6}$	$5,30 \cdot 10^{-11}$	10,28	$1,05 \cdot 10^{-4}$
$\text{Sr}_{0.1}\text{Y}_{0.3}\text{Zr}_{0.3}\text{TiO}_3$	0,3	$2,37 \cdot 10^{-6}$	$4,38 \cdot 10^{-10}$	9,36	$2,13 \cdot 10^{-4}$
Примечание: (R_{Sr})- скорость выщелачивания ионов Sr^{2+} ; (D_e)- коэффициент диффузии; (L)- показатель выщелачивания					

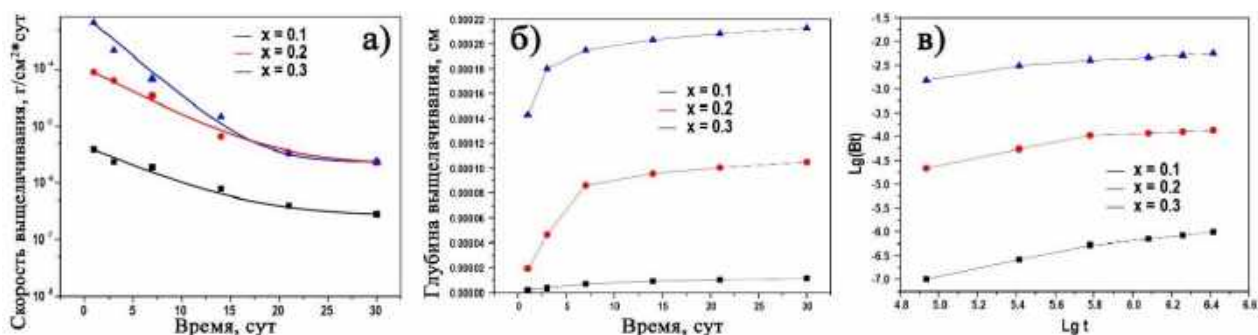


Рисунок 4.17 - Гидролитическая стойкость образцов композитной перовскит/пирохлор керамики, полученных реакционным ИПС на основе РС состава $\text{Y}_x\text{Zr}_x\text{Sr}_{1-3x}\text{TiO}_3$ (где “x” мольная доля Zr^{4+} и Y^{3+}): (а)- скорость выщелачивания Sr^{2+} из объема керамики; (б)- зависимость глубины выщелачивания от времени контакта с раствором; (в)- логарифмическая зависимость выщелоченной доли Sr^{2+} от времени выщелачивания

Величины гидролитической стойкости полученных образцов керамики на 30 сутки выдержки находятся в диапазоне 10^{-5} – 10^{-7} $\text{г}/\text{см}^2 \cdot \text{сут}$ для всех исследуемых составов (рис. 4.17а). Эти значения указывают на высокую стойкость керамики к выщелачиванию.

При анализе кинетики выщелачивания Sr^{2+} (рис. 4.17б) наблюдается изменение механизма процесса от времени. Для образца с мольной долей $\text{Zr}^{4+} = 0,1$ на начальном этапе до 3 суток тангенс угла наклона зависимости общей доли выщелачивания от логарифма времени составляет 0,8456, что свидетельствует о преобладании механизма растворения поверхностного слоя. После 3 суток тангенс угла уменьшается до 0,4354, указывая на переход к диффузионному механизму переноса стронция из объема матрицы. Высокая начальная скорость выщелачивания может быть связана с присутствием адсорбированного Sr^{2+} стронция в приповерхностном слое, который вымывается преимущественно на ранней

стадии. Наличие перегиба на кинетической кривой (рис. 4.17б) позволяет предположить, что часть Sr^{2+} не связана внутримолекулярно в объеме керамики. Для образцов с мольной долей Zr^{4+} и Y^{3+} $x = 0,2$ и $0,3$ кинетика выщелачивания схожа (рис. 4.17а), но наблюдаются изменения механизма выщелачивания Sr^{2+} на 7 сут (рис. 4.17в). Учитывая уменьшение доли фазы SrTiO_3 в этих составах по сравнению с другим образцом ($x = 0,1$), можно предположить, что это связано с образованием на поверхности труднорастворимых фаз, не содержащих Sr^{2+} , в частности, таких как пироксид $\text{Y}_2(\text{Zr}_{0.6}\text{Ti}_{0.4})\text{O}_{6.99}$.

Показатель выщелачивания (L) для всех исследуемых составов превышает 8 (табл. 4.4), что указывает на прочное связывание Sr^{2+} [400].

Расчетные значения глубины проникновения раствора в объем керамики (рис. 4.17в, табл. 4.4) свидетельствуют о высокой устойчивости керамических матриц, обусловленной их плотной структурой. Вместе с тем, для образцов с меньшим содержанием Sr^{2+} (где мольная доля Zr^{4+} и Y^{3+} $x = 0,1$ и $0,2$) наблюдается большая глубина выщелачивания, что может быть связано с присутствием растворимых стронций содержащих фаз на поверхности этих материалов.

Для образцов, содержащих Zr^{4+} и Y^{3+} , величина гидролитической стойкости стабилизируется на 15 сутки и находится в диапазоне 10^{-4} – 10^{-5} г/см²·сут для всех составов (рис. 4.18а, табл. 4.5). Тангенс угла наклона кривых зависимости общей доли выщелачивания от логарифма времени (рис. 4.18б) остается неизменным (0,5532), указывая на диффузионный механизм выщелачивания Y^{3+} . Глубина проникновения раствора (рис. 4.18в) уменьшается с ростом содержания Y^{3+} , что, вероятно, связано со стабилизацией кристаллической структуры керамики.

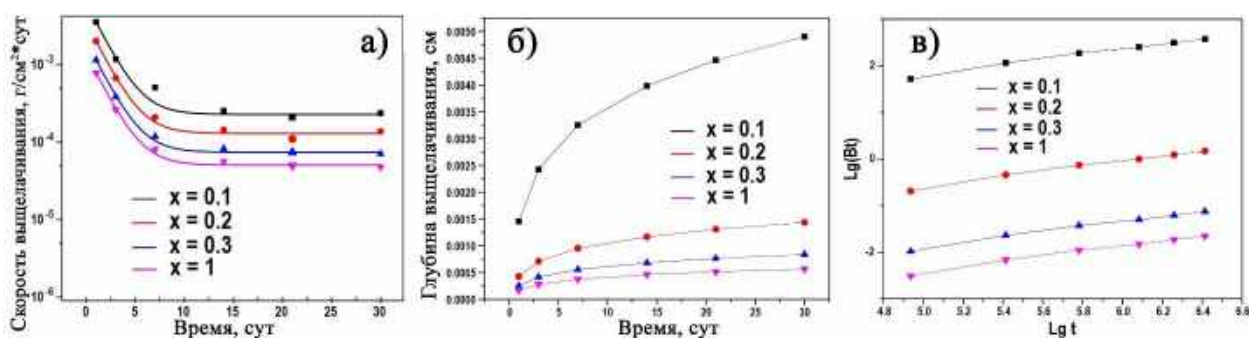


Рисунок 4.18 - Гидролитическая стойкость образцов композитной перовскит/пироксид керамики, полученных реакционным ИПС на основе РС состава $\text{Y}_x\text{Zr}_x\text{Sr}_{1-3x}\text{TiO}_3$ и $\text{Y}_2(\text{Zr}_x\text{Ti})_2\text{O}_7$ (где “x” мольная доля Zr^{4+} и Y^{3+}), зависимости: (а)- скорость выщелачивания Y^{3+} из объема керамики; (б)- зависимость глубины выщелачивания от времени контакта с раствором; (в)- логарифмическая зависимость выщелоченной доли Y^{3+} из керамики от времени выщелачивания

Таблица 4.5 - Показатели выщелачивания ионов Y^{3+} из объема композитной перовскит/пирохлор керамики на 30 сутки контакта с раствором

Состав образца	Мольная доля Zr^{4+} и Y^{3+}	R_Y , $г/(см^2 \cdot сут)$	D_e , $см^2/с$	L	Глубина выщелачивания, см
$Sr_{0.7}Y_{0.1}Zr_{0.1}TiO_3$	0,1	$1,18 \cdot 10^{-4}$	$5,12 \cdot 10^{-5}$	4,29	$4,90 \cdot 10^{-3}$
$Sr_{0.4}Y_{0.2}Zr_{0.2}TiO_3$	0,2	$6,73 \cdot 10^{-5}$	$6,92 \cdot 10^{-7}$	6,16	$1,43 \cdot 10^{-3}$
$Sr_{0.1}Y_{0.3}Zr_{0.3}TiO_3$	0,3	$3,86 \cdot 10^{-5}$	$5,00 \cdot 10^{-8}$	7,30	$8,39 \cdot 10^{-4}$
$Y_2(Zr_xTi)_{2-x}O_7$	1	$2,63 \cdot 10^{-5}$	$2,80 \cdot 10^{-8}$	7,55	$5,65 \cdot 10^{-4}$
Примечание: (R_Y)- скорость выщелачивания ионов Y^{3+} ; (D_e)- коэффициент диффузии; (L)- показатель выщелачивания					

Аналогично выщелачиванию ионов Y^{3+} , выщелачивание ионов Zr^{4+} стабилизируется на 14 сутки в диапазоне 10^{-4} – 10^{-5} г/см²·сут (рис. 4.19а, табл. 4.6). Значение тангенса угла 0,5532 (рис. 4.19б) свидетельствует о диффузионном механизме выщелачивания. Кривые логарифма выщелоченной доли ионов Zr^{4+} и глубины его выщелачивания (рис. 4.19б, в) практически аналогичны таким же кривым для ионов Y^{3+} (рис. 4.18б, в). Это указывает на нахождение Y^{3+} и Zr^{4+} в составе одной кристаллической фазы, в частности, в структуре пирохлора, что также подтверждается результатами РФА (рис. 4.8).

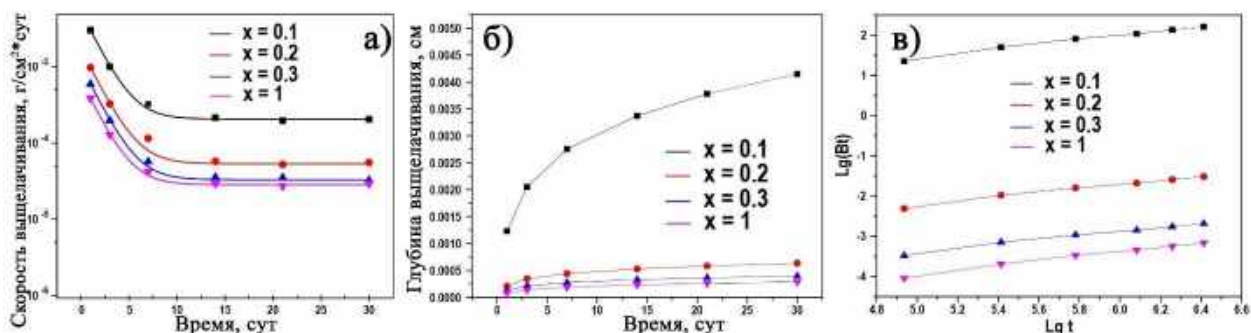


Рисунок 4.19 - Гидролитическая стойкость образцов композитной перовскит/пирохлор керамики, полученных реакционным ИПС на основе РС состава $Y_xZr_xSr_{1-3x}TiO_3$ и $Y_2(Zr_xTi)_{2-x}O_7$ (где “x” мольная доля Zr^{4+} и Y^{3+}): (а)- скорость выщелачивания Zr^{4+} из объема керамики; (б)- зависимость глубины выщелачивания Zr^{4+} от времени контакта с раствором; (в)- логарифмические зависимости выщелоченной доли Zr^{4+} из керамики от времени выщелачивания

Согласно установленному выше, разработанная керамика на основе $SrTiO_3$ обеспечивает достижение высокой гидролитической стойкости к выщелачиванию ионов Sr^{2+} , а также Y^{3+} и Zr^{4+} как моделей продуктов его распада. Скорость выщелачивания

данных ионов составляет 10^{-5} – 10^{-7} г/см²·сут, что соответствует ГОСТР 50926–96. Механизм выщелачивания характеризуется в основном диффузионным выносом ионов с поверхности, без химического разрушения структуры керамики и минимальной глубине диффузии ионов из объема к поверхности, а также при минимальном проникновении раствора в объем керамики. Величина индекса выщелачивания ионов выше 8, что свидетельствует о их прочном химическом связывании в кристаллической фазе перовскита SrTiO₃, в случае иммобилизации ключевого иона Sr²⁺, а также в фазах пироклора Y₂Ti₂O₇ и Y₂(Zr_{0.6}Ti_{0.4})O_{6.99}, образующихся в случае присутствия Y³⁺ и Zr⁴⁺.

Таблица 4.6 - Показатели выщелачивания ионов Zr⁴⁺ из объема композитной перовскит/пироклор керамики на 30 сутки контакта с раствором

Состав образца	Мольная доля Zr ⁴⁺ и Y ³⁺	R _{Zr} , г/(см ² ·сут)	D _e , см ² /с	L	Глубина выщелачивания, см
Sr _{0.7} Y _{0.1} Zr _{0.1} TiO ₃	0,1	$1,43 \cdot 10^{-4}$	$2,63 \cdot 10^{-5}$	4,58	$4,15 \cdot 10^{-3}$
Sr _{0.4} Y _{0.2} Zr _{0.2} TiO ₃	0,2	$3,69 \cdot 10^{-5}$	$2,60 \cdot 10^{-8}$	7,58	$6,34 \cdot 10^{-4}$
Sr _{0.1} Y _{0.3} Zr _{0.3} TiO ₃	0,3	$2,30 \cdot 10^{-5}$	$2,41 \cdot 10^{-9}$	8,62	$3,94 \cdot 10^{-4}$
Y ₂ (Zr _x Ti) ₂ O ₇	1	$1,95 \cdot 10^{-5}$	$1,84 \cdot 10^{-9}$	8,74	$2,86 \cdot 10^{-4}$
Примечание: (R _{Zr})- скорость выщелачивания ионов Zr ⁴⁺ ; (D _e)- коэффициент диффузии; (L)- показатель выщелачивания					

4.5 Разработка способа получения ИИИ-открытого типа с керамической активной зоной на основе SrTiO₃ по технологии реакционного искрового плазменного спекания и аддитивного производства

В исследовании разработку опытного образца изделия ИИИ-открытого типа с сердечником на основе SrTiO₃ керамики в виде активной зоны, проводили по технологии реакционного ИПС с использованием порошка РС (SrCO₃ и TiO₂), описанного выше, который помещали в объем армирующей матриц из титанового сплава (рис. 4.20а). Армирующая матрица Ti6Al4V (соотношение 90:6:4 мас.%) была предварительно изготовлена по технологии селективного лазерного плавления на приборе Concept Laser M2 setup (Германия). Процесс изготовления ИИИ проводили по следующей методики (рис. 4.20а-в): 2 г порошка РС упаковывали в объем армирующей матрицы из сплава Ti6Al4V с использованием вибрационной мельницы модели CISA RP-200-N (Испания). Заготовку размещали в объеме пресс-формы из графита марки ППГ-8, имеющей внутренний рабочий диаметр 15,5 мм. Данную пресс-форму с установленной заготовкой образца изделия размещали в камере спекания и вакуумировали (давление 10^{-5} атм), затем спекали. Нагрев проводили низковольтным импульсным электрическим током в режиме

On/Off с чередованием 12 импульсов и 2 пауз, что соответствовало длительности пакета импульсов 39,6 мс и паузы 6,6 мс. Оптимизированные режимы спекания: температура 1100 °С, скорость разогрева 300 °С/мин до температуры ~650 °С и, далее, в рабочем диапазоне пирометра, скорость разогрева понижали до 50 °С/мин. Разогреваемую заготовку выдерживали при достигнутой температуре в течение 20 мин, по завершению выдержки проводили охлаждение до комнатной температуры в течение 30 мин. Давление прессования поддерживалось постоянным при 21,5 МПа. Для минимизации тепловых потерь использовали войлоковую ткань, в которую оборачивали пресс-форму. Размеры полученного опытного образца изделия: диаметр 15 мм и высота 7 мм (рис. 4.20а).



Рисунок 4.20 - Общая схема получения опытного изделия ИИИ-открытого типа по технологии реакционного ИПС: (а)- заготовки и конечное изделие; (б)- схема ИПС процесса; (в)- разогрев пресс-формы с изделием

Выбранные температурные режимы процесса ИПС были определены на основе проведенных выше исследований, а также определены как оптимальные для протекания твердофазной реакции по уравнению 4.1, с учетом ограничения по температуре плавления Ti6Al4V сплава (не более 1100 °С).

По данным РЭМ установлено, что армирующая матрица с равномерной по размеру ячеистой структурой из плотного Ti6Al4V сплава (рис. 4.21а, а*) после заполнения РС и ИПС разогрева плотно интегрирована в объем сформированной SrTiO_3 керамики (рис. 4.21б). Форма, конфигурация и размер структуры ячеек на поверхности образца практически не изменяется несмотря на то, что весь объем претерпевает определенную деформацию и усадку (рис. 4.21б). Видно, что на границе контакта керамики с металлом дефекты отсутствуют (4.21б**, б***). Структура керамики близка к монолитной, не имеет открытой пористости и проникающих в объем дефектов (рис. 4.21б*). Это указывает на высокую эффективность спекания РС в плотный компаунд и его гомогенную интеграцию с армирующим сплавом. Наблюдаются вкрапления фазы TiO_2 (рис. 4.21б*).

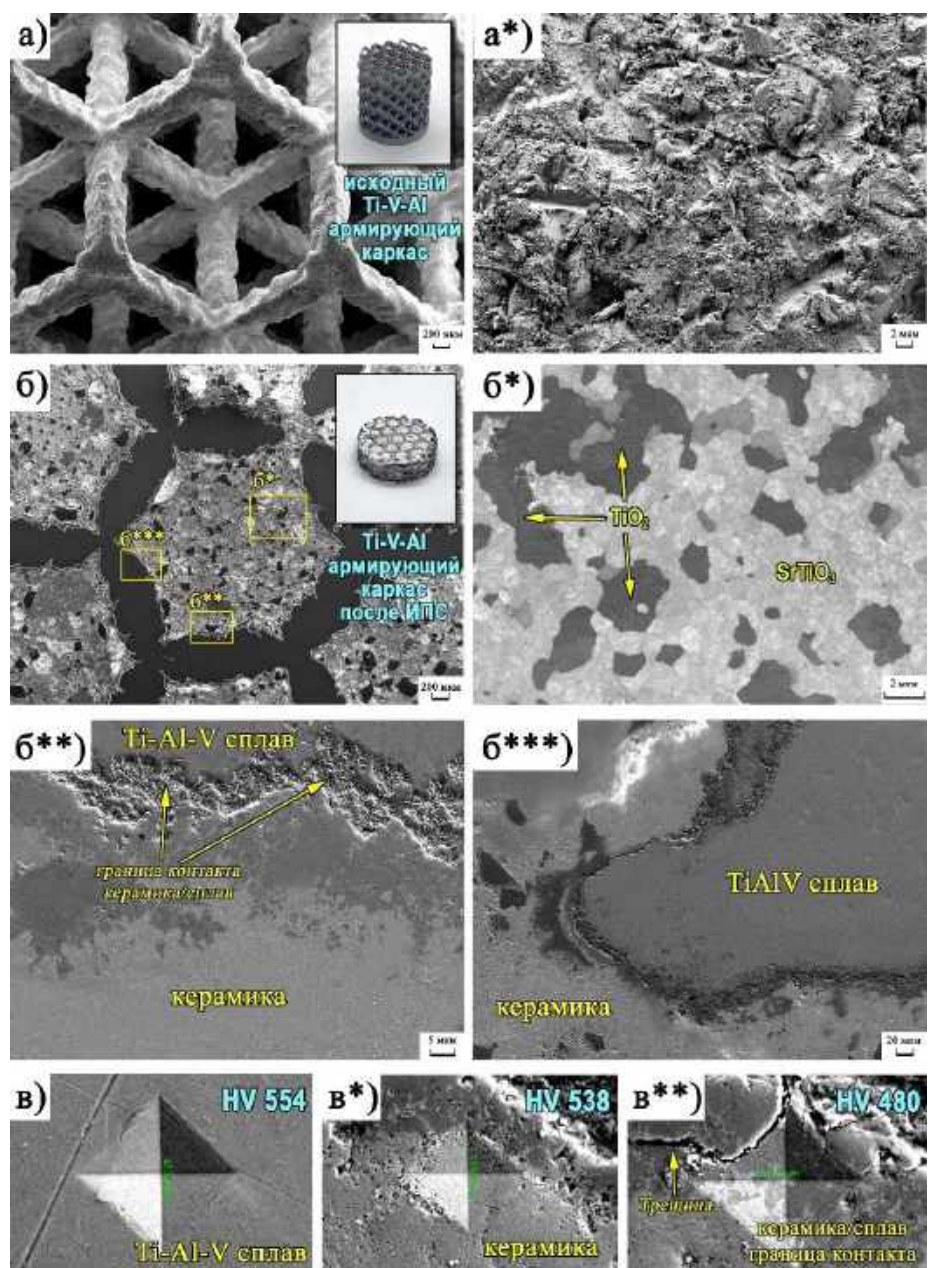


Рисунок 4.21 - РЭМ изображения поверхности образцов: (а, а*)- армирующая матрица Ti6Al4V сплава; (б, б*)- опытное изделие ИИИ-открытого типа; (в)- изображения отпечатков индентора на поверхности образца

Результаты определения микротвердости по Виккерсу достигают относительно высоких значений, а также подтверждается высокая трещиностойкость сплава (554 HV) и керамики (538 HV). Однако данная величина в области контакта между керамикой и сплавом ниже, что приводит к образованию трещины, но остается в высоких пределах (480 HV) (рис. 4.21в).

На основании данных ЭДС (рис. 4.22а) установлено, что диффузия стронция, являющегося основным иммобилизованным компонентом, за пределы керамического материала не происходит. Процесс диффузии в армирующий сплав зафиксирован в

незначительных количествах и ограничивается исключительно приграничным контактным слоем. При этом диффузия компонентов металлического сплава в объем керамического материала не обнаружена. В области промежуточного слоя, расположенного на границе контакта между керамикой и сплавом, зафиксировано присутствие алюминия (рис. 4.22a*). Это обусловлено невысокой температурой плавления данного металла и его частичным расплавлением. Также наблюдаются следовые количества V и Ti в приграничном контактном слое с керамикой, что связано с механическим переносом данных металлов при полировки поверхности образца перед анализом.

Сформированный промежуточный слой имеет отличие по морфологии от керамики и сплава, но без видимых проникающих дефектов и пор. Морфологическое изменение вызвано, вероятно, некоторым локальным перегревом в области контакта керамики и сплава. Локальный перегрев обусловлен разницей в электропроводности разнородных материалов, на границе которых возникает большое количество тепла за счет электрического сопротивления, возникающего при протекании импульсного тока в условиях ИПС.



Рисунок 4.22 - РЭМ изображения (а, а*) и ЭДС анализ (б) с поверхности опытного образца изделия ИИИ-открытого типа

По данным РФА установлено, что состав керамики в конструкции ИИИ соответствует кристаллической фазе SrTiO_3 с некоторым содержанием примесной фазы TiO_2 и незначительной части SrCO_3 (рис. 4.23а). Высокая эффективность химического связывания ионов Sr^{2+} в составе керамики подтверждается исследованиями гидролитической стойкости образца изделия. Скорость выщелачивания ионов Sr^{2+} при длительном контакте с водой низкая и составляет 10^{-5} – 10^{-6} г/см²·сут (рис. 4.23б). Показатель соответствует требованиям ГОСТ Р 50926–96 для отвержденных ВАО.

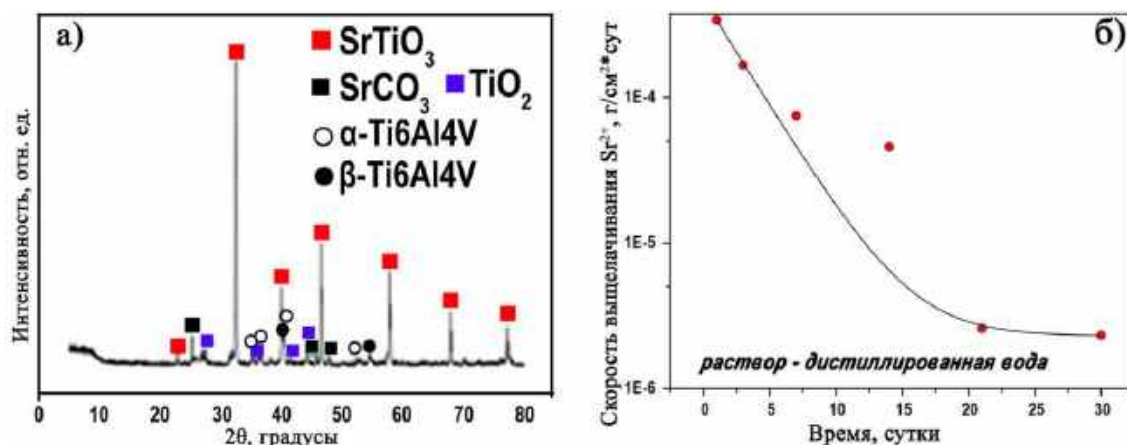


Рисунок 4.23 - Дифрактограмма (а) и скорость выщелачивания ионов Sr^{2+} (б) из объема образца керамики в составе тестового образца изделия ИИИ-открытого типа

Важным этапом исследования является сравнительная оценка показателей качества, которые предъявляются для отвержденных РАО согласно нормативным требованиям, с характеристиками разработанных образцов керамики и опытным образцом керамического сердечника ИИИ на основе титаната стронция структуры перовскита, полученных методом ИПС. Результат такого анализа позволил не только установить полное соответствие разработанных материалов нормативным требованиям, но и указал на преимущества их характеристик, которые могут быть рассмотрены как новые решения в области иммобилизации РН (прил. А, табл. А3).

4.6 Заключение к главе 4

1. Установлено, что образование перовскитоподобной кристаллической фазы SrTiO_3 (природный аналог CaTiO_3) при твердофазном взаимодействии компонентов реакционной смеси (SrCO_3 и TiO_2) инициируется при температуре 850°C с образованием промежуточной фазы Sr_2TiO_4 при 900°C , но интенсивное протекание данного реакционного процесса в условиях ИПС происходит при более высоких температурах ($\geq 900^\circ\text{C}$). Показано, что в присутствии допантов Y^{3+} и Zr^{4+} в составе реакционной смеси (как моделей продуктов распада $^{90}\text{Sr} \rightarrow ^{90}\text{Y} \rightarrow ^{90}\text{Zr}$), наряду с основной перовскитоподобной фазой SrTiO_3 , образуются фазы структуры пирохлора $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ и $\text{Y}_2(\text{Zr}_{0.6}\text{Ti}_{0.4})_2\text{O}_{6.99}$ (природный аналог $(\text{NaCa})_2\text{Nb}_2\text{O}_7$)), при этом наличие Zr^{4+} требует более высокой температуры ($\sim 1300^\circ\text{C}$) процесса ИПС для данного фазообразования.

2. Впервые изучена кинетика консолидации реакционной смеси (SrCO_3 и TiO_2), в том числе допированной Y_2O_3 и ZrO_2 , в диапазоне температур до 1300°C в условиях ИПС, и согласно дилатометрическим зависимостям показано, что реакционное спекание имеет

несколько стадий усадки порошка: начальная стадия сопровождается перегруппировкой и упаковкой частиц под механическим воздействием при прессовании; основная стадия включает деструкцию SrCO_3 и образование основной фазы SrTiO_3 , с учетом промежуточных продуктов, а фаза $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, в случае наличия допанта, образуется при нагреве $\geq 850^\circ\text{C}$, с последующим спеканием материала; (3) завершающая стадия спекания, соответствует активизации диффузии, пластической деформации и вязкого течения в твердом теле при нагреве образца $\geq 1270^\circ\text{C}$, в том числе с образованием фазы $\text{Y}_2(\text{Zr}_{0.6}\text{Ti}_{0.4})_2\text{O}_{6.99}$ структуры пирохлора.

3. Выявлено, что наряду с реакционным спеканием и активным фазообразованием при повышении температуры ИПС в диапазоне $900\text{--}1300^\circ\text{C}$, также происходит изменение структуры в получаемой SrTiO_3 керамики, включающие образование пор, дефектов, рост зерна и его агломерация. При этом установлено, что формирование бездефектной монолитной структуры керамики, как наиболее соответствующей нормативным требованиям данных материалов-иммобилизаторов РН, происходит при достижении температуры 1300°C . Показано, что наличие допантов Y_2O_3 и ZrO_2 активизирует процесс агломерации частиц смеси при реакционном спекании.

4. Определено, что температурный диапазон реакционного спекания, находящийся в пределах $900\text{--}1300^\circ\text{C}$, оказывает значительное влияние на физико-механические характеристики керамики на основе SrTiO_3 . Выявлено, что с увеличением температуры наблюдается рост удельной плотности материала (от $3,76$ до $4,49\text{ г/см}^3$), повышение прочности при сжатии (в пределах $104\text{--}279\text{ МПа}$), а также увеличение микротвердости по Виккерсу (от 100 до 450 НВ). Установлено, что повышение концентрации допантов Y_2O_3 и ZrO_2 в составе перовскитовой керамики незначительно снижает общую плотность керамики в присутствии стронция, в виду формирования дополнительных фаз пирохлора, но повышается микротвердость керамики ($\geq 680\text{ НВ}$).

5. Доказана высокая гидролитическая стойкость монофазной SrTiO_3 керамики структуры перовскита, у которой скорость выщелачивания ионов Sr^{2+} лежит в диапазоне $10^{-5}\text{--}10^{-6}\text{ г/см}^2\cdot\text{сут}$, а для композитной $\text{SrTiO}_3/\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7/\text{Y}_2(\text{Zr}_{0.6}\text{Ti}_{0.4})_2\text{O}_{6.99}$ перовскит/пирохлор керамики данная величина составляет $10^{-6}\text{--}10^{-7}\text{ г/см}^2\cdot\text{сут}$, что в обоих случаях соответствует ГОСТ Р 50926-96 для отвержденных ВАО. При этом также достигаются низкие скорости выщелачивания ионов Y^{3+} и Zr^{4+} , как модельных продуктов радиоактивного распада ^{90}Sr , не более $10^{-5}\text{ г/см}^2\cdot\text{сут}$. Установлено, что механизм выщелачивания носит в основном диффузионный характер выноса данных ионов с поверхности керамики без химического разрушения ее структуры при минимальной

глубине диффузии ионов из объема к поверхности и минимальном проникновении раствора в объем керамики. Согласно экспериментально установленному индексу выщелачивания (более 8) достигается прочная иммобилизация ионов в керамике. Это обусловлено химическим связыванием Sr^{2+} в кристаллической фазе перовскита SrTiO_3 (изоморфное замещение Ca^{2+} в структуре CaTiO_3), а Y^{3+} и Zr^{4+} в фазах пироклора $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ и $\text{Y}_2(\text{Zr}_{0.6}\text{Ti}_{0.4})\text{O}_{6.99}$ (изоморфное замещение замещения Ca^{2+} , Na^+ и Nb^{3+} в структуре $(\text{NaCa})_2\text{Nb}_2\text{O}_7$), образующихся в условиях реакционного ИПС.

6. Разработан новый способ получения опытного образца изделия ИИИ-открытого типа в составе с керамическим сердечником на основе SrTiO_3 керамики в виде активной зоны, армированной каркасом из Ti6Al4V сплава, с применением реакционного ИПС. Показано, что реакционное спекание смеси (SrCO_3 и TiO_2) с образованием монофазной SrTiO_3 керамики достигается при 1100°C с выдержкой в течение 20 мин, в объеме которой интегрирован армирующий каркас Ti6Al4V сплава, предварительно полученный селективным лазерным спеканием. Высокое качество изделия обусловлено целостной конструкцией, в отсутствии дефектов и пористости, как в объеме, так и на границе контакта керамики и сплава, а также гидролитической стойкостью к выщелачиванию ионов Sr^{2+} в пределах 10^{-5} – 10^{-6} г/см²·сут, что соответствует ГОСТ Р 50926–96 для отвержденных ВАО.

Результаты исследования новые и доказывают перспективу технологии ИПС для высокотехнологичного и безопасного производства твердотельных матриц для иммобилизации РН и радиоизотопной продукции в виде ИИИ-открытого типа с керамическими активными зонами высокого эксплуатационного качества.

ГЛАВА 5. КАРБИДОКРЕМНИЕВАЯ КЕРАМИКА И ФУНКЦИОНАЛЬНО-ГРАДИЕНТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ С НЕРАЗЪЕМНЫМ СОЕДИНЕНИЕМ НА ЕЕ ОСНОВЕ ДЛЯ ИЗДЕЛИЙ ГАЗОТУРБИННОГО ДВИГАТЕЛЯ

5.1 Обоснование выбора объекта исследования и подходов к решению научной проблемы

Повышенный интерес к SiC-керамике в сфере авиадвигателестроения обусловлен ее исключительной термостойкостью, которая открывает широкие возможности для применения в высокотемпературных зонах двигателей [401]. Благодаря этому можно увеличить рабочую температуру газов и, как следствие, повысить эффективность двигателей. Отсутствие необходимости в принудительном охлаждении и сохранение аэродинамических качеств самолета являются дополнительными преимуществами SiC-керамики. Благодаря своей низкой плотности композиты на основе SiC облегчают конструкцию двигателей, что ведет к улучшению их удельных характеристик. Высокая прочность и износостойкость SiC позволяют им выдерживать экстремальные нагрузки, характерные для работы авиадвигателей. Невосприимчивость SiC к топливу и рабочим средам исключает химические реакции и минимизирует риски коррозии и эрозии. В результате, применение SiC-керамики открывает путь к созданию авиадвигателей с повышенной мощностью, экономичностью и надежностью [401, 402]. Несмотря на свои выдающиеся свойства, SiC-керамика в некоторых ситуациях демонстрирует хрупкость, особенно при быстрых перепадах температур, что может затруднить создание на ее основе новых изделий. Именно поэтому усиление прочности и ударной вязкости SiC-керамики, а также повышение ее теплопроводности и термоустойчивости, являются ключевыми направлениями для современных научных исследований и практических разработок [403–405].

Перспективную альтернативу представляют композитные керамические материалы (ККМ) или керамические матричные материалы (КМК) основой которых является матрица SiC-керамики. Стратегия заключается в добавлении в матрицу SiC второй фазы (армирующей), которая может быть представлена частицами металлов, керамики, нитевидными кристаллами (вискерами) или волокнами [406–408]. Такой подход позволяет существенно повысить прочностные характеристики материала, в частности, за счет высокой прочности на разрыв, большому модулю упругости и превосходной термостойкости SiC волокон и вискероов [409, 410]. Композитные материалы с непрерывными SiC волокнами, созданные для повышения прочности к трещинам, обладают уникальной особенностью: разрушение SiC матрицы происходит при меньших

деформациях, чем разрушение самих волокон [409]. Такая особенность обуславливает распределение микротрещин в SiC матрице и перекрытие волокон, что в свою очередь приводит к перераспределению нагрузок в зонах концентрации деформаций, увеличивая прочность и долговечность материала. При таком подходе механическая нагрузка, оказываемая на SiC матрицу, передается к армирующему компоненту, что ведет к повышению прочности на изгиб и стойкости к разрушению [409, 411]. Кроме того, использование дисперсных добавок способствует улучшению теплофизических свойств композитов. Поэтому, ученые активно разрабатывают технологии производства керамических композитов, при которых достигается равномерное распределение армирующих компонентов в объеме SiC-керамики.

Наряду с вышеуказанным, еще одной важной актуальной научной и прикладной задачей интеграции компонентов SiC в авиадвигатели является поиск технологических решений соединения SiC-керамики и ККМ на ее основе с металлами и жаропрочными сплавами [412]. Это необходимо для изготовления изделий сложнопрофильных конструкций в авиадвигателестроении, в частности, производство сопловой керамической лопатки путем соединения пера и верхней/нижней ползок (рис. 5.1) [413].

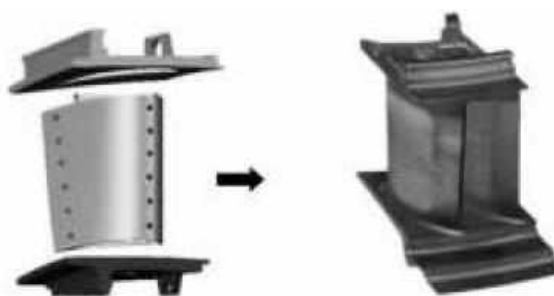


Рисунок 5.1 – Пример сопловой керамической лопатки, представляющей конструкцию из лопасти (пера) соединенной с верхней и(или) нижней полками [413]

Получение целостной металл-керамической конструкции с механически прочным неразъемным соединением между керамикой и сплавом представляет собой сложную технологическую задачу, обусловленную особенностями физико-химических свойств двух разнородных материалов, а также процессами, происходящими на границе их контактируемых поверхностей. К числу ключевых трудностей относятся [414]: различие в химических связях в материалах, что усложняет диффузию атомов; образование промежуточных соединений, повышающих хрупкость поверхностных слоев; неспособность металла к смачиванию керамики, что исключает использование припоев; а также различия в температурном коэффициенте линейного расширения, теплопроводности и сопротивлении тепловому напряжению, что может привести к внутренним разрушающим

напряжениям. Все это представляет актуальную проблему комплексного характера, требующей разработки эффективных научных решений. Кроме этого, очевидную сложность представляет изготовление изделий нестандартных (сложных) форм, их вторичная обработка, а также значительная стоимость их серийного выпуска [415].

Исследователи активно разрабатывают технологии для получения высокочистого сырья и керамики из SiC, с особым акцентом на создание композитных материалов с равномерным распределением армирующей фазы в объеме SiC матрицы. Данные разработки, в первую очередь, ориентированы на авиа- и ракетную промышленность [416], где важна не только высокая прочность, но и надежная связь между волокнами и матрицей SiC без существенного разрушения волокон [417]. Для формирования качественного соединения между керамикой и сплавами применяют добавки, состоящие из порошков металлов, сеток, фольг, прослоек из высокоэнтропийных сплавов [414, 418, 419]. Эти материалы пластичны, способны частично расплавляться в зоне соприкосновения, а также обладают высокой упругостью и сходными с керамикой температурными коэффициентами линейного расширения. Благодаря этим свойствам данные материалы выступают как связующие компоненты, создавая прочные промежуточные соединения, или как демпферы, снижающие напряжения на границе соединения. С целью минимизации температурного градиента в объеме соединяемых материалов и, как следствие, для снижения риска теплового стресса в процессе нагрева, исследователи уделяют особое внимание разработке современных методов термообработки. Важным критерием является простота процесса, ограниченное число операций (стадий), энергоэффективность, а также получение изделий заданного качества при экономической обоснованности.

Примером такой перспективной технологии является искровое плазменное спекание. В частности, активно изучается ее потенциал в получении SiC-керамики и композитных материалов на ее основе, сочетающих керамику с тугоплавкими металлами, как показали в своих работах ученые из ИОНХ им. Курнакова РАН, возглавляемые д.х.н. Е.П. Симоненко [189, 190, 420], а также ученые НИЦ “Курчатовский институт”-ВИАМ [38, 421]. Исследователи указывают на большой потенциал ИПС, обусловленный механизмом процесса разогрева спекаемых материалов, за счет низковольтного импульсного тока в вакууме при одноосном прессовании. В таких условиях при формировании композитов SiC/SiC, SiC/C, SiC/SiO₂/SiC по технологии ИПС [413, 422–424] на границе контактного соединения происходит интенсивный локальный нагрев и атомная диффузия, вызванные возникновением электрического сопротивления, при этом повышение температуры всего образца не происходит.

Наряду с этим следует констатировать, что исследования по использованию технологии ИПС для создания композитов на основе SiC-керамики на данный момент ограниченно освещены в литературе. В частности, недостаточно работ, посвященных применению ИПС для получения композитов соединенного типа на основе SiC-керамики с различными типами сталей и жаропрочными авиационными сплавами, широко востребованных в отрасли. В открытой литературе нет ни одной работы, содержащей описание физико-химических закономерностей и механизмов процессов формирования неразъемных соединений между SiC-керамикой, включая ее композиты, и высоколегированными сталями и жаропрочными сплавами с применением технологии ИПС. Исключение составляют работы нашего коллектива [425, 426], результаты которых представлены в данном диссертационном исследовании. В этой связи исследования в данной области являются высоко актуальными, представляют очевидную научную и практическую значимость. Перечень научных задач данной главы диссертации включает:

- исследование влияния режимов ИПС (температуры, скорости разогрева, времени выдержки и давления прессования) на кинетику консолидации порошка SiC, в том числе в составе с армирующей добавкой SiCw вискером, а также на фазовый состав, структуру, физико-механические характеристики и теплофизические свойства формируемой SiC-керамики и ее армированной формы, предназначенных для получения ФГМ с неразъемным соединением;
- установление физико-химических закономерностей формирования образцов ФГМ с неразъемным соединением в условиях ИПС на основе полученной в работе SiC-керамики, ее армированной SiCw вискерами формы и промышленной SiC-керамики “Композит-1600”, соединенных с высоколегированной сталью X18H15 или жаропрочным сплавом ЖС6У-ВИ, с учетом выбора металлических связующих и демпферных компонентов;
- определение механической прочности образцов ФГМ с неразъемным соединением на основе SiC-керамики, ее армированной SiCw вискерами формы, и жаропрочного сплава ЖС6У-ВИ, включая разработку оснастки для испытаний;
- разработка способа изготовления ФГМ с неразъемным соединением на основе SiC-керамики и высоколегированной стали X18H15 с профилем лопатки турбины в виде образца-демонстратора изделия для ГТД, с применением ИПС, включая исследование механизма формирования данного соединения, с учетом изучения межфазных взаимодействий в процессе атомной диффузии на границах контактов различных слоев.

Результаты исследования новые и ранее никем не установленные, представляют перспективу для научно-технического обоснования промышленного интегрирования

технологии изготовления высокотемпературной композитной керамики и изделий на ее основе для задач авиадвигателестроения.

5.2 Исследование кинетики консолидации и формирования физико-химических, механических характеристик и теплофизических свойств карбидокремниевой керамики в условия искрового плазменного спекания

5.2.1 Влияние режимов искрового плазменного спекания на формирование SiC-керамики

В работе исследован процесс получения керамики на основе SiC по технологии ИПС. Консолидацию исходных порошковых смесей проводили согласно методике, описанной в п. 2.6, варьируя следующие режимы процесса:

- температура спекания 1600, 1700, 1800, 1900 и 2000 °C (*скорость нагрева 100 °C/мин, время выдержки при достижении температуры спекания 5 мин, давление прессования 50 МПа*);
- давление прессования 20, 30, 50, 70 и 100 МПа (*температура спекания 1900 °C, скорость нагрева 100 °C/мин, время выдержки при достижении температуры спекания 5 мин*);
- скорость нагрева 25, 50, 100 и 200 °C/мин (*температура спекания 1900 °C, время выдержки при достижении температуры 5 мин, давление прессования 50 МПа*);
- время выдержки при достижении температуры 1, 5, 8, 15 и 30 мин (*температура спекания 1900 °C, скорость нагрева 100 °C/мин и давление прессования 50 Па*).

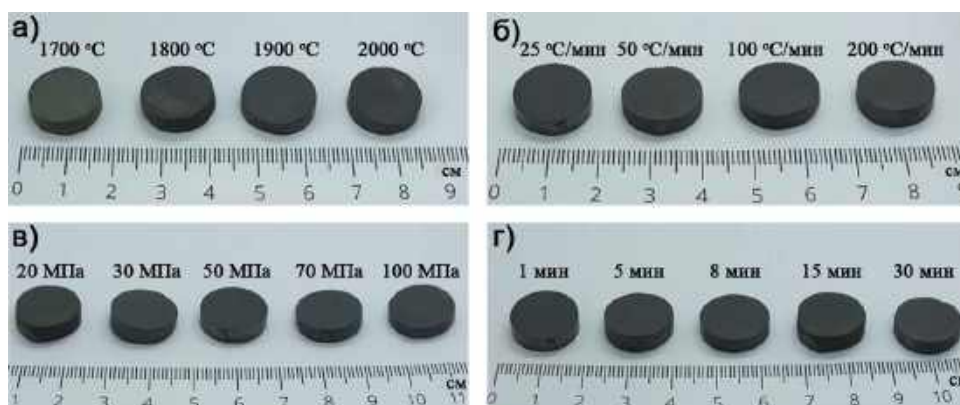


Рисунок 5.2 - Образцы SiC-керамики, полученные при различных режимах ИПС

Анализ гранулометрического состава порошка SiC, применяемого для спекания керамики, определил две фракции частиц (рис. 5.3а): основная фракция представлена

частицами около 3 мкм и составляет ~75 об.% от общего объема порошка; вторая фракция - 0,3 мкм, объемом около 25 об.%.

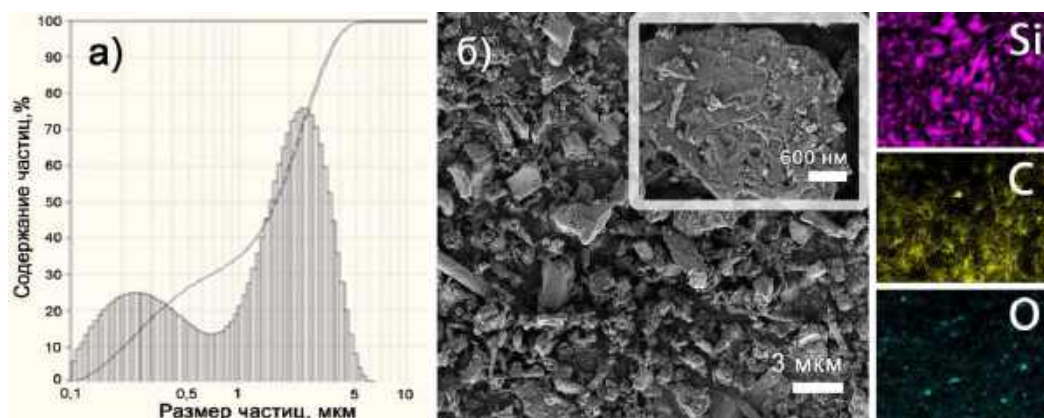


Рисунок 5.3 – Характеристики исходного порошка SiC: (а)- гранулометрический состав; (б)- РЭМ изображения и ЭДС анализ

Микроскопические снимки (рис. 5.3б) подтверждают соответствие между размером частиц и данными, представленными на гистограмме распределения. Максимальный размер крупных частиц лежит в диапазоне до 5 мкм, а более мелкие частицы <1 мкм, также присутствуют в составе исходного порошка. Частицы большого размера, как показано на вставке к рис. 5.3б, представляют собой агломераты монолитной структуры. Анализ с помощью ЭДС выявил лишь следовые количества кислорода на поверхности частиц, что свидетельствует о незначительном окисленном состоянии поверхности частиц порошка – его качество соответствует достаточно высокой чистоте карбида кремния.

Согласно исследованию РФА (рис. 5.4а, крив. 1), преобладающей фазой в исходном порошке является SiC кубической пространственной конфигурации. В составе порошка также обнаружена небольшая примесь SiC с ромбоэдрической структурой, что может быть следствием особенностей его технологического синтеза, так как при его нагреве до 1700 °С кристаллическая структура может частично претерпевать переход из кубической в ромбоэдрическую [427].

В исследовании, для установления оптимальных технологических параметров ИПС, изучено влияние температуры спекания, давления прессования, скорости разогрева и времени выдержки на состав, структуру и механические характеристики изготавливаемой SiC-керамики.

Анализ динамики консолидации, согласно дилатометрическим кривым (рис. 5.4б), показал, что процесс спекания SiC характеризуется одной основной стадией при температуре >1600 °С. Наибольшая скорость уплотнения SiC порошка наблюдается при 1900 и 2000 °С. Также, на кривой скорости усадки образца, спекаемого при 2000 °С,

имеется дополнительный максимум. Наблюдаемый на дилатометрических кривых дополнительный эффект усадки при 2000 °С, может быть вызван не только повышением плотности спекаемого материала, но и также факторами, связанными с изменением свойств графитовой оснастки, включая ее потенциальное разрушение при высоких температурах, о чем свидетельствуют данные из работы [428].

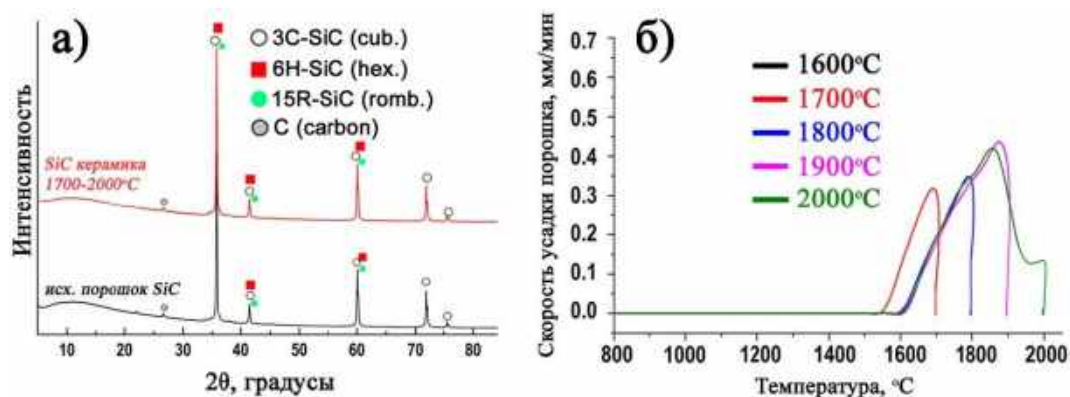


Рисунок 5.4 – Характеристики исходного порошка SiC и образцов керамики на его основе, полученных при различных температурах ИПС: (а)- дифрактограммы; (б)- кривые зависимости скорости усадки порошка от температуры

Исследования РФА (рис. 5.4а, кривая 2) показали, что фазовый состав керамики остается неизменным на протяжении процесса консолидации исходного порошка - преобладает фаза SiC с кубической сингонией и отмечена фаза гексагональной сингонии. В составе керамики также обнаружены слабые по интенсивности пики, относящиеся к ромбоэдрической решетке SiC, который ранее был идентифицирован в исходном SiC (рис. 5.4а, крив. 1). Процесс образования данной фазы, как уже было указано ранее, обусловлен трансформацией структур кубическая→ромбоэдрическая при нагревании до 1700 °С [427]. В ходе наблюдений был выявлен рефлекс в области угла 26-27°, что указывает на возможное присутствие примесей, таких как SiO₂ или C, имеющих идентичные межплоскостные расстояния при данных углах отражения излучения. Вероятность наличия C выше, поскольку он может проникать в приповерхностный слой спекаемых образцов в небольших количествах с поверхности графитовой пресс-формы, что является частым явлением при ИПС [429–432].

Микроскопическое исследование показало, что при температурах <1800 °С процесс ИПС не приводит к спеканию SiC порошка. В образце, сформированном при 1700 °С, сохраняется структура исходного порошка в прессованном виде, без образования контактов спекания между его частицами (рис 5.5а). Нагрев до 1800 °С и выше приводит к спеканию частиц, формируя крупные агломераты, в виде монолитных областей. Общая площадь этих областей увеличивается с повышением температуры до 2000 °С (рис. 5.5б-г). Анализ

микроструктуры образца, полученного при 2000 °С с помощью РЭМ (рис. 5.5г), выявил наличие пористости в межзеренном пространстве, что также указывает на неполное спекание исходного порошка. Также отмечен рост частиц SiC при увеличении температуры до 2000 °С, как видно из представленных снимках на рисунке 5.5а-г.

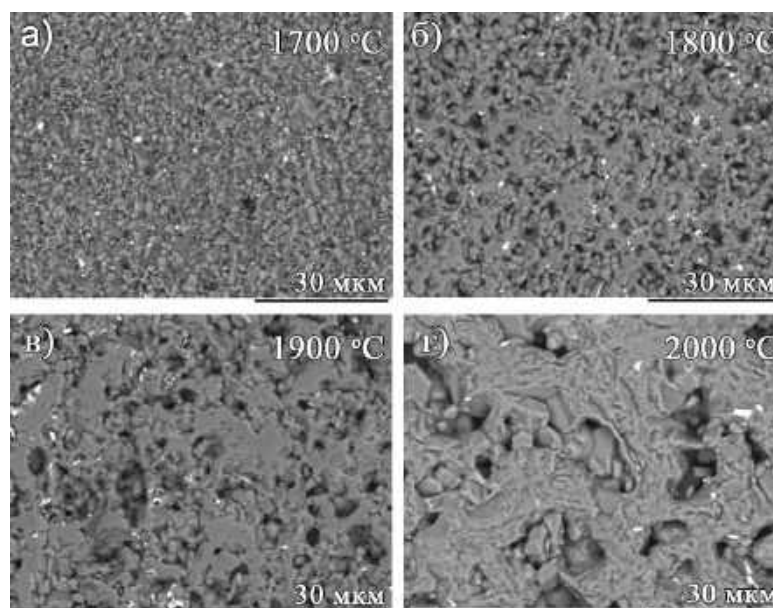


Рисунок 5.5 - РЭМ изображения поверхности образцов SiC-керамики, полученных при различных температурах ИПС (*скорость разогрева 100 °С/мин, давление прессования 50 МПа, время выдержки температуры 5 мин*)

Исследование показало, что повышение температуры ИПС приводит к росту относительной плотности образцов SiC-керамики (рис. 5.6а). При температуре 2000 °С плотность достигает 82,1 %, что лишь немного превышает показатель 81,9 % при 1900 °С. Полученные значения плотности относительно высокие, однако отличаются от теоретической плотности для SiC, что объясняется наличием пор, подтвержденных данными микроскопии выше (рис. 5.5).

Определено, что микротвердость SiC-керамики повышается при увеличении температуры консолидации исходного порошка, как это видно из рисунка 5.6б. Этот эффект подобен увеличению плотности (рис. 5.6а) и обусловлен активацией процесса спекания частиц, что подтверждается данными, полученными с помощью РЭМ (рис. 5.5). При этом в керамике отмечается тенденция к снижению однородности микроструктуры, что проявляется в большей дисперсии показателей микротвердости по площади образцов. На это указывает анализ 30 точек в различных локальных областях на поверхности каждого образца SiC-керамики (рис. 5.6а). Выявлено, что при повышении температуры ИПС количество значений микротвердости, выпадающих за пределы интерквартильного диапазона на диаграмме размаха, увеличивается.

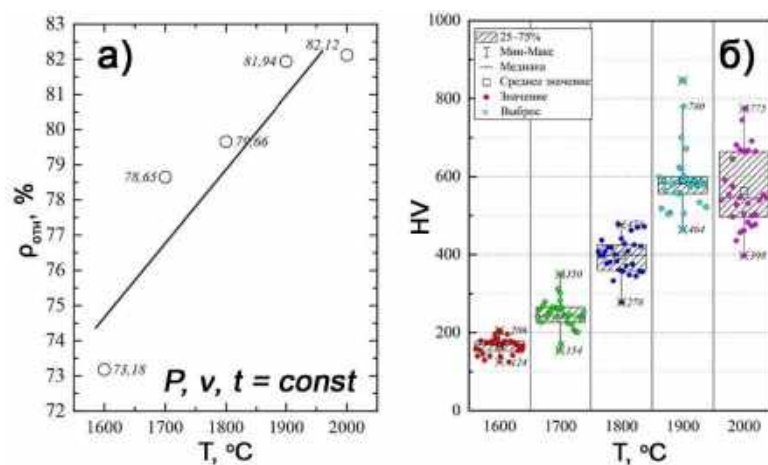


Рисунок 5.6 - Зависимости относительной плотности (а) и дисперсия микротвердости по Виккерсу (б) для образцов SiC-керамики, полученных при различных температурах ИПС (скорость разогрева 100 °С/мин, давление прессования 50 МПа, время выдержки 5 мин)

Анализ результатов показал, что для получения плотной керамики из коммерческого порошка карбида кремния (размер частиц до 5 мкм) с наилучшими характеристиками, разработанными с применением технологии ИПС, оптимальной температурой спекания из исследуемого диапазона является 1900 °С. При данном режиме наблюдается максимальная усадка порошка, что приводит к образованию керамики с плотностью, составляющей приблизительно 82 %, и микротвердостью, равной 600 HV. Такие характеристики материала сравнимы с параметрами образца, полученного при температуре 2000 °С.

Изучение кривых усадки SiC порошка, полученных при разных скоростях нагрева, показал, что повышение температуры нагрева от 25 до 200 °С/мин в температурном интервале выше 1600–1900 °С приводит к увеличению скорости основной стадии усадки. Напротив, при медленных режимах (25 и 50 °С/мин) наблюдается незначительная усадка SiC порошка, что свидетельствует о недостаточности данных режимов для достижения полного спекания керамики.

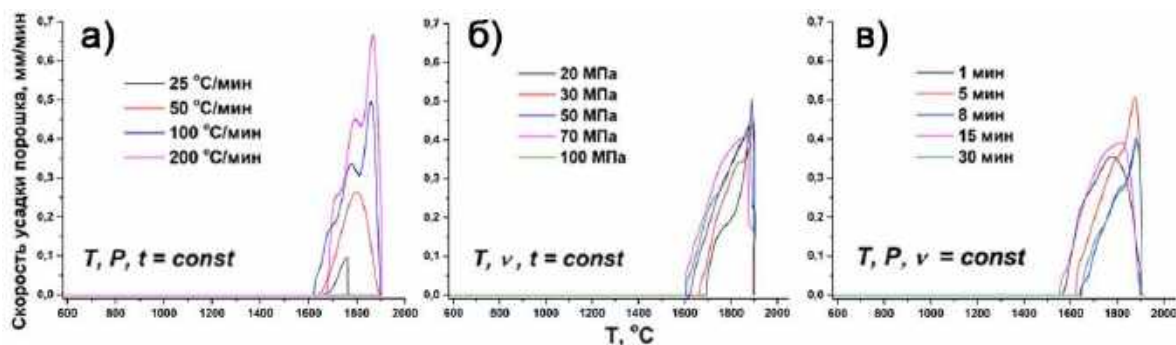


Рисунок 5.7 – Кривые скорости усадки SiC порошка при различных режимах ИПС, зависимости от: (а)- скорости разогрева; (б)- давления прессования; (в)- времени выдержки при достижении температуры спекания (1900 °С)

Исследования показали, что более быстрый разогрев повышает относительную плотность SiC-керамики, достигая 84,8 % (рис. 5.8а). В этой связи для получения SiC-керамики при температуре 1900 °С рекомендуемая скорость нагрева составляет 100 °С/мин.

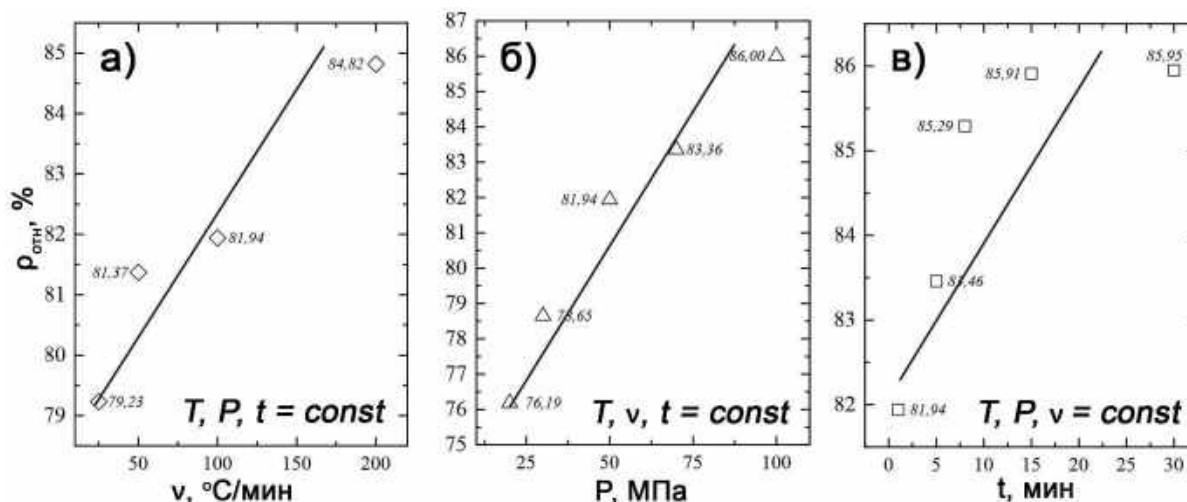


Рисунок 5.8 - Зависимости относительной плотности образцов SiC-керамики от режимов ИПС: (а)- от скорости разогрева; (б)- от давления прессования; (в)- от времени выдержки

На основе экспериментально выбранного температурного режима ИПС (1900 °С), оптимального для исследуемого диапазона 1600–2000 °С, и скорости нагрева (100 °С/мин), было изучено влияние давления прессования на спекание SiC порошка в диапазоне от 20 до 100 МПа (диапазон нагрузки, приемлемый для оборудования и прочности используемых графитовых пресс-форм). Анализ дилатометрических данных, иллюстрирующих зависимость скорости усадки от температуры для консолидируемого SiC при различном давлении прессования, выявил одностадийный характер процесса усадки порошка (рис. 5.7б). Исследование показало, что температурный диапазон 1600–1900 °С является ключевым для спекания, и в этом интервале скорость усадки не зависит от величины давления прессования в исследуемом диапазоне нагрузки. Давление прессования в диапазоне 20–100 МПа приводит к увеличению относительной плотности SiC-керамики до 86 % (рис. 5.8б). Исходя из этих данных, для оптимизации процесса получения SiC-керамики была выбрана величина давления прессования 50 МПа, которое представляет собой среднее значение в исследованном интервале нагрузки. Такой выбор оптимален с точки зрения увеличения срока эксплуатации пресс-оснастки и сокращения времени снятия нагрузки при охлаждении образца после завершения процесса ИПС.

Анализ дилатометрических данных (рис. 5.7в) показал, что изменение времени выдержки в интервале 1–30 мин при достигаемой температуре ИПС не приводит к существенным изменениям в усадке порошка и, как следствие, не сказывается на степени

его спекания. Небольшие различия в кривых скоростей усадки обусловлены разной массой исходных навесок спекаемого порошка, что не оказывает существенного влияния на общую динамику спекания образцов. Плотность для всех керамических образцов имеет незначительные отличия - максимальное значение составляет 85,95 % (рис. 5.86в). При этом фазовый состав образцов при варьировании времени выдержки в процессе спекания остается неизменным и идентичен для всех исследованных примеров (рис. 5.4а).

По результатам исследования показано, что для получения плотной керамики из коммерческого порошка SiC (дисперсность до 5 мкм) по технологии ИПС необходимо соблюдение следующих минимальных параметров консолидации: нагрев не менее 1900 °С и выше, разогрев со скоростью от 100 °С/мин, давление прессования ≥ 50 МПа и выдержка при достигаемой максимальной температуре не менее 5–10 мин. В результате применения этих режимов наблюдается значительная усадка порошка, что приводит к формированию SiC-керамики с относительной плотностью не менее 82 % и микротвердостью, которая находится в диапазоне 600 HV. Для достижения наилучших результатов необходима температура разогрева в 2100 °С. Очевидно, что повышение температуры ИПС до 2100 °С способно улучшить характеристики получаемой SiC-керамики. Данные исследования проведены и представлены далее в настоящей работе на примере получения SiC-керамики армированного типа.

5.2.2 Влияние армирующей добавки на формирование SiC-керамики, получаемой при различных режимах ИПС

Получение SiC/SiCw-керамики по типу ККМ с различным содержанием армирующей добавки проводили с использованием вышеописанного коммерческого порошка SiC, аналогично ранее рассмотренным экспериментам, согласно методике, представленной в гл. 2 п. 2.3, варьируя режимы ИПС:

- температура спекания 2000, 2100 и 2200 °С (*скорость нагрева 100 °С/мин, время выдержки при достигаемой температуре 5 мин, давление прессования 50 МПа*);
- давление прессования 70 МПа (*температура спекания 2200 °С, скорость нагрева 100 °С/мин, время выдержки при достигаемой температуре 5 мин*);
- скорость нагрева 50 °С/мин (*температура спекания 2200 °С, время выдержки при достигаемой температуре 5 мин и давление прессования 50 МПа*);
- время выдержки при достигаемой температуре 15 мин (*температура спекания 2200 °С, скорость нагрева 100 °С/мин, давление прессования 50 МПа*).

Полученные SiC/SiCw по типу ККМ визуально идентичны образцам полученной и описанной выше SiC-керамики – цилиндрического типа: диаметр 15,3 мм и высота 3–5 мм, которая определяется технологическими режимами спекания (рис. 5.2).

Армирующая добавка представляла собой SiCw висеры (нитевидные кристаллы), которая использовалась для повышения механических и теплопроводных характеристик SiC-керамики. Согласно данным РЭМ, размер используемых SiCw висеров составляет длину 5–50 нм и диаметр ~1 нм (рис. 5.10).

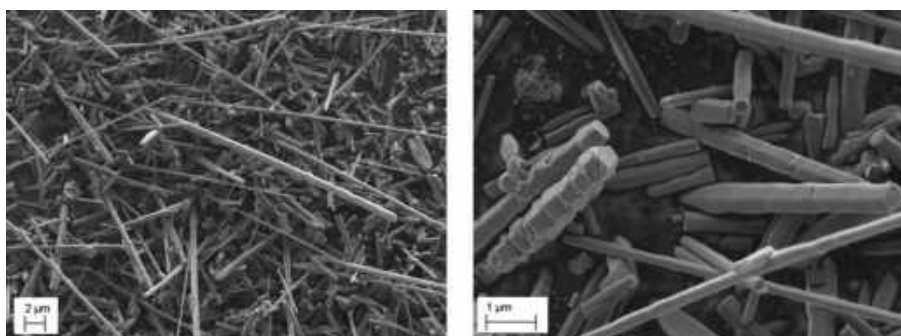


Рисунок 5.10 - РЭМ изображения структуры SiCw висеров

Фазовый состав SiCw висеров представляет собой смесь кристаллических фаз SiC в гексагональной (6H-SiC) и кубической (3C-SiC) модификациях (рис. 5.11а), что подтверждается соответствием дифракционных максимумов с эталонными значениями (рис. 5.10б).

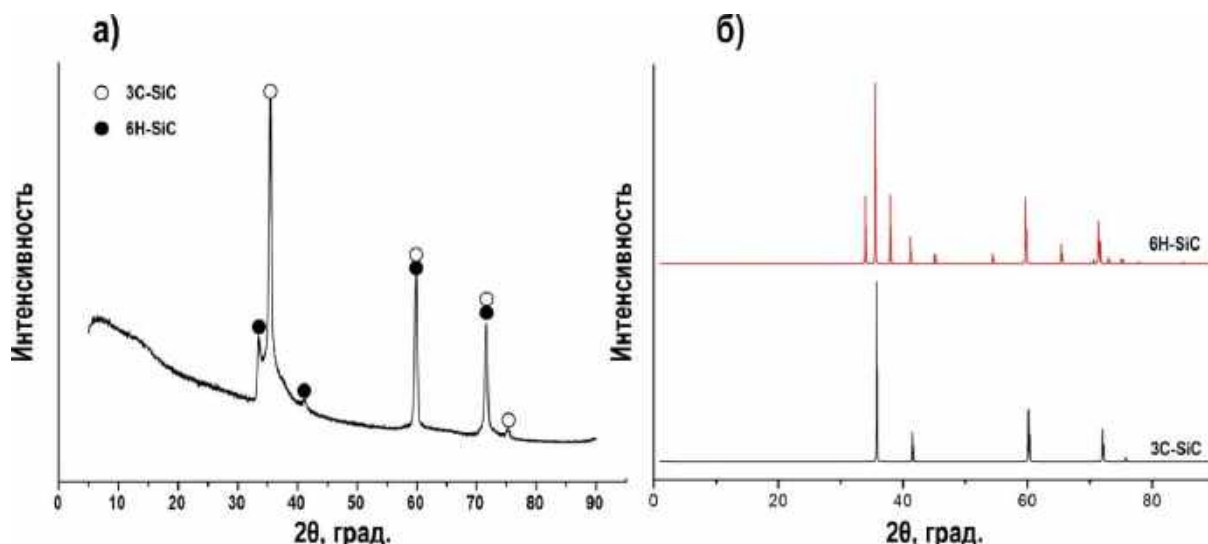


Рисунок 5.11 - Дифрактограммы SiCw висеров (а) и эталонные дифракционные спектры для модификаций SiC (б)

В процессе изучения закономерностей спекания было установлено, что процесс консолидации порошка SiC с добавлением SiCw висеров в количестве 1, 3 и 10 мас.% сопровождается двумя основными стадиями усадки. *Стадия 1* начинается при

температурах от 1800 до 1850 °С, а *Стадия 2* протекает при 2000 °С и завершается при 2100 °С. Рост температуры способствует интенсификации усадки порошка, что свидетельствует о повышении эффективности спекания, как представлено на рисунке 5.13а-в. Наиболее высокая скорость уплотнения порошка наблюдается на *Стадии 1* при температурах ИПС, равных 2100 и 2200 °С. Важно понимать, что dilatометрическая зависимость, отражающая степень уплотнения, может быть искажена из-за температурных изменений свойств графита, используемого в пресс-оснастке, поскольку он подвержен термическому расширению, как было установлено в [428]. Исследования показали, что кривые уплотнения, представленные на рисунке 5.13а-в, не демонстрируют платообразного участка даже при максимальных температурных режимах. Это свидетельствует о неполном завершении процесса усадки материала и, как следствие, о неполной степени спекания порошка.

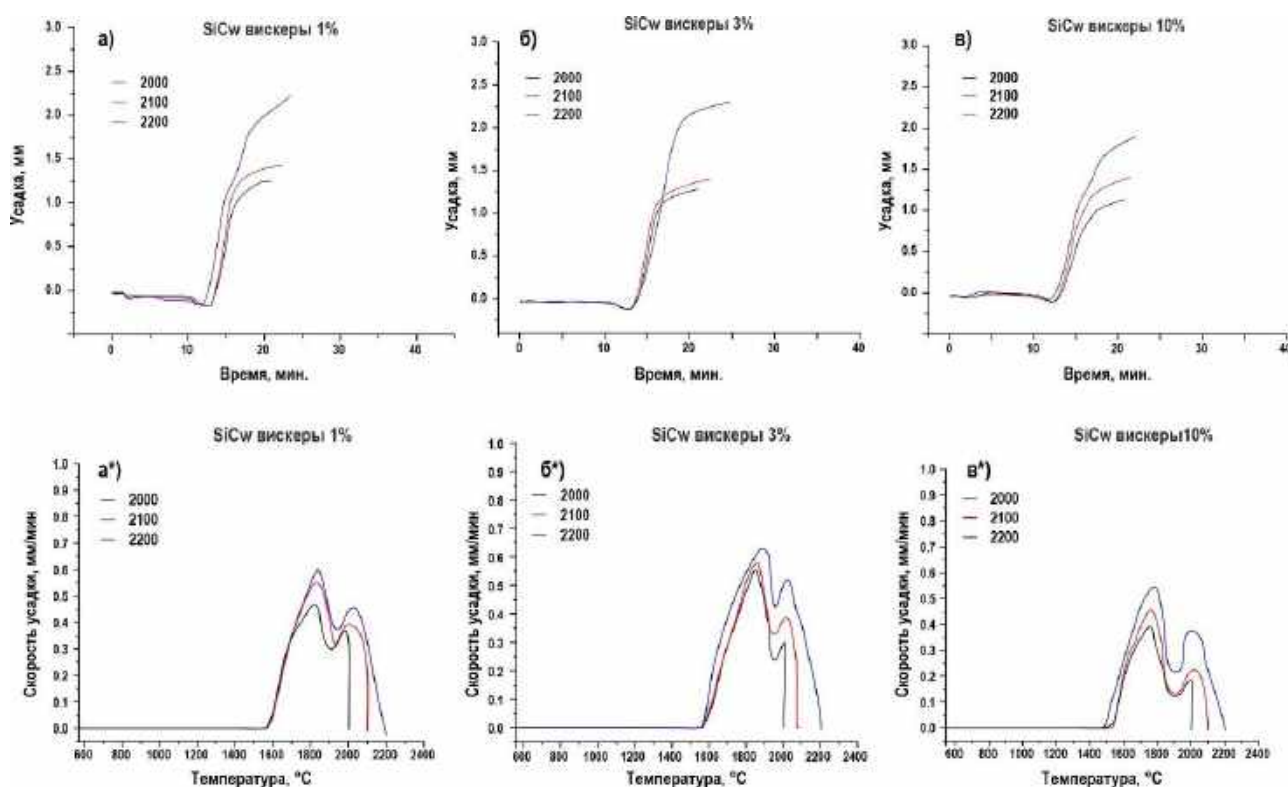


Рисунок 5.13 - Дилатометрические зависимости величины усадки (а–в) и скорости усадки (а*–в*) SiC порошка в составе с (1, 3 и 10 мас.%) армирующей добавкой SiCw, от температуры ИПС (2000, 2100 и 2200 °С), при постоянном давлении прессования 50 МПа, времени выдержки 5 мин и скорости разогрева 100 °С/мин

Исследования показали, что изменение параметров спекания, в частности повышение давления прессования до 70 МПа и увеличение времени выдержки при максимальной температуре до 15 минут, существенно улучшает усадку порошка SiC во время консолидации ИПС. Эта положительная тенденция сохраняется независимо от

количества используемой армирующей добавки. Оптимальное уплотнение материала достигается при наибольшем приложенном давлении. Графики скорости усадки демонстрируют двухэтапный характер процесса (рис. 5.14а*-в*). Отсутствие плато на кривой усадки порошков свидетельствует о том, что процесс спекания не завершен.

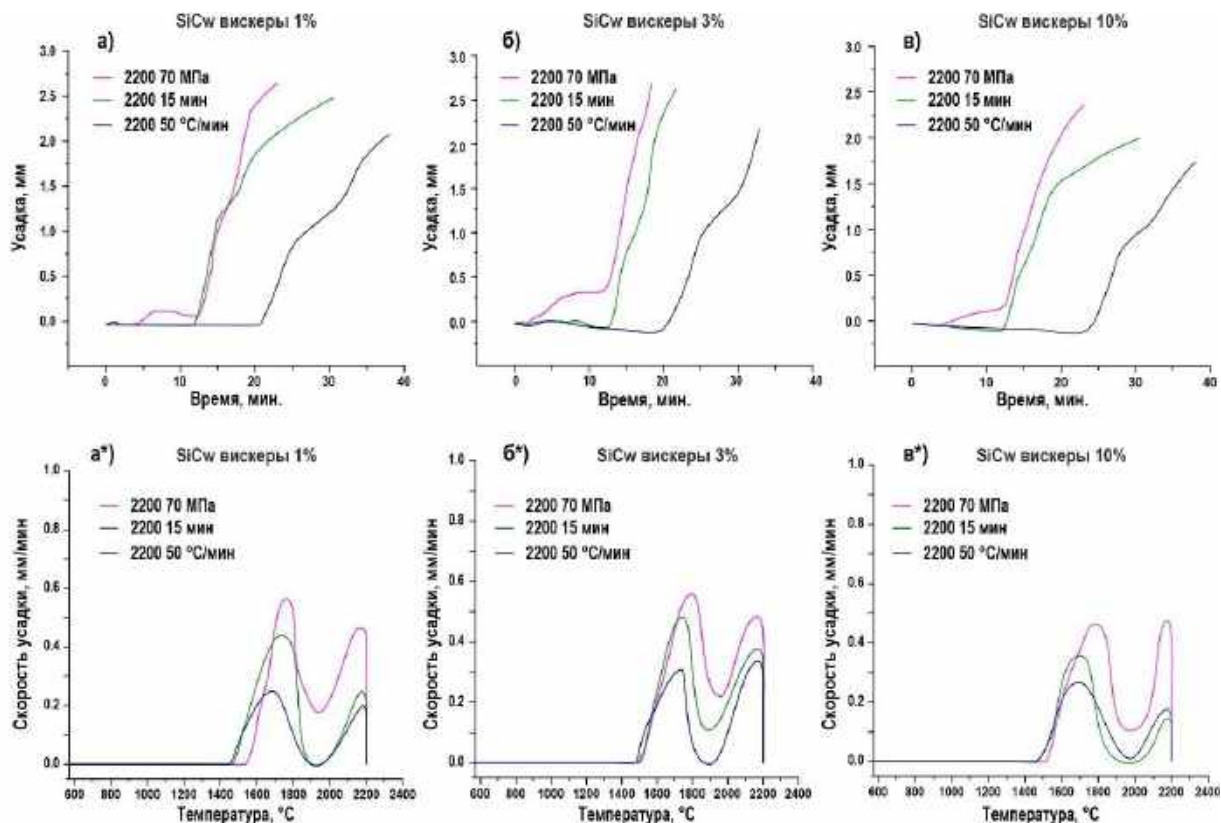


Рисунок 5.14 - Дилатометрические зависимости величины усадки (а–в) и скорости усадки (а*–в*) SiC порошка в составе с (1, 3 и 10 мас.%) армирующей добавкой SiCw, от давления прессования 70 МПа, времени выдержки 15 мин и скорости разогрева 50 °С/мин, при постоянной температуре спекания 2200 °С

Рентгенофазовый анализ показал, что вся полученная SiC/SiCw-керамика состоит из кристаллических форм SiC, представленных кубической и гексогональной модификациями, независимо от концентрации армирующей добавки и условий ИПС (рис. 5.15). Отличительной особенностью полученных образцов является высокая интенсивность дифракционных пиков, свидетельствующая об однородности фазового состава для всех образцов. В составе образцов не выявлены аморфные фазы, такие как частично окисленный SiC, а также посторонние примеси. Это подтверждает, что полученные образцы соответствуют составам исходного порошка SiC и добавки SiCw.

Микроскопические исследования (рис. 5.16 и 5.17) показали, что морфология для всех образцов SiC/SiCw-керамики схожая. Структура характеризуется крупными близким

к монолитным областями и пористыми зонами. Анализ крупных агломератов выявил, что в них также присутствуют микропоры, причем данное явление особенно заметно в образцах, изготовленных при более низкой температуре (2000 °С). Анализ показал, что оптимизация параметров спекания, включая повышение температуры до 2200 °С, увеличение времени выдержки до 15 минут, повышение давления прессования до 70 МПа и более плавное нагревание до 50 °С/мин, позволяет добиться ликвидации пор в структуре SiC/SiCw-керамики. Однако, в композитах с содержанием 10 мас.% армирующих добавок наблюдается рост количества и размеров пористости, что отражено на рисунках 5.16 и 5.17.

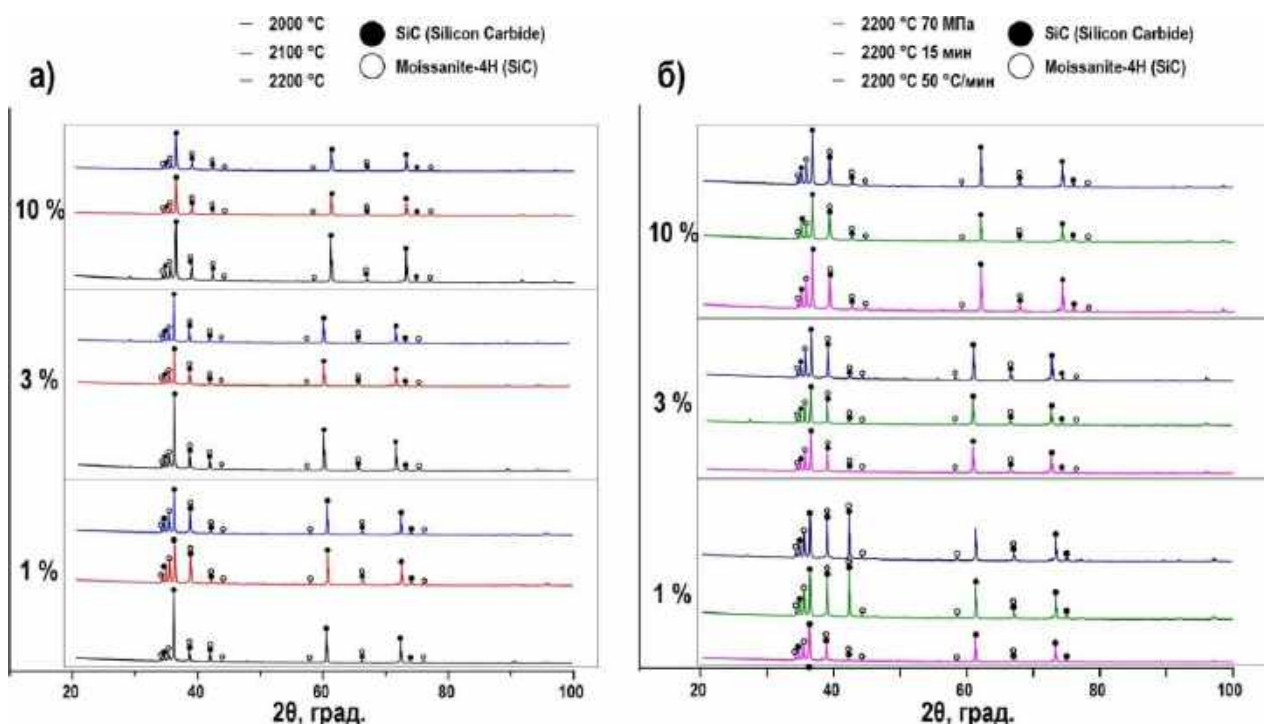


Рисунок 5.15 - Дифрактограммы образцов SiC/SiCw-керамики в составе с (1, 3 и 10 мас.%) армирующей добавкой, полученных при различных режимах ИПС

РЭМ исследование показало (рис. 5.17), что пористые участки, окружающие монолитные агломераты в структуре образцов, состоят из непроникающих поверхностных пор. Форма и особенности этих пор свидетельствуют о том, что их возникновение обусловлено неполным завершением процесса спекания карбидной системы при одновременном присутствии армирующих добавок, сходных по составу. Чтобы избежать образования пор, можно повысить температуру спекания, однако это нерационально с учетом эксплуатационных характеристик оборудования и затрат на производство. Более оптимальным подходом является добавление в спекаемую смесь мелкодисперсной фракции тугоплавких карбидов или боридов металлов, отличающихся повышенной дисперсностью по сравнению с исходным порошком карбида кремния.

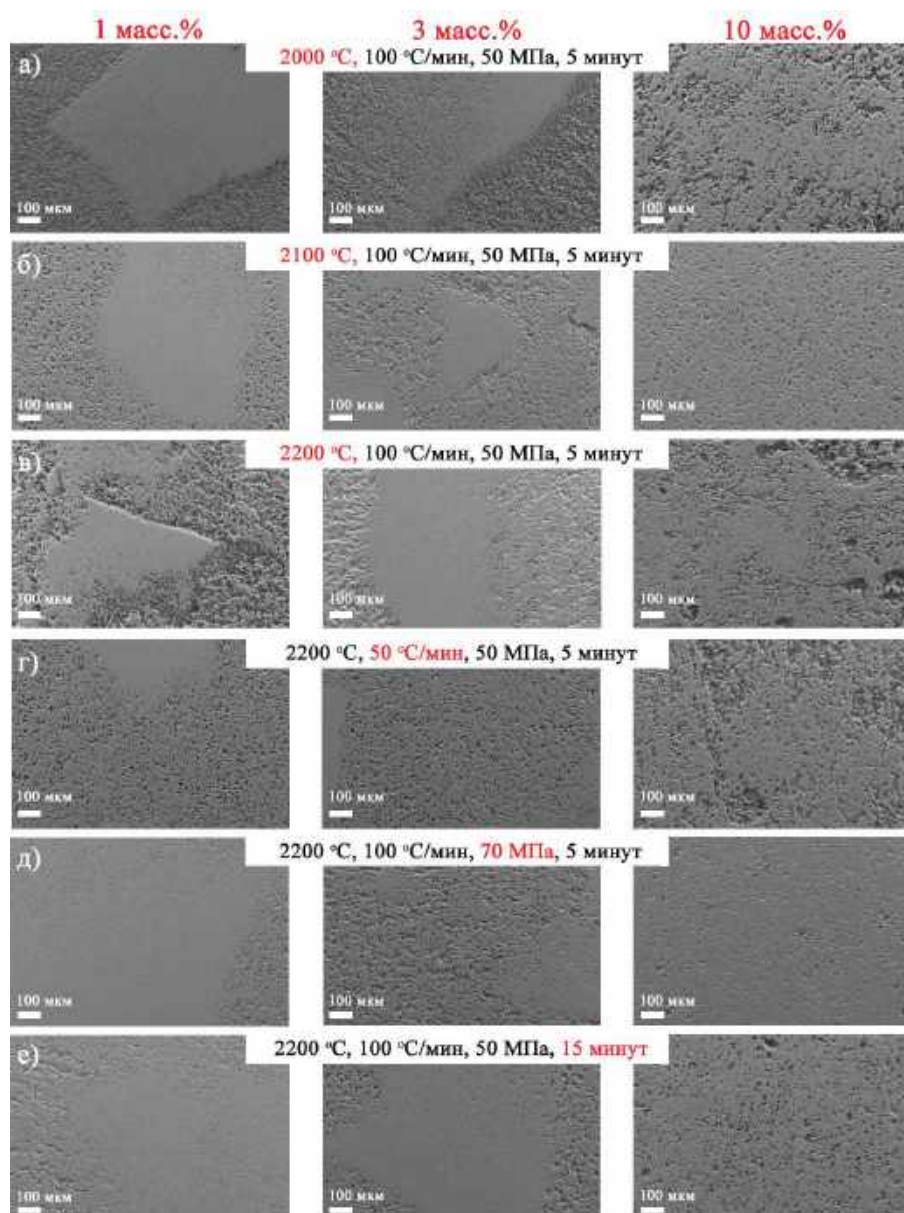


Рисунок 5.16 - РЭМ изображения структуры образцов, полученные с поверхности поперченных срезов образцов SiC/SiCw-керамики в составе с (1, 3 и 10 мас.%) армирующей добавкой, полученных при различных режимах ИПС: (а, б, в)- температура; (г)- скорость разогрева; (д)- давление прессования; (е)- время выдержки при максимальной температуре спекания

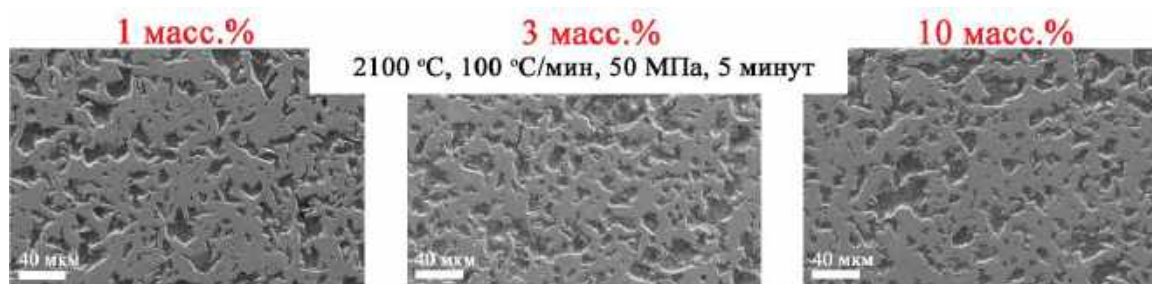


Рисунок 5.17 - РЭМ изображения структуры (пористые области) с поверхности поперченных срезов образцов SiC/SiCw-керамики в составе с (1, 3 и 10 мас.%) армирующей добавкой, полученных по технологии ИПС

Определено, что плотность, микротвердость и прочность при сжатии зависят от режимов спекания и наличие армирующей добавки. Добавление вискероов существенно повышает микротвердость образцов, которая варьируется в диапазоне 2400–2600 HV, превосходя показатели образцов без армирующей добавки (рис. 5.18 и 5.19).

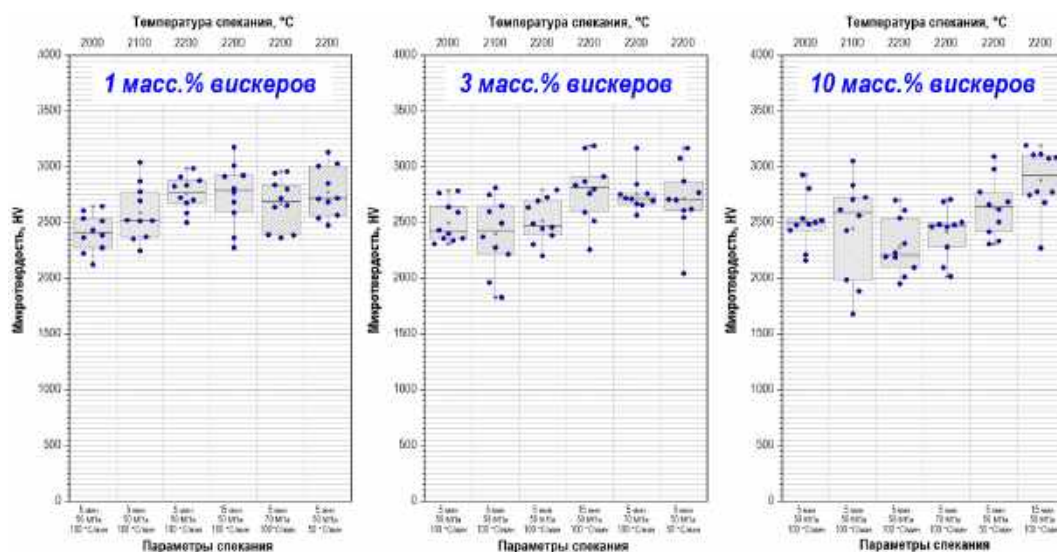


Рисунок 5.19 - Дисперсия значений микротвердости по Виккерсу образцов SiC/SiCw-керамики в составе с (1, 3, 10 мас.%) вискероов, полученных при различных режимах ИПС

Увеличение температуры способствует усилению зернограницной диффузии и пластического деформирования материала в зоне соприкосновения зерен порошка, что положительно влияет на спекание [176]. Тем не менее, диапазон температур от 2000 до 2200 °C не оказывает существенного влияния на микротвердость SiC-керамики без армирующих добавок, показатель которой в этом случае колеблется в диапазоне 2200–2300 HV. Существенного изменения микротвердости у образцов с вискероами при нагревании в данном температурном диапазоне не наблюдается (рис. 5.19 и 5.20).

В то же время повышение концентрации армирующего компонента до 10 мас.% увеличивает микротвердость керамики до 2500–2600 HV (рис. 5.19). Однако, в отличие от других образцов, 10 мас.% добавки не приводит к максимальному показателю микротвердости. Такое отклонение может быть связано с фактором неоднородности микроструктуры керамики при увеличении доли армирующей добавки, что также подтверждается расширением диапазона значений микротвердости. В отдельных зонах исследуемого образца, располагающихся за пределами интерквартильного интервала на диаграмме размаха, микротвердость демонстрирует значительную вариативность, что видно из результатов измерений в 10 точках поверхности. Кроме того, данное явление может быть обусловлено модификацией интенсивности процесса спекания SiC порошка с

добавкой SiCw, поскольку концентрация вискероов оказывает существенное влияние на плотность упаковки и перераспределение частиц во время спекания, что в свою очередь коррелирует с его усадкой. Это было продемонстрировано выше дилатометрических кривых, представленных на рисунках 5.13 и 5.14.

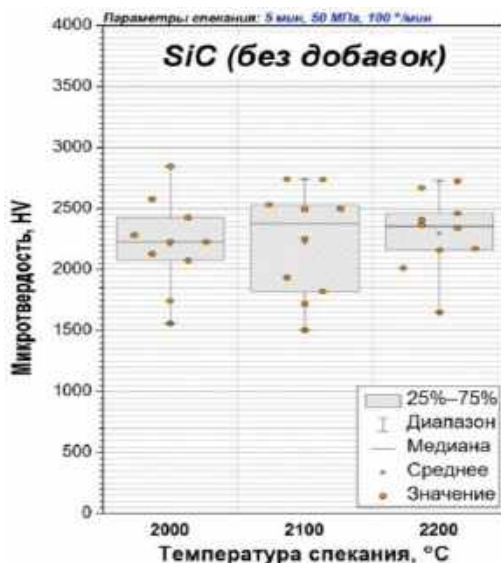


Рисунок 5.20 - Дисперсия значений микротвердости по Виккерсу образцов SiC-керамики без армирующей добавки, полученных при различной температуре ИПС

Исследование показало, что разброс значений относительной плотности образцов SiC/SiCw-керамики, представленных на рисунке 5.21, составляет в диапазоне от 80,3 % до 88,8 %. Влияние армирующей добавки SiCw и повышение температуры спекания до 2200 °C на плотность образцов оказалось несущественным. Однако, оптимизация параметров прессования, времени выдержки и скорости нагрева позволила добиться увеличения плотности керамики. Плотность SiC-керамики не достигает своего максимального значения, демонстрируя отклонение от него в диапазоне от 11,2 до 19,7%. Такое несоответствие объясняется присутствием пор в структуре керамики, что подтверждается данными микроскопии (рис. 5.16 и 5.17).

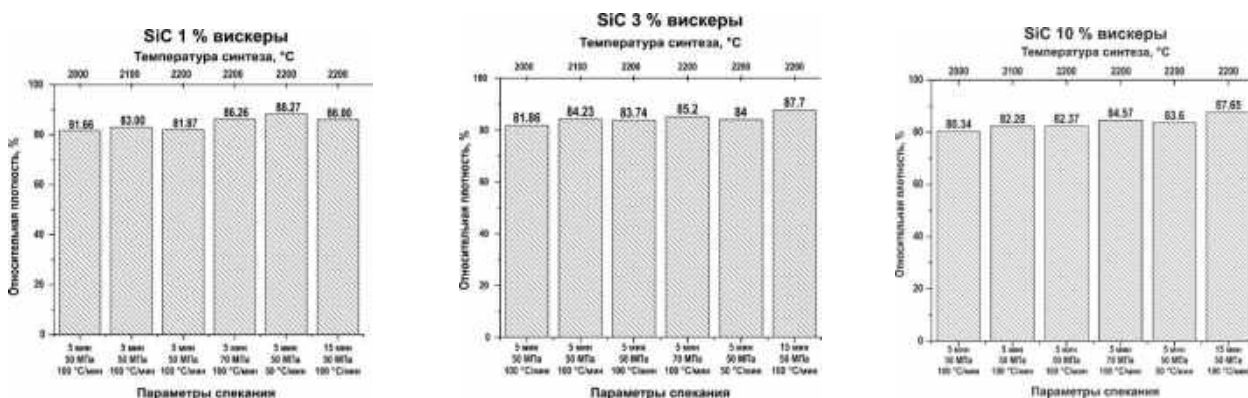


Рисунок 5.21 - Значения относительной плотности образцов SiC/SiCw-керамики в составе с (1, 3 и 10 мас.%) армирующей добавкой, полученных при различных режимах ИПС

5.2.3 Изучение теплофизических свойств SiC-керамики армированного типа

Исследование теплофизических характеристик SiC-керамики с армированием SiCw приобретает особую актуальность для множества промышленных применений благодаря уникальным теплофизическим свойствам этой композиции. Структурная протяженность SiCw вискероов, как демонстрирует рисунок 5.11, позволяет им создавать эффективные теплопроводящие каналы внутри матрицы порошкового SiC. Увеличение теплопроводности материала вследствие таких модификаций является ключевым преимуществом, поскольку эффективное отведение тепла играет решающую роль в его успешном применении. Кроме того, добавление армирующих элементов может повлиять на ТКЛР керамики. Например, использование вискероов, обладающих низким ТКЛР, может снизить возникающие в материале напряжения при колебаниях температуры. Такая прочность может положительно сказаться на способности металлокерамических конструкций противостоять температурным перепадам, вызванным резким повышением и понижением температуры. Это особенно актуально для тех случаев, где необходима высокая термоустойчивость и минимизация деформаций материала.

Исследования теплофизических характеристик полученных образцов SiC/SiCw-керамики включало измерение температуропроводности, теплопроводности и теплоемкости. Полученные данные свидетельствуют о том, что значения температуропроводности и теплоемкости образцов демонстрируют схожую динамику и снижаются по мере увеличения температуры (рис. 5.22). Наряду с этим, эти показатели лишь незначительно превосходят аналогичные значения для SiC-керамики без добавок. Малые различия, скорее всего, вызваны сходным химическим составом керамики и вискероов, а также их небольшим количеством в исследуемых образцах (10 % по массе).

Отклонение экспериментальных значений теплопроводности от теоретических для всех исследуемых образцов свидетельствует о снижении теплопроводности. Такая тенденция обусловлена усиленным рассеянием фононов в многозернистых структурах, что связано с особенностями внутренней структуры зерен, наличием дефектов и зернограницных фаз в поликристаллической керамике [433, 434]. Разные теплофизические характеристики армирующих добавок, которые образуют межзеренные границы, приводят к различиям в коэффициенте теплопроводности керамических материалов. У всех образцов наблюдается тенденция к снижению коэффициента теплопроводности при повышении температуры в исследованном температурном диапазоне. Такое поведение обусловлено тем, что теплопередача в материале, главным образом, осуществляется за счет колебаний атомов в кристаллической решетке, которые распространяются в виде фононов [435]. Рост

температуры приводит к расширению области рассеяния фононов, что, в свою очередь, понижает коэффициент термодиффузии. Показано, что добавки увеличивают количество дефектов и границ раздела фаз в материале (например, на стыке частиц порошка и вискеро́в), что затрудняет передачу фононов и снижает общую теплопроводность [436].

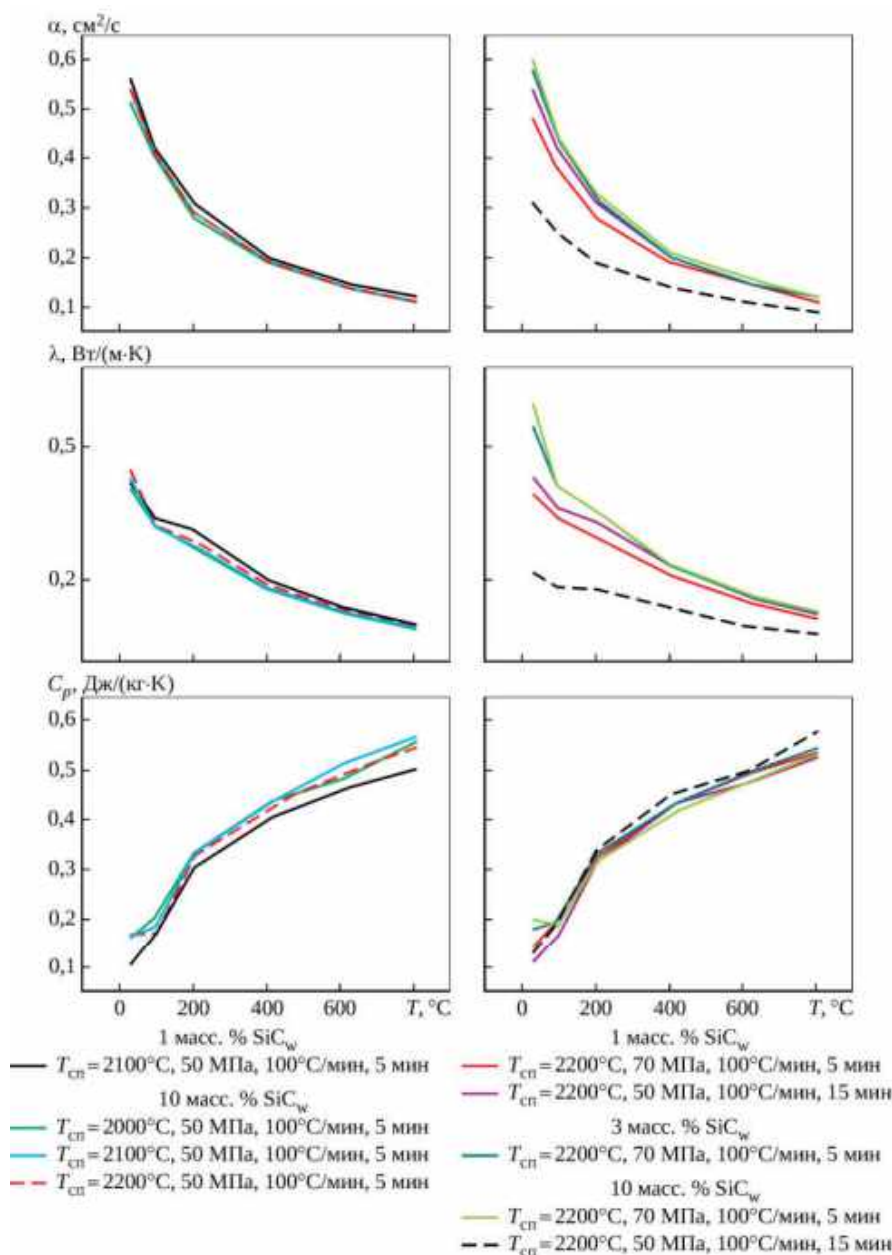


Рисунок 5.22 - Температуропроводность (α , $\text{см}^2/\text{с}$), коэффициент теплопроводности (λ , $\text{Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$) и удельная теплоемкость (C_p , $\text{Дж}/(\text{кг}\cdot\text{К})$) образцов SiC/SiC_w -керамики в составе с (1, 3 и 10 мас.%) вискеро́в, полученных при различных режимах ИПС

Теплоемкость C_p , выраженная в виде удельной теплоемкости, определяется составом керамики, то есть типом используемых частиц порошка и добавок, а также их концентрациями в материале. Исследования показали, что керамика SiC/SiC_w обладает

большей теплоемкостью по сравнению с SiC-керамикой без добавок, и этот показатель возрастает с повышением температуры, что согласуется с результатами в работах [46, 47].

5.3 Исследование физико-химических закономерностей формирования ФГМ с неразъемным соединением на основе карбидокремниевой керамики и стали/сплава по технологии ИПС

В рамках работы была проведена серия экспериментов по получению образцов ФГМ с неразъемным соединением, методология которых описана в п. 2.8. Отличие в экспериментах заключалось в подходах, основанных на диффузионном спекании и спекании с использованием металлических добавок. Добавки представляли собой смесь связующих компонентов для получения промежуточного упрочняющего слоя и демпферных компонентов для компенсации внутренних напряжений, вызванных различием в ТКЛР. Согласно этому эксперименты проводили при следующих режимах:

(1) формирование соединения без использования связующих добавок проводили путем прямого разогрева образцов плотно соединенной керамики и стали в условиях ИПС;

(2) формирование соединения с использованием смеси металлических добавок, выполняющих функции связующего, на основе порошков титана (Ti) и серебра (Ag) (соотношение 30:70 мас.%). Смесь системы Ti-Ag наносили ровным слоем (толщиной около 2 мм) на межконтактную область поверхностей керамики и стали, с последующим разогревом в условиях ИПС;

(3) формирование соединения с использованием добавки на основе смеси металлического и реакционного связующих в виде смеси титана (Ti) и гидрида титана (TiH₂) (соотношение 70:30 мас.%). Смесь системы Ti-TiH₂ наносили ровным слоем (толщиной около 2 мм) в межконтактную область поверхностей керамики и стали, с последующим разогревом в условиях ИПС;

(4) формирование соединения с использованием добавки на основе многокомпонентной смеси металлических и реакционного связующих на основе трехкомпонентной порошковой системы Ti-Ag-TiH₂ (соотношение 60:30:10). Смесь наносили ровным слоем (толщиной около 2 мм) на межконтактную область поверхностей керамики и стали, с последующим разогревом в условиях ИПС;

(5) формирование соединения с использованием металлических добавок в виде связующего и промежуточного плотного слоя молибдена в роли демпфера, где в качестве связующей добавки использовали систему Ti-Ag (соотношение 30:70 мас.%). Связующая добавка наносилась ровным слоем (толщиной около 2 мм) на межконтактную область

поверхностей соединяемых материалов, между керамикой и молибденом (толщина ~2 мм), а также между молибденом и сталью, с последующим разогревом в условиях ИПС.

Все смеси связующих и демпферных компонентов готовили при одинаковых условиях путем механической гомогенизации в планетарной мельнице при 870 об./мин в один цикл в течение 15 минут. Процесс разогрева в условиях ИПС проводили при температуре 1000 °С, скорости разогрева 100 °С/мин, времени выдержки при максимальной температуре 5 мин и давлении прессования 35 МПа. Общий вид полученных образцов представлен на рисунке 5.23.

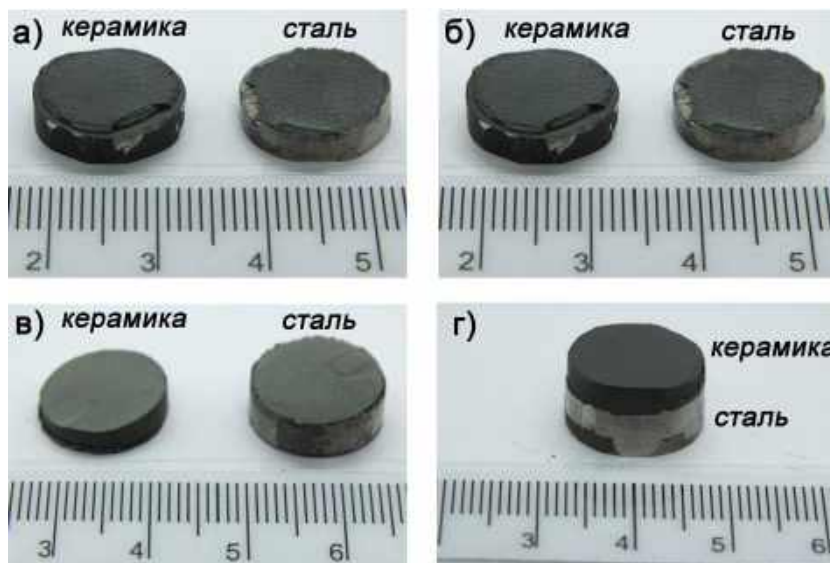


Рисунок 5.23 - Общий вид образцов ФГМ, полученных ИПС без связующих добавок (а) и с использованием смеси добавок: (б)- Ti-Ag; (в)- Ti-TiH₂; (г)- Ti-Ag-TiH₂

Исследование физико-химических характеристик полученных образцов с представлены в работе далее.

5.3.1 ФГМ на основе SiC-керамики и высоколегированной стали X18H15

5.3.1.1 ФГМ, полученный за счет диффузионного спекания без использования связующих добавок

Проведенный эксперимент продемонстрировал, что без связующей добавки керамика и сталь не образуют прочного соединения, что приводит к разрушению образца по линии стыка (рис. 5.23а). На стали обнаружен тонкий слой керамики, что свидетельствует о процессе прямого диффузионного спекания, при котором разнородные материалы взаимодействуют на атомном уровне, создавая промежуточные слои в поверхностном слое, обеспечивающие их сцепление. Кроме того выявлено, что существуют участки, где керамика отсутствует, что указывает на ограниченную диффузию в отдельных зонах при нагревании.

5.3.1.2 ФГМ, полученный с использованием добавки металлических связующих

Применение металлических добавок в виде смеси титана и серебра обусловлено спецификой титана, который химически активен при взаимодействии с SiC и может образовывать фазы TiC, TiSi₂ или Ti₃Si₂. Серебро, будучи более пластичным и легкоплавким металлом, улучшает адгезию к керамике, способствуя ее смачиванию и частично снижая внутренние напряжения, возникающие из-за разницы температурного коэффициента линейного расширения. Однако, эксперимент продемонстрировал низкую прочность испытуемого образца, который был разрушен на две части (рис. 5.23б). Анализ показал, что причиной такого разрушения послужил дефект в зоне соединения керамики и стали, возникший в межграничной области. Дополнительно было обнаружено, что фрагмент отколотой керамики плотно прилегает к стали, образуя сплошной слой толщиной ~2 мм (рис. 5.24а).

На микрофотографиях поперечного сечения образца, полученных с помощью РЭМ, отчетливо просматривается, как керамика соединяется со сталью посредством промежуточного слоя из Ti-Ag сплава. Анализ показал полное отсутствие дефектов на границе взаимодействия керамики, связующего слоя и стали. Также установлено, что металлический связующий слой частично проникает в пористую структуру керамики вблизи ее поверхности (рис. 5.24в).

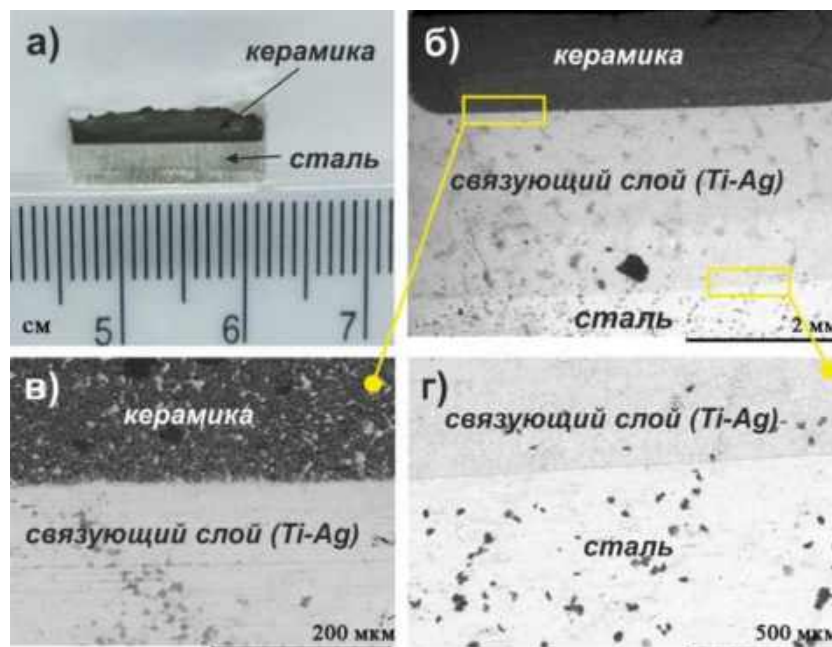


Рисунок 5.24 - Общий вид (а) и РЭМ изображения (б-г) поперечного среза образца ФГМ, полученного по технологии ИПС с использованием смеси металлических добавок (Ti-Ag)

ЭДС анализ также указывает на диффузию связующего слоя, особенно заметную в области контакта титана с керамикой (рис. 5.25а). В то же время миграция компонентов на

границе связующего слоя и стали оказалась минимальной. Отмечается лишь незначительная миграция серебра (рис. 5.25б), из-за его локального расплавления или механического переноса во время обработки поверхности образца перед анализом.

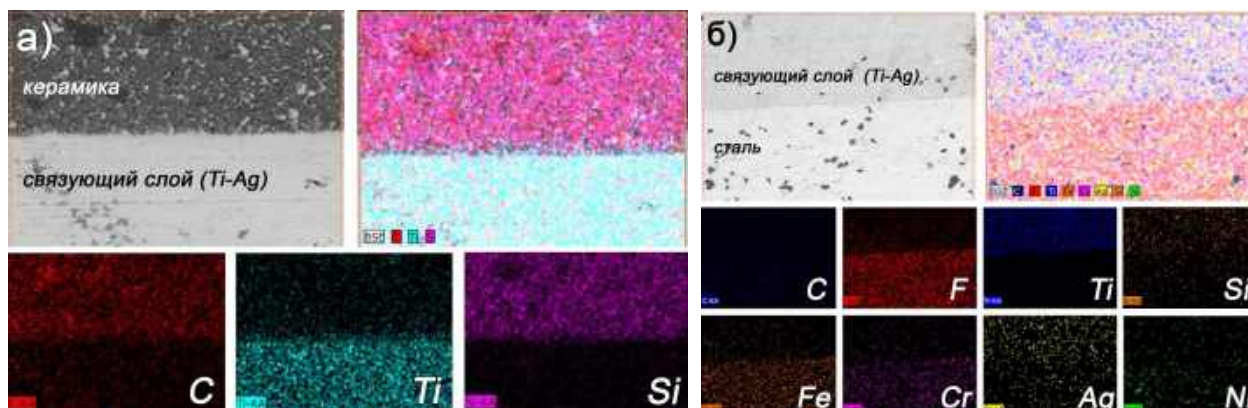


Рисунок 5.25 - ЭДС анализ с поверхности поперечного среза образца ФГМ, полученного ИПС с использованием смеси металлических добавок (система Ti-Ag), область съемки на границе контакта: (а)- керамика и связующий слой; (б)- связующий слой и сталь

5.3.1.3 ФГМ, полученный с использованием металлического и реакционного связующих

Применение системы Ti-TiH₂ в качестве реакционного связующего обусловлено тем, что Ti в составе исходной смеси и Ti, образующийся при разложении TiH₂ способен образовывать, как уже было указано выше, соединения типа TiC, TiSi₂ и Ti₃SiC₂. Использование искрового плазменного нагрева для распада гидрида титана может вызвать локальное и быстрое повышение температуры на стыке керамики и стали. Это ускоряет образование соединений при более низких температурах, исключая перегрев заготовки. Такой подход к нагреванию снижает температурный градиент по всей заготовки, что способствует уменьшению механических напряжений на границе контакта материалов. По результату эксперимента был получен образец с дефектом, как показано на рисунке 5.23в.

Микроскопическое исследование показало (рис. 5.26а, б), что разрушение образца обусловлено трещиной в керамической части, ориентированной параллельно зоне соприкосновения керамики и стали. В отличие от предыдущего образца, обнаруженная трещина расположена на удалении от линии контакта – от 1 до 3 мм. Установлено, что соединение выполнено с помощью промежуточного слоя титана, который непосредственно контактирует с керамикой и сталью. Граница контакта демонстрирует равномерное соединение без обнаружения дефектов. Анализ ЭДС (рис. 5.27) выявил низкую диффузию титана, проникающего в поверхностные слои керамики и стали, что может свидетельствовать о формировании межфазного слоя, играющего роль связующего.

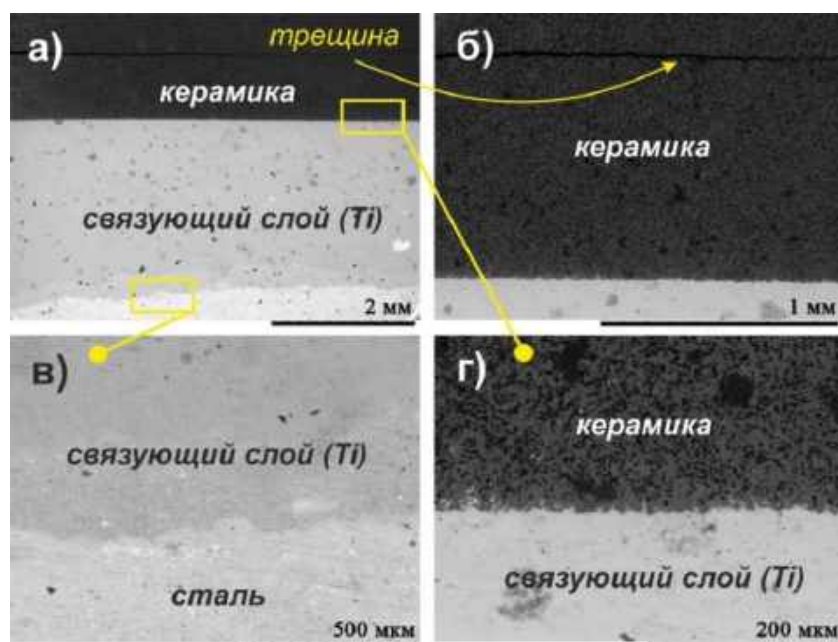


Рисунок 5.26 - РЭМ изображения поперечного среза образца ФГМ, полученного по технологии ИПС с использованием металлического и реакционного связующих (Ti-TiH₂)

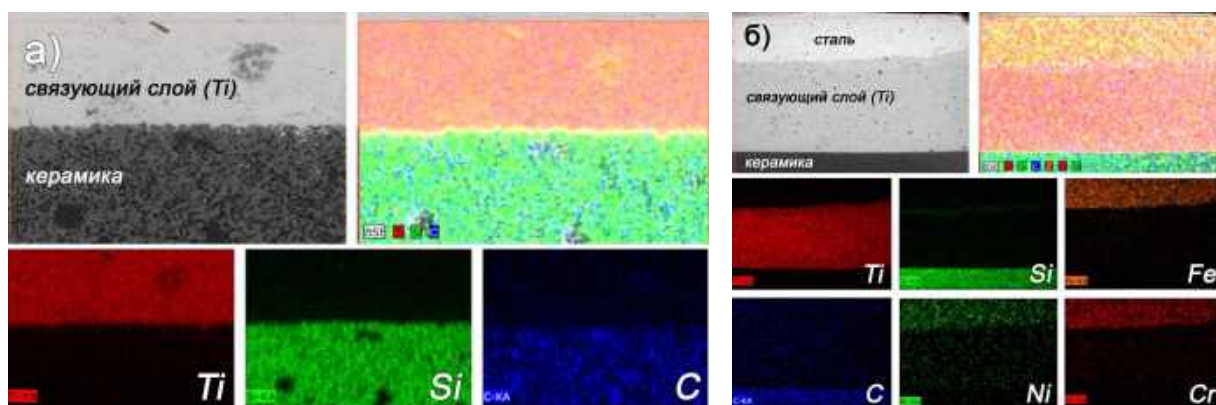


Рисунок 5.27 - ЭДС анализ с поверхности поперечного среза образца ФГМ, полученного ИПС с использованием металлического и реакционного связующих (Ti-TiH₂), область съемки на границе контакта: (а)- керамика и связующий слой; (б)- связующий слой и сталь

5.3.1.4 ФГМ, полученный с использованием добавки на основе многокомпонентной смеси металлического и реакционного связующих

В системе Ti-Ag-TiH₂, где титан выступает в роли связующего, серебро было введено в состав порошка для улучшения адгезии к поверхности керамики и частичного снижения деформационных напряжений между керамикой и сталью, возникающих из-за ТКЛР. Экспериментально полученный образец демонстрирует целостную форму (рис. 5.23г).

Микроскопический анализ поперечного среза показал наличие трещины в керамике (рис. 5.28а), которая не проникает глубоко в объем и не нарушает структурной целостности образца. Снимки РЭМ (рис. 5.28б-г) демонстрируют, что керамика и сталь соединены посредством промежуточного слоя, состоящего из системы Ti-Ag. Связующий слой

обеспечивает ровную стыковку с керамикой и сталью. Важно также отметить, что серебро, выступающее в роли демпфера, сосредоточено в нижнем слое образца, непосредственно на границе с металлической частью (рис. 5.28б), что согласуется с данными ЭДС анализа (рис. 5.29). Такая концентрация серебра в нижнем слое, скорее всего, обусловлена его частичным расплавлением при контакте со сталью в условиях разогрева, что может способствовать снижению напряжений, которые возникают из-за разницы ТКЛР.

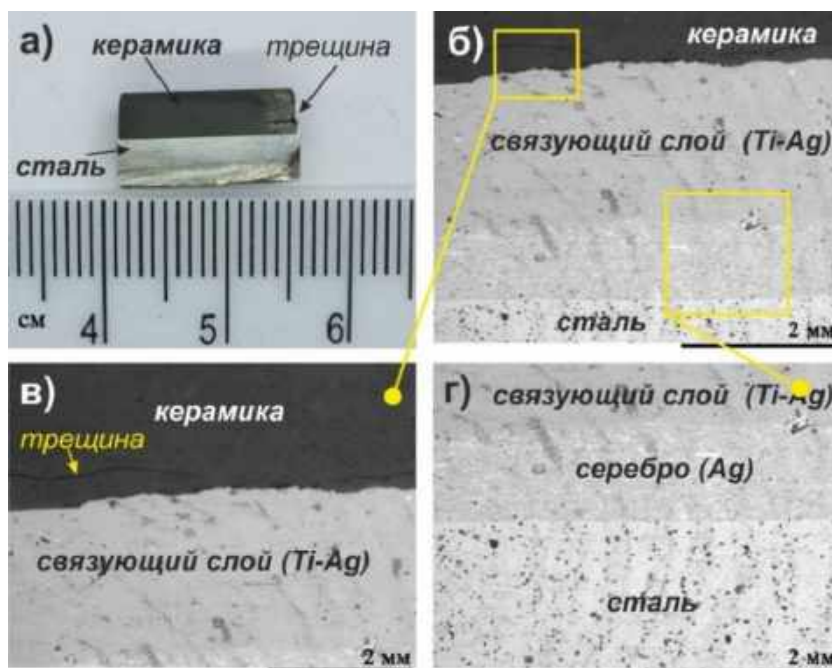


Рисунок 5.28 - Общий вид (а) и РЭМ изображения (б-г) поперечного среза образца ФГМ, полученного по технологии ИПС с использованием связующего (Ti-Ag-TiH₂)

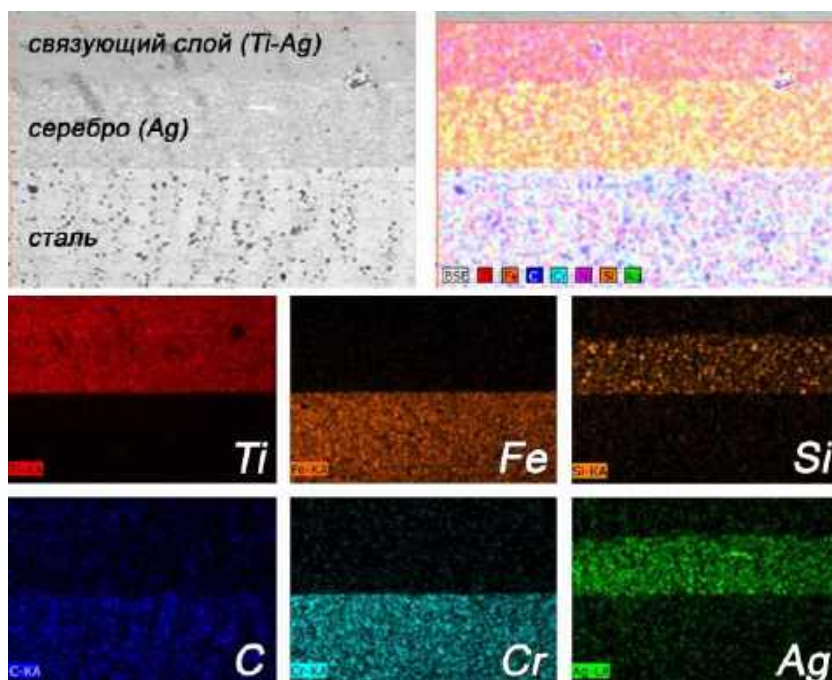


Рисунок 5.29 - ЭДС анализ с поверхности поперечного среза образца ФГМ, полученного по технологии ИПС с использованием многокомпонентного связующего (Ti-Ag-TiH₂)

5.3.1.5 ФГМ, полученный с использованием металлического связующего и демпфера

Для создания композита с неразъемным соединением был использован метод, заключающийся в формировании промежуточного слоя из молибдена между слоями SiC-керамики и стали. Молибден обладает ТКЛР ($\sim 4,9\text{--}7,0 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$), близким к SiC-керамике ($3,5\text{--}6,0 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) и меньшим, чем у стали X18H15 ($16\text{--}20 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$), что обеспечивает оптимальные условия для формирования соединения с минимальными напряжениями. В качестве связующего была выбрана система Ti-Ag. В результате эксперимента был изготовлен образец композита ФГМ с соединенного типа, что продемонстрировано на рисунке 5.30а.

При визуальном осмотре образца и его поперечного среза не было обнаружено никаких заметных дефектов. Фотография среза, РЭМ изображение (см. рис. 5.30) и ЭДС представлены на рисунках 5.30 и 5.31, согласно которым выявлено, что материал сформирован несколькими слоями, расположенными последовательно: SiC-керамика/связующий слой Ti-Ag/молибден/связующий слой Ti-Ag/сталь. Границы между слоями характеризуются однородной и бездефектной структурой. Однако, микроскопическое исследование (рис. 5.30б) выявило темные включения в отдельных точках на границах слоев, идентифицированные как углерод (рис. 5.32). Появление углерода может быть следствием процесса подготовки образца для анализа: распиливания режущим инструментом и полировки абразивными составами, в ходе которых углерод мог концентрироваться на неровностях поверхности в виде примеси.

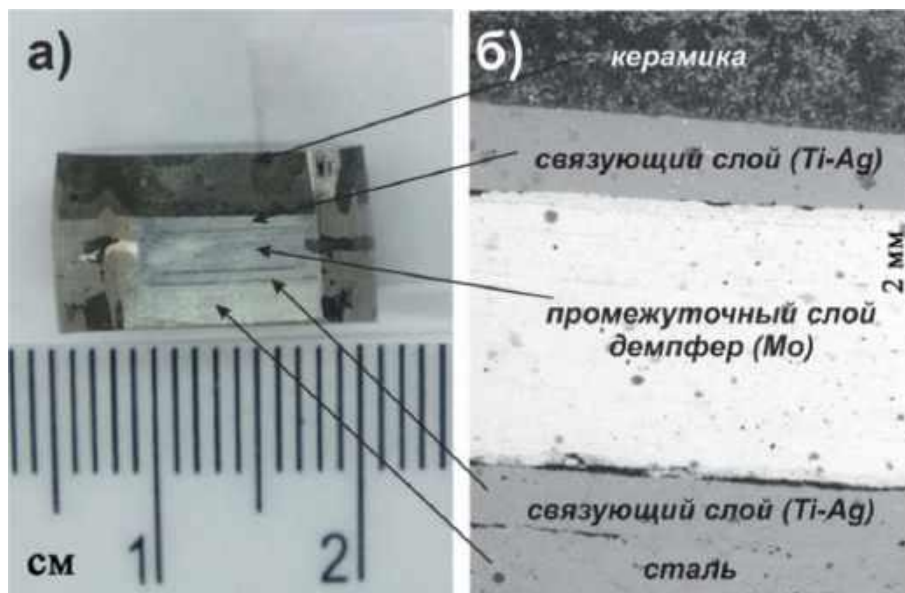


Рисунок 5.30 - Общий вид (а) и РЭМ изображение (б) поперечного среза образца ФГМ, полученного по технологии ИПС с использованием связующего (Ti-Ag) и демпфера (Mo)

Повторное проведение эксперимента подтвердило успешное формирование композита целостной формы. Для более детального анализа поперечный срез образца был выполнен с трех сторон при помощи: с керамической стороны, со стороны стали и с зоны стыка керамики и стали. Анализ среза не обнаружил появления новых дефектов, таких как трещины, в каждом из слоев, что свидетельствует о высокой механической прочности изготовленного образца.

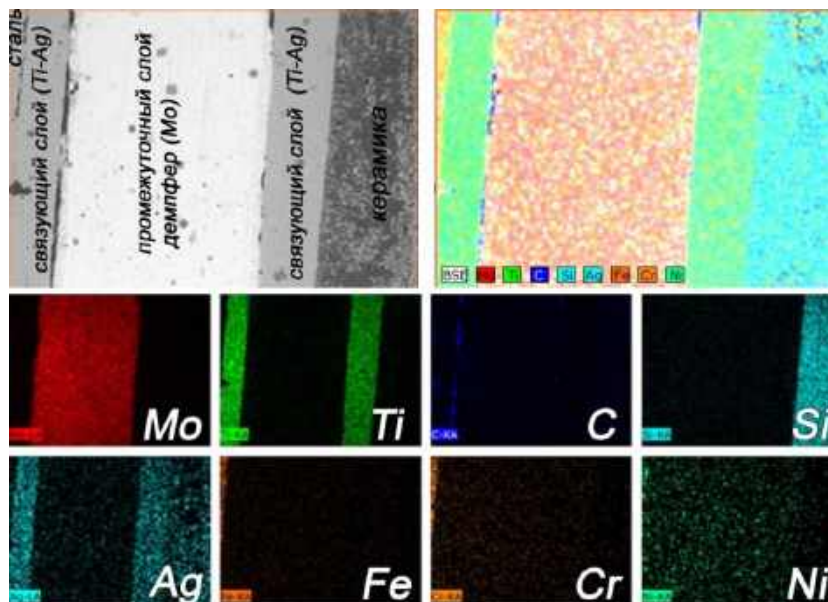


Рисунок 5.31 - ЭДС анализ с поверхности поперечного среза образца ФГМ, полученного по технологии ИПС с использованием связующего (Ti-Ag) и демпфера (Mo)

Оптимизированные параметры, такие как состав связующих добавок, характеристики демпферного слоя и режимы ИПС, полученные по результатам описанных исследований, были выбраны наиболее подходящими для дальнейших экспериментов. Целью этих экспериментов являлось получение ФГМ с неразъемным соединением, используя различные материалы: разработанную SiC-керамику, ее армированную SiC/SiCw форму, промышленную SiC-керамику и жаропрочный сплав. Обсуждение результатов представлено далее.

5.3.2 ФГМ на основе SiC-керамики (или SiC/SiCw-керамики) и жаропрочного сплава ЖС6У-ВИ

Получение ФГМ с неразъемным соединением SiC-керамики, ее армированной SiCw формы, и жаропрочного сплава ЖС6У-ВИ, были реализованы по технологии ИПС, согласно методике в гл. 2 п. 2.8.2, с использованием металлических связующих Ti-Ag и Ni-Ag. Также, как было указано ранее, использовали демпферный слой на основе Mo для компенсации ТКЛР между SiC-керамикой и жаропрочным сплавом ЖС6У-ВИ. Введение

системы Ti-Ag осуществляли в качестве промежуточного слоя между SiC-керамикой и демпфером Mo. Это обусловлено возможностью образования связующих соединений TiC, TiMoC₂, TiSi₂ и Ti₃SiC₂ на границе контакта керамика/металл. При этом Ag в составе смеси способствует смачиванию поверхности керамики, за счет своей легкоплавкости. Также, за счет пластичности Ag способствует частичной компенсации ТКЛР между керамикой и металлом. Промежуточный слой добавки Ni-Ag вводили на границе контакта демпфера Mo и жаропрочного сплава ЖС6У-ВИ. Это связано с возможностью формирования интерметаллида NiMo, который способен связать демпфер и сплав (состав которого обогащен содержанием Ni), на границе их контакта.

По результату работы были получены два образца ФГМ с неразъемным соединением, представленные на рисунке 5.32. Визуальный анализ показал, что композит SiC—ЖС6У-ВИ имел целостную форму без каких-либо внешних дефектов и повреждений (рис. 5.32а). При этом, в образце SiC/SiCw—ЖС6У-ВИ была обнаружена трещина в области керамической части в зоне соприкосновения со сплавом, как показано на рисунке 5.32б.



Рисунок 5.32 - Общий вид ФГМ с неразъемным соединением на основе SiC-керамики и ЖС6У-ВИ, полученных ИПС: (а)- керамика без армирующей добавки (образец SiC—ЖС6У-ВИ); (б)- керамика с армирующей добавкой (SiC/SiCw—ЖС6У-ВИ)

Анализ поперечных сечений образцов ФГМ с использованием РЭМ и ЭДС показал, что границами слоев в месте соединения (рис. 5.33 и 5.34) являются (от верхнего к нижнему слою: (1) SiC-керамика и связующий слой Ti-Ag; (2) связующий слой Ti-Ag и демпферный слой Mo; (3)- демпферный слой Mo и связующий слой Ni-Ag; (4) связующий слой Ni-Ag и сплав ЖС6У-ВИ. Осмотр показал отсутствие видимых дефектов на границе всех слоев. Установлено, что на границе контакта (1) происходит миграция Ag в приповерхностный слой керамики и Ag заполняет ее пористый объем. На границе контакта (2) подобная миграция не обнаружена и, при этом, Ti, Ag и Mo проявляют высокую адгезию атомов с

формированием монолитного соединительного слоя. В области границы контакта (3) очевидно образование связующего интерметаллидного слоя NiMo. Аналогичный слой, но в менее ярком проявлении, присутствует на границе контакта (4). При этом дополнительную связующую роль обеспечивает взаимодиффузия Ni из состава Ni-Ag связки и сплава ЖС6У-ВИ, что видно на картах распределения элементов ЭДС (рис. 5.33 и 5.34).

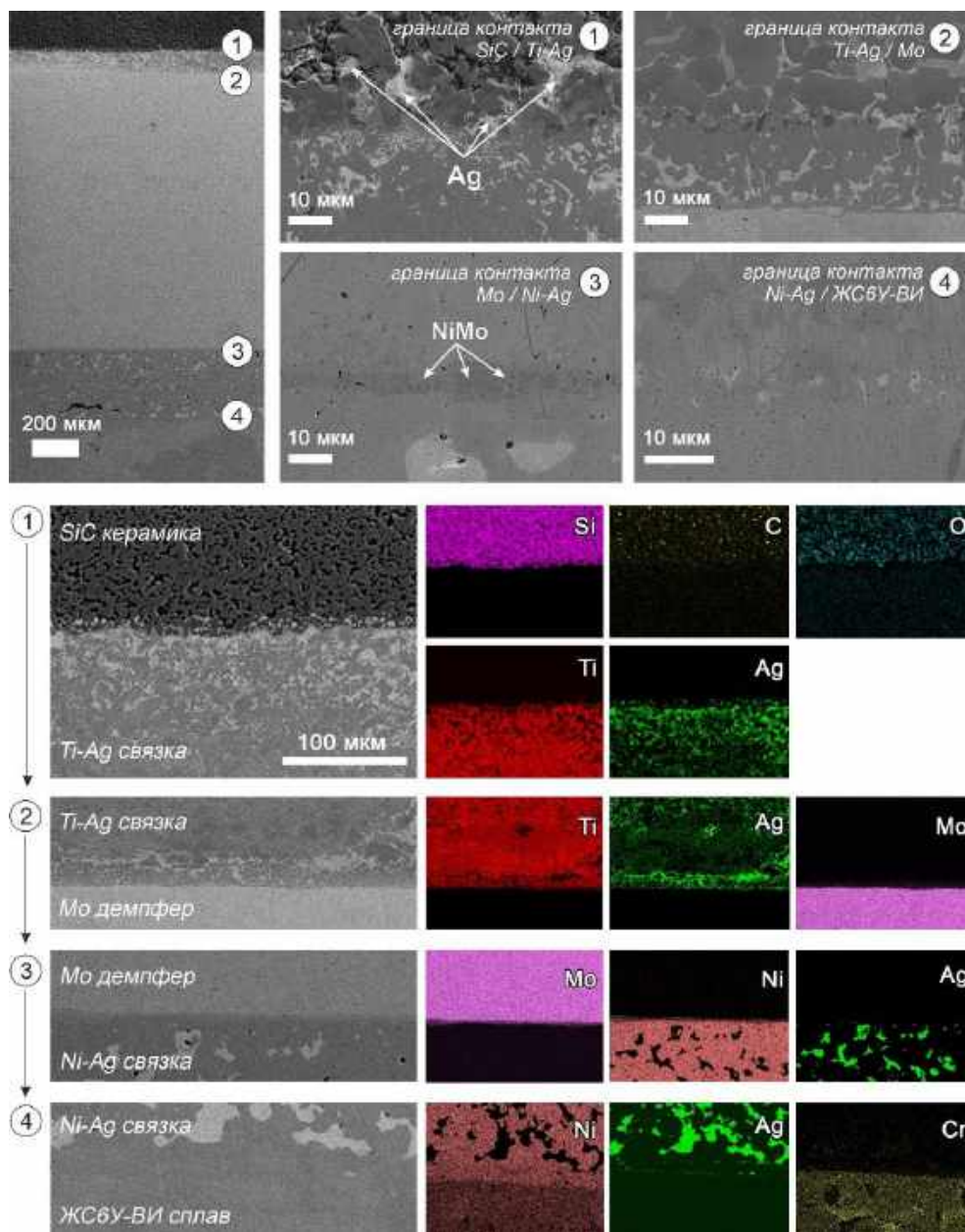


Рисунок 5.33 - РЭМ изображения и ЭДС анализ с поверхности среза образца ФГМ с неразъемным соединением SiC—ЖС6У-ВИ, полученного ИПС.

Области контакта: (1)- SiC-керамика и связка Ti-Ag; (2)- связка Ti-Ag и демпфер Mo; (3)- демпфер Mo и связка Ni-Ag; (4)- связка Ni-Ag и сплав ЖС6У-ВИ

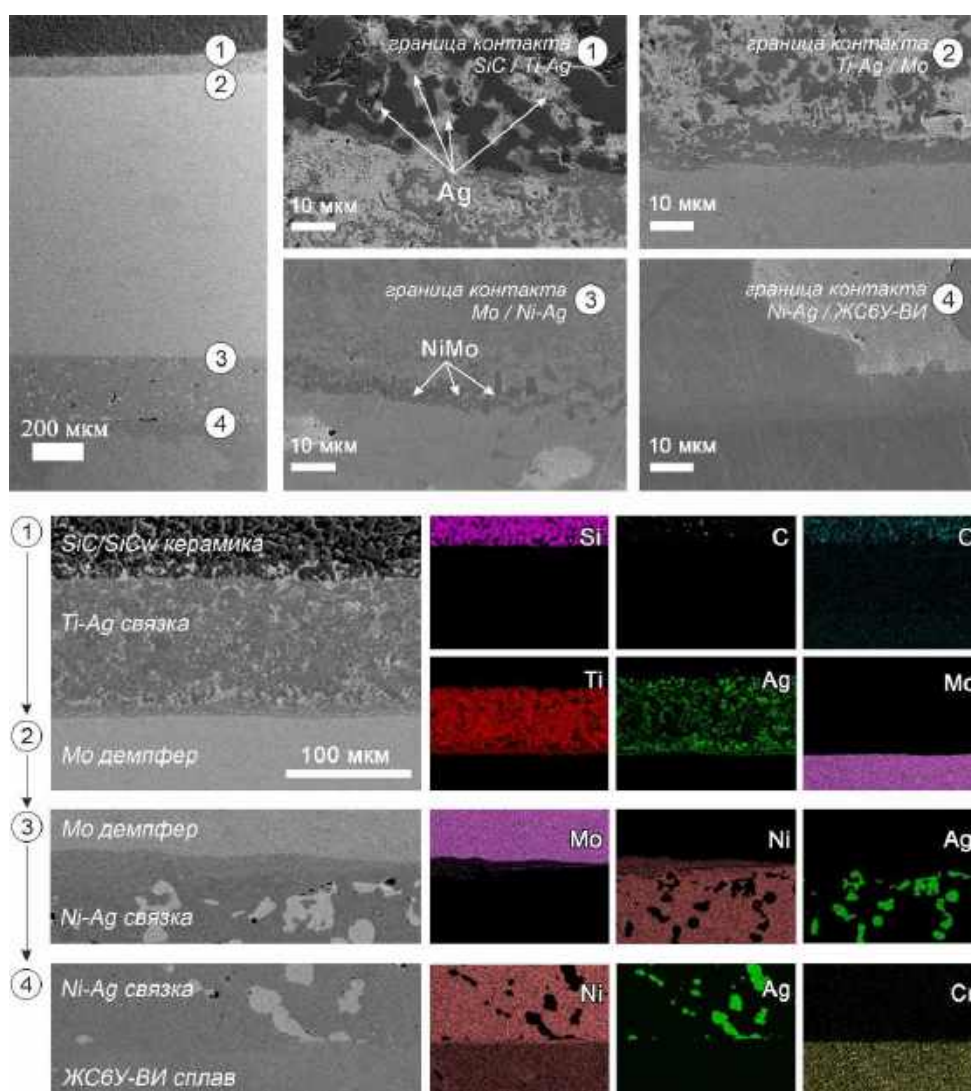


Рисунок 5.34 - ЭДС анализ с поверхности среза образца ФГМ с неразъемным соединением SiC/SiCw—ЖС6У-ВИ, полученного ИПС.

Области контакта: (1)- SiC-керамика и связка Ti-Ag; (2)- связка Ti-Ag и демпфер Мо; (3)- демпфер Мо и связка Ni-Ag; (4)- связка Ni-Ag и сплав ЖС6У-ВИ

Важно подчеркнуть, что ранее обнаруженная трещина в образце SiC/SiCw—ЖС6У-ВИ (см. рис. 5.32б) сформировалась в отдалении от зоны контакта соединяемых слоев: 280 микрометров от интерфейса Ti-Ag и 480 микрометров от Мо-демпфера (см. рис. 5.35). Анализ показал, что причиной возникновения дефекта являются не дефекты в самом соединении слоев, поскольку они не выявлены, а внутренние напряжения, вызванные разницей в ТКЛР. Ранее отмечалось, что керамика с 10 мас.% добавлением вискероов имеет менее однородную плотность упаковки спекаемых частиц, что приводит к увеличению пористости и, как следствие, снижению плотности керамики.

Дополнительным доказательством различия в однородности структуры объема полученных образцов композитов являются результаты рентгеновской микротомографии.

Согласно полученным снимкам пяти слоев вертикального среза отчетливо видно, что в объеме SiC-керамики без добавок, соединенной со сплавом, дефекты в структуре отсутствуют (рис. 5.36а). Напротив, керамика SiC/SiCw в составе с армирующей добавкой характеризуется наличием значительных дефектов в виде крупных проникающих трещин по всему объему (рис. 5.36б). Формирование которых произошло из-за разницы ТКЛР.

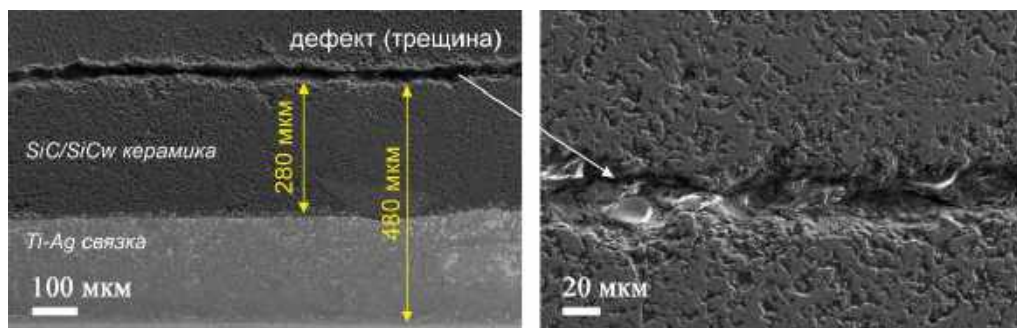


Рисунок 5.35 - РЭМ изображения поверхности среза образца ФГМ с неразъемным соединением (SiC/SiCw—ЖС6У-ВИ) в области дефекта (трещины керамики)

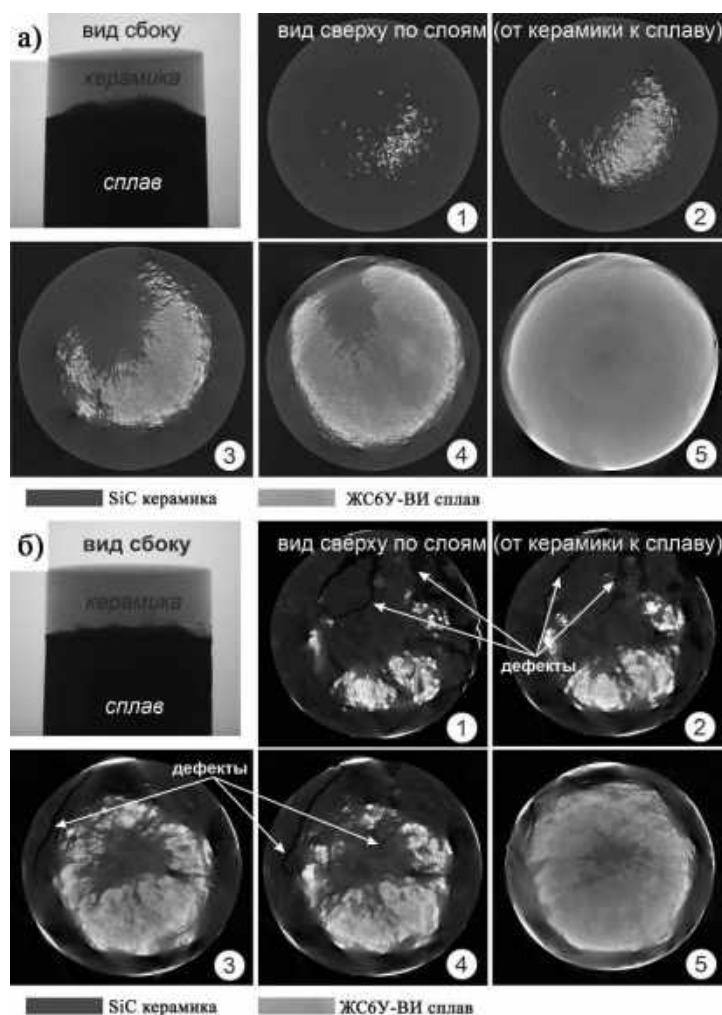


Рисунок 5.36 - Рентгеновская микротомография образцов ФГМ с неразъемным соединением, полученных ИПС: (а)- SiC—ЖС6У-ВИ; (б)- SiC/SiCw—ЖС6У-ВИ. Слои томографических срезов (от 1 до 5) в направлении сверху вниз от керамики к сплаву

5.3.3 ФГМ на основе промышленной SiC-керамики “Композит-1600” и жаропрочного сплава ЖС6У-ВИ

Комплексным физико-химическим анализом был изучен состав и структура образцов заготовок промышленной SiC-керамики (“Композит-1600”) и жаропрочного сплава ЖС6У-ВИ (рис. 5.37), применяемых для формирования образца ФГМ с неразъемным соединением по методике, представленной в гл. 2. п. 2.8.3. Определено, что элементный состав заготовок жаропрочного сплава идентичен для всех исследуемых образцов, по данным ЭДС анализа (рис. 5.35). Согласно карте распределения указанных элементов, очевидно равномерное распределение Ni и Co по поверхности (рис. 5.35).

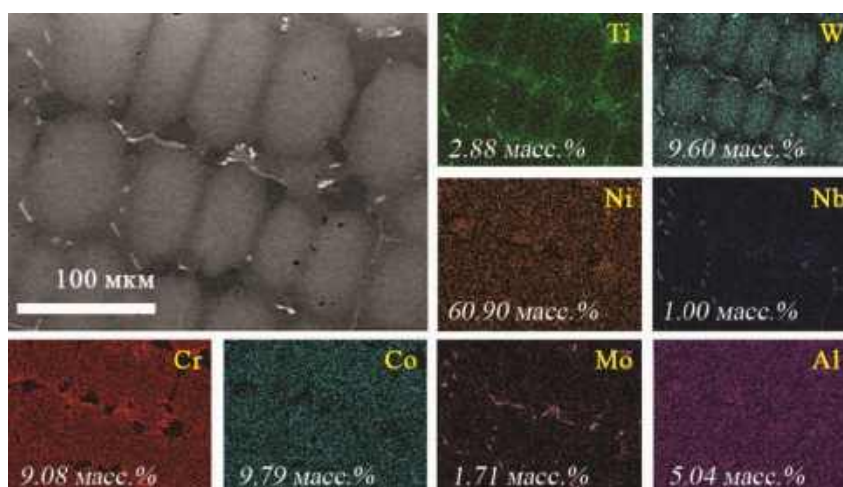


Рисунок 5.37 – РЭМ изображение и ЭДС анализ поверхности образцов заготовок жаропрочного сплава ЖС6У-ВИ

Структура сплава (рис. 5.38) также идентична для всех исследуемых образцов. Отчетливо наблюдаются плоские дефекты (дислокационная сетка внутри зерен), что обусловлено технологией производства сплава. Также видны незначительные кристаллизованные включения, возникающие в результате различной температуры плавления легирующих элементов в составе сплава. Исходя из представленной картины можно предположить, что образец имеет структуру аустенита с крупными зернами, а сталь не подвергалась дополнительной термической обработке.



Рисунок 5.38 - РЭМ изображение поверхности жаропрочного сплава ЖС6У-ВИ

Все образцы заготовок керамики “Композит-1600” имеют идентичный элементный состав, который представлен на рисунке 5.39. ЭДС анализ показал незначительное наличие кислорода (1,17–1,76 мас.%), обусловленное частичным окислением кремния, приводящим к образованию оксидной примеси. Также обнаружены следовые количества натрия (0,07–0,14 мас.%) и фтора (0,6–0,85 мас.%), что может быть связано с особенностями технологического процесса изготовления данной керамики. Карта распределения этих элементов по поверхности образца демонстрирует, что кремний преимущественно сосредоточен в крупных агломератах, в то время как углерод распределен равномерно по исследуемой области поверхности.

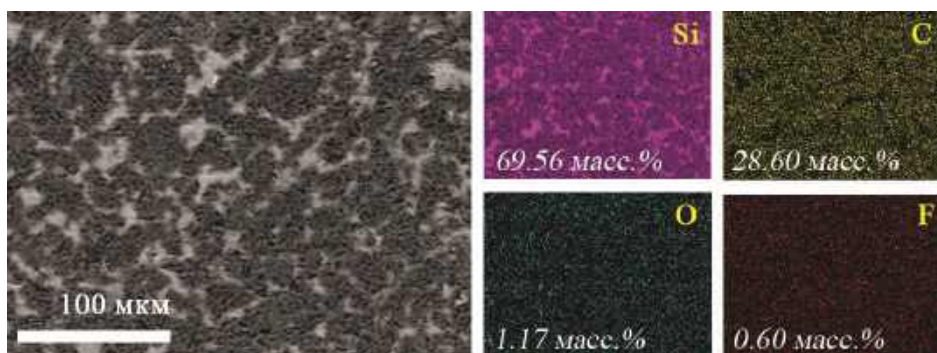


Рисунок 5.39 - ЭДС анализ SiC-керамики (“Композит-1600”): микрофотография исследуемой области поверхности и карта распределения элементов по поверхности

Исследование РЭМ выявило, что керамика не обладает сплошной поверхностью, а характеризуется крупными порами, обусловленными особенностями ее производства (рис. 5.40). Наблюдаются также отдельные участки с неоднородной структурой, представленные крупными монолитными агломератами.

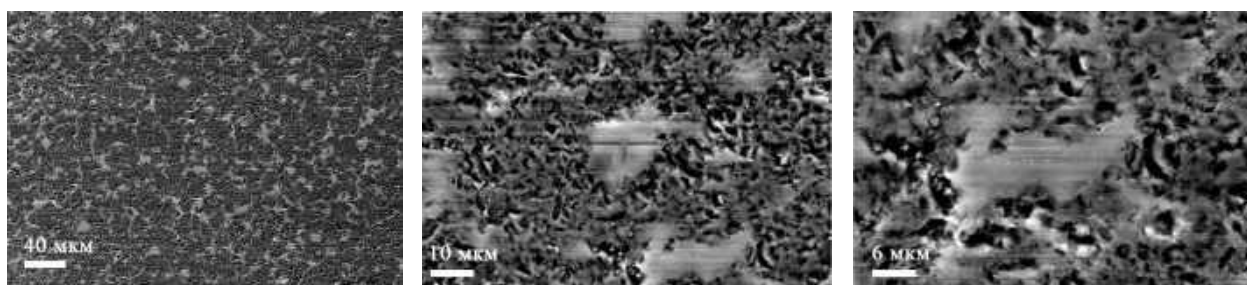


Рисунок 5.40 - РЭМ изображение поверхности SiC-керамики (“Композит-1600”)

Анализ фазового состава керамики выявил две основные фазы (рис. 5.41): фаза SiC гексагональной структуры 6H (PDF номер карточки ICSD 015325) с параметрами ячейки $a=b=3.0806 \text{ \AA}$, $c=15.1174 \text{ \AA}$, пространственной группы $P63mc$; фаза Si кубической структуры (PDF номер карточки ICSD 060389) с параметрами ячейки $a=b=c=5.4298 \text{ \AA}$, пространственной группы $Fd-3m$.

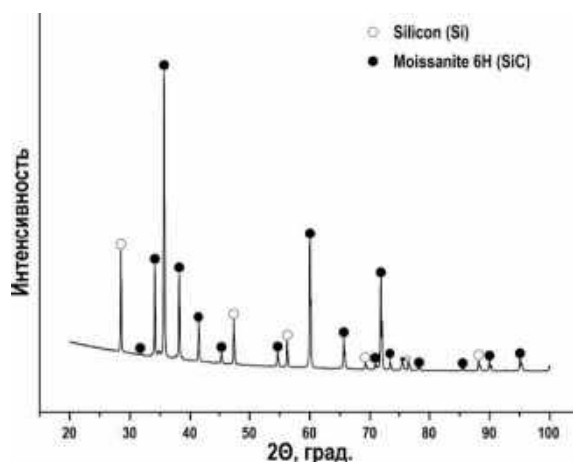


Рисунок 5.41 - Дифрактограмма SiC-керамики (“Композит-1600”)

Для уточнения структуры был проведен расчет фазового состава методом Ритвельда с помощью ПО “TOPAS 3” (табл. 5.1).

Таблица 5.1 - Уточнение структуры образца SiC-керамики (“Композит-1600”) методом Ритвельда

Фаза	Содержание, мас. %	Параметры ячейки, Å			Объем ячейки, Å ³	R _{wp}	GOF
		a	b	c			
SiC	86,89	3.0802	3.0802	15.1146	124.197	6.10	7.48
Si	13,11	5.4237	5.4237	5.4237	159.5543		

Примечание: (R_{wp})- фактор ошибки; (GOF)- фактор соответствия.

Согласно данным, представленным в таблице 5.1, фазовый состав образца “Композит-1600” полностью совпадает с заявленным данными и с результатами РФА (рис. 5.41). Изменения, наблюдаемые в параметрах ячеек, незначительны, что подтверждает высокую достоверность проведенных вычислений, о чем свидетельствуют и низкие значения R_{wp} и GOF.

В ходе проведенных экспериментов были получены три образца, демонстрирующие прочное соединение “керамика-сплав”, которые представлены на рисунке 5.42.



Рисунок 5.42 - Общий вид образцов ФГМ с неразъемным соединением “Композит-1600—ЖС6У-ВИ”, полученных по технологии ИПС, с различной толщиной связки Ti-Ag: 2 мм (образец №1 и №2); 1 мм (образец №3)

С помощью физико-химических методов была исследована структура поверхности и химический состав сплава, керамики и зоны их взаимодействия. Исследования показали, что в поперечном сечении образца преобладают следующие слои (по порядку сверху вниз на рис. 5.43а): (1) SiC-керамика; (2) связка Ti-Ag; (3) демпфер Mo; (4) жаропрочный сплав ЖС6У-ВИ. ЭДС анализ показывает наличие основных элементов, входящих в состав исследуемого образца: керамика (Si, C), связка (Ti-Ag), демпфер (Mo), сплав ЖС6У-ВИ. ЭДС анализ выявил присутствие ключевых компонентов, составляющих исследуемый образец: керамический слой (с содержанием кремния и углерода), связка из титана и серебра, демпфер из молибдена и никелированный сплав (рис. 5.43б). Анализ распределения элементов не обнаружил существенной их диффузии между различными слоями (рис. 5.43в). Обнаружено неравномерное распределение элементов C, Cr, W по исследуемому срезу, что может быть следствием загрязнения поверхности во время ее обработки механическими методами.

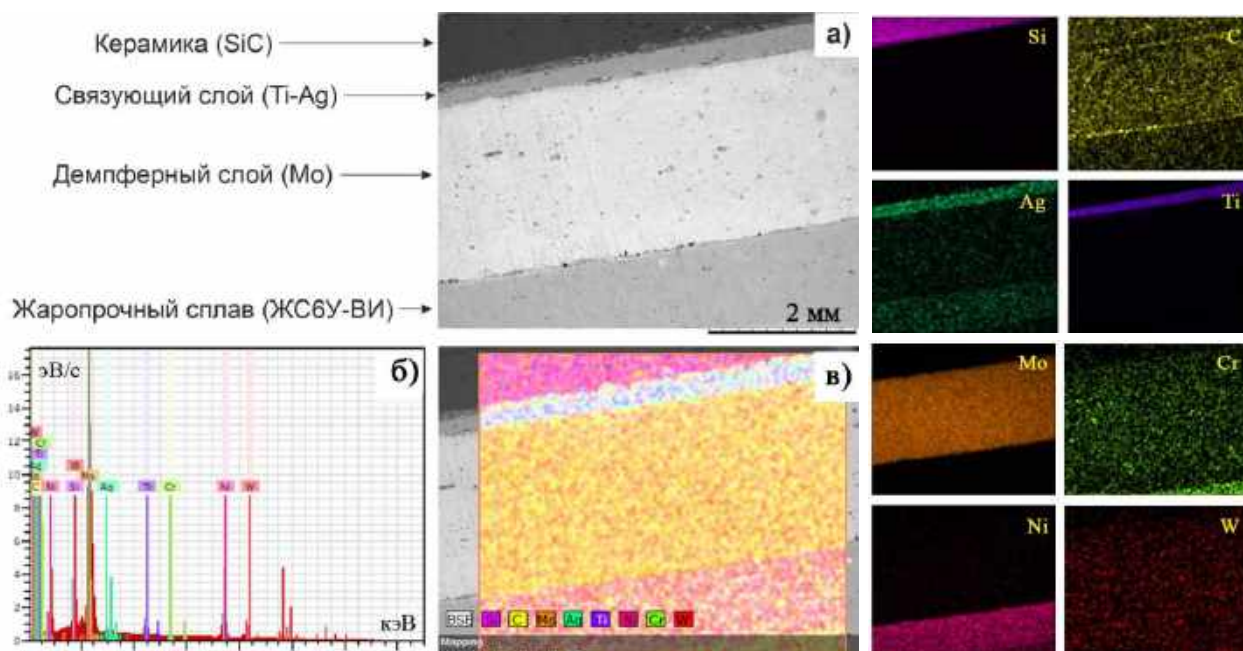


Рисунок 5.42 - Анализ поверхности поперечного среза образца ФГМ с неразъемным соединением “Композит-1600—ЖС6У-ВИ” (образец №1) на границе контакта керамика-сплав: (а)- РЭМ изображение; (б)- ЭДС спектр, полученный с анализируемой области поверхности; (в)- ЭДС анализ с поверхности среза

Исследования РЭМ (рис. 5.43) показали, что контактная поверхность между различными материалами, включая промежуточные слои связки и демпфера, характеризуется однородной структурой вдоль всего соединения. Анализ микроструктуры выявил, что керамика по боковым сторонам вплавляется в плотный слой Ti-Ag на определенную глубину, которая варьируется от 0,5 до 1,5 мм и зависит от толщины самого

слоя связки, составляющего либо 1, либо 2 мм (рис. 5.43а, б). При большей толщине связки (2 мм, образец №1) вблизи зоны соединения наблюдаются дефекты, такие как трещины, на расстоянии порядка 0,5 мм от границы керамики и сплава. Трещины, наблюдаемые на изображении 5.43а, не проникают вглубь керамического материала, что свидетельствует о слабой степени внутреннего напряжения в области стыка “связка-керамика”. В то же время, при тонком слое связки, равном 1 мм (образец №3), процесс сплавления керамики незначителен, и дефекты полностью исключены (рис. 5.43б). В приповерхностном слое контактной зоны обнаружено Ag, что обусловлено его частичным расплавлением и последующей миграцией в пористую структуру керамики (рис. 5.43б).

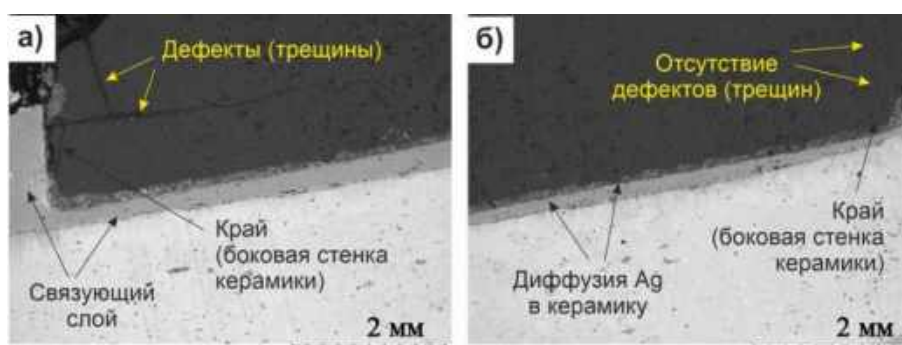


Рисунок 5.43 - РЭМ изображения поверхности поперченного среза образца ФГМ с неразъемным соединением “Композит-1600—ЖС6У-ВИ” на границе контакта керамика-сплав (образец №1): (а)- образец с толщиной связующего слоя (Ti-Ag) 2 мм (образец №1); (б)- образец с толщиной связующего слоя (Ti-Ag) 1 мм (образец №3)

Результаты рентгенофазового анализа указывают на идентичность составов керамики до и после ее соединения с металлом, то есть после термической обработки. Дифрактограмма образца керамики после ее соединения с жаропрочным сплавом идентична дифрактограмме до обработки в условиях ИПС и соответствует представленной на рисунке 5.41. Аналогичная идентичность отмечена и для структуры керамики и сплава до и после обработки в условиях ИПС при формировании неразъемного соединения. Морфология поверхности срезов данных образцов остается неизменной, что установлено по данным РЭМ и продемонстрировано на рисунке 5.44.

Анализ рентгенофазовых спектров показал, что состав керамики остался неизменен, в том числе после проведения термической обработки. Дифрактограмма, полученная после соединения керамики с жаропрочным сплавом в условиях ИПС, совпадает с дифрактограммой исходной SiC керамики (рис. 5.41). Такая схожесть в структуре наблюдается и для керамики, и для сплава, как до, так и после обработки в условиях ИПС при создании неразъемного соединения. Исследование показало, что микроструктура

срезов образцов остается неизменной. Это подтверждается данными, представленными на рисунке 5.44.

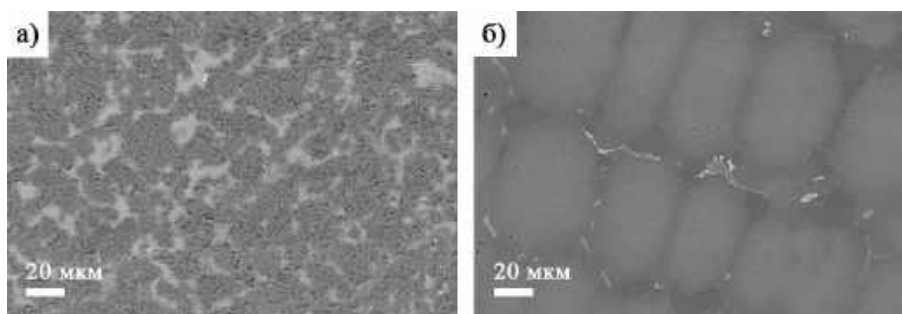


Рисунок 5.44 - РЭМ изображения керамики (а) и жаропрочного сплава (б) в конструкции ФГМ с неразъемным соединением “Композит-1600—ЖС6У-ВИ” (образец №1)

5.3.4 Испытания механической прочности образцов ФГМ с неразъемным соединением

В работе реализованы испытания на определение предела прочности при сдвиге полученных и описанных выше образцов ФГМ с неразъемным соединением на основе SiC-керамики, ее армированной формы, и жаропрочного сплава ЖС6У-ВИ. Данные испытания являются критически важным этапом для обоснования эффективности технологического решения и качества возможных к изготовлению перспективных изделий для газотурбинного двигателя, в частности лопаток турбины, с применением технологии ИПС. Испытания необходимы по следующим ключевым причинам:

- в процессе эксплуатации турбинные лопатки подвергаются комплексным механическим нагрузкам, где сдвиговые напряжения играют существенную роль из-за центробежных сил и газодинамического воздействия потока. Понимание поведения материала при сдвиговых нагрузках критично для прогнозирования эксплуатационной надежности;

- переходная зона между соединёнными керамическим и металлическим компонентами ФГМ является потенциально слабым местом конструкции. При этом именно сдвиговые напряжения часто становятся причиной разрушения в зоне соединения разнородных материалов из-за различия их физико-механических свойств.

- высокотемпературная эксплуатация создает дополнительные термические напряжения на границе раздела материалов из-за различных коэффициентов термического расширения. Испытания на сдвиг позволяют оценить устойчивость соединения в подобных условиях;

- результаты испытаний необходимы для верификации расчетных моделей и оптимизации структуры ФГМ, включая градиент состава и толщину переходной зоны, что

критично для достижения требуемого баланса между жаропрочностью, термостойкостью и механической прочностью;

– полученные данные необходимы для установления предельно допустимых эксплуатационных нагрузок и разработки критериев оценки качества соединения при возможном серийном производстве лопаток.

Испытания проводили для двух серий образцов ФГМ: (1)- на основе SiC-керамики и жаропрочного сплава ЖС6У-ВИ (образцы SiC—ЖС6У-ВИ); (2)- на основе армированной SiC/SiCw-керамики и жаропрочного сплава ЖС6У-ВИ (образцы SiC/SiCw—ЖС6У-ВИ), полученных по технологии ИПС, и описанных в пункте 5.3.2 настоящей главы. Общий вид образцов ФГМ представлен на рисунке 5.45.



Рисунок 5.45 - Общий вид образцов ФГМ с неразъемным соединением на основе SiC-керамики в составе с 10 мас.% SiCw вискером и жаропрочного сплава ЖС6У-ВИ (образцы SiC/SiCw—ЖС6У-ВИ), полученных по технологии ИПС

Для испытаний применяли методику, описанную в гл. 2 п. 2.12 с учетом разработки и изготовления дополнительной оснастки, согласно спроектированной модели (рис. 5.46).

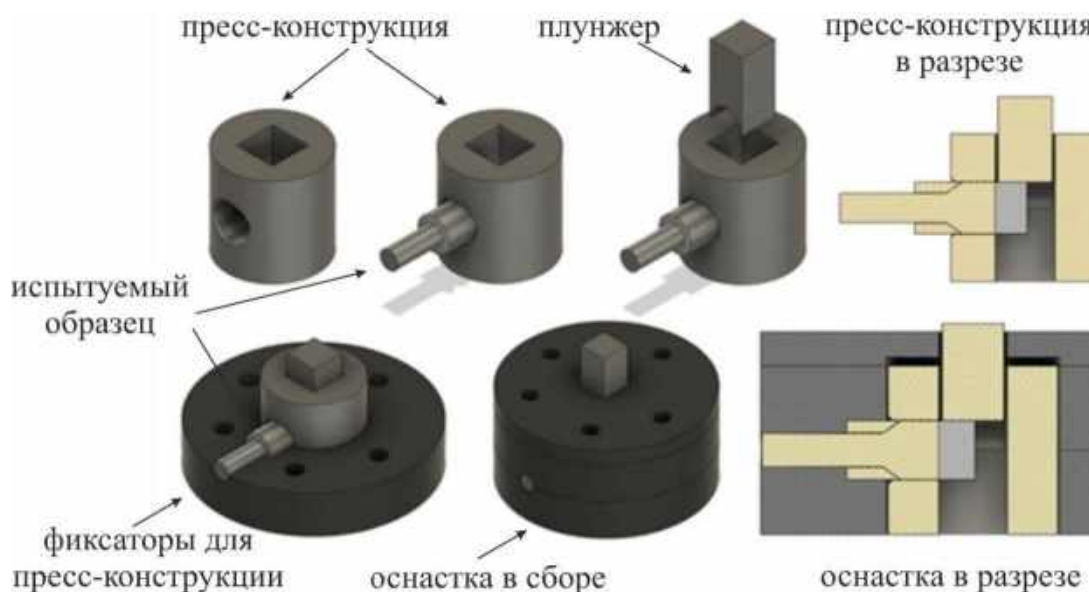


Рисунок 5.46 - 3D модель оснастки для испытаний на определение предела прочности при сдвиге образцов ФГМ с неразъемным соединением, полученных по технологии ИПС

Согласно представленной 3D модели, была изготовлена оснастка для испытаний, комплект которой включал (рис. 5.47а): (1)- металлическую пресс-конструкцию для установки испытуемого образца; (2)- металлический плунжер для осуществления нагрузки на образец; (3)- металлический фиксатор образца; (4 и 5)- пластиковые фиксаторы для металлической пресс-конструкции (верхний и нижний); (6)- пластиковая крышка для отцентровки металлического плунжера; (7)- болты для сборки оснастки. Изготовление составных металлических частей оснастки проводили на токарно-фрезерном оборудовании с числовым программным управлением (ЧПУ), а пластиковые комплектующие получали методом фотополимерной 3D-печати по технологии “Digital Light Processing” (DLP).

Положение испытуемого образца ФГМ в оснастке было регулируемым, то есть образец устанавливался в пресс-конструкцию таким образом, чтобы нагрузка плунжером осуществлялась локально на керамику и не затрагивала переходные (связующие) слои и жаропрочный сплав, как показано на схемах пресс-конструкции и оснастки в разрезе (рис. 5.46) и на оснастке в сборе с установленным испытуемым образцом (рис. 5.47б). Дополнительные фиксаторы для пресс-конструкции необходимы для фиксации испытуемого образца и отцентровки плунжера при осуществлении механической нагрузки во время испытаний.



Рисунок 5.47 - Общий вид комплекта изготовленной оснастки для испытаний на определение предела прочности при сдвиге (а) и сборка оснастки с установкой образца ФГМ для испытаний (б). Описание нумерации комплектующих представлено в тексте

В ходе испытаний образцов ФГМ, поочередно устанавливаемых в конструкцию оснастки (рис. 5.48а) и подвергаемых статической нагрузки на разрывной машине (рис. 5.48б) со скоростью 2 мм/мин при комнатной температуре, было достигнуто их разрушение (рис. 5.49а). Выявлено, что разрушение образцов обусловлено деструкцией керамики в ее объеме – выше уровня сформированного соединения (рис. 5.49б).

Промежуточные связующие и демпферные слои сохранили свою целостность. Толщина фрагмента керамики, оставшегося присоединенным к жаропрочному сплаву, неравномерная по всей области поверхности контакта и отличается для каждого образца (рис. 5.49в). Данный факт указывает на то, что прочность сформированного соединения в области границы контакта керамики и сплава выше, чем прочность керамики в приграничной области сформированного соединения.

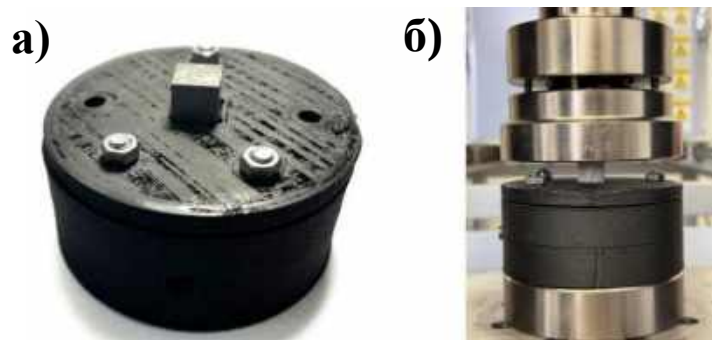


Рисунок 5.48 - Общий вид оснастки в сборе с установленным образцом ФГМ (а) и испытания при статической нагрузке на разрывной машине (б)



Рисунок 5.49 - Общий вид образцов ФГМ с неразъемным соединением после испытаний на определение предела прочности при сдвиге (а), области разрушения образцов (б) и вид поверхности областей разрушения (в)

Согласно полученным результатам испытаний (табл. 5.2) определено, что величины предела прочности при сдвиге для двух серий испытуемых образцов ФГМ различны и соизмеримы для образцов каждой серии. Данный факт указывает на то, что разработанная и предложенная оснастка обеспечивает достоверное проведение испытаний.

Таблица 5.2 - Значения предела прочности при сдвиге для образцов ФГМ с неразъемным соединением, полученных ИПС

Состав образца \ № образца	Предел прочности при сдвиге ($\tau_{пр}$), МПа			Ошибка, МПа
	№1	№2	№3	
SiC—ЖС6У-ВИ	25,6	28,1	27,7	± 5
SiC/SiC _w —ЖС6У-ВИ	19,7	19,6	17,5	± 5

В результате сравнительного анализа полученных результатов с литературными данными (прил. Б, табл. Б.1) следует отметить, что в открытых источниках отсутствуют сведения о величинах предела прочности при сдвиге для подобных композитов на основе SiC и жаропрочных сплавов, в том числе полученных ИПС. При этом имеются работы с испытаниями прочности при сдвиге для композитов соединенного типа на основе SiC/SiC и ее армированных форм, а также единичные работы по соединению SiC с Мо, суперсплавом GH536, твердым сплавом WC-Co и сплавом Ti6Al4V, методами ВС, ГП, лазерной и ультразвуковой сваркой/плавкой, где в качестве связующего и демпферного слоя использованы системы высокоэнтропийных сплавов (ВЭС). Данные системы промежуточных слоев принципиально отличаются от используемых в данной работе. Таким образом следует отметить, что значения рассматриваемой величины механической прочности для SiC/SiC-керамики, полученных вакуумным спеканием и ИПС, с промежуточными слоями на основе ВЭС, находятся в пределах 11–61 МПа. Предел прочности соединения SiC с указанными выше сплавами варьируется от 25–77,8 МПа, а для системы SiC/Мо составляет в пределах 15–60 МПа, в зависимости от состава и толщины промежуточного (связующего и демпферного) слоя. Очевидно, что в сравнении с SiC/Мо, как наиболее подходящего примера, механическая прочность разработанных в работе ФГМ образцов находится в соизмеримых пределах 17,5–27,7 ± 5 МПа (табл. 5.2 и прил. Б, табл. Б.1). При этом следует обратить внимание на то, что температура и время ИПС значительно ниже, чем в указанных примерах (1150–1500 °С, 5–60 мин), и не превышают 1000 °С и 5 мин соответственно. Этот факт указывает на преимущество ИПС по сравнению с другими рассматриваемыми методами для получения разрабатываемых ФГМ, так как данные режимы ограничены термоустойчивостью жаропрочных сплавов и не должны превышать 1050–1200 °С для сохранения их свойств. В том числе технология в промышленном исполнении должна обеспечивать равномерный разогрев всей соединяемой поверхности материалов с точным температурным контролем, а также обеспечивать работу с изделиями крупногабаритной формы и сложного профиля, что в ряде случаев трудно достижимо при лазерной и ультразвуковой сварки/плавки.

5.4 Разработка способа и исследование механизма формирования ФГМ с неразъемным соединением профиля лопатки турбины, получаемого по технологии искрового плазменного спекания

Согласно описанным выше результатам, в работе проведена разработка способа получения ФГМ с неразъемным соединением сложной геометрической формы с профилем лопасти лопатки ГТД, с применением технологии ИПС. Для данного ФГМ исследован механизм формирования неразъемного соединения между высокотемпературной SiC-керамикой и высоколегированной сталью X18H15, с учетом изучения фазообразования в процессе атомной диффузии на границах контактов различных слоев, в условиях ИПС.

В работе за основу создаваемого ФГМ был взят профиль лопатки ГТД (рис. 5.50а), получение которого осуществляли путем соединения фрагментов SiC-керамики и высоколегированной стали (рис. 5.50б), предварительно полученных по технологии ИПС. Формирование неразъемного соединения в данном ФГМ (рис. 5.50в) осуществлялось с применением ранее подобранного и испытанного (см. п. 5.3.1) связующего компонента системы нанопорошков Ti-Ag и демпферного компонента Mo. Примеры последующего применения данного ФГМ в конструкции лопатки ГТД также отражены на моделях ниже (рис. 5.50г, д).



Рисунок 5.50 - 3D модели: (а)- лопатка ГТД; (б)- фрагменты ФГМ профиля лопатки из керамики и сплава/стали; (в)- ФГМ с неразъемным соединением; (г, д)- пример конструкции лопатки ГТД с замком на основе ФГМ с неразъемным соединением

Для получения ФГМ с заданным сложным профилем, первоначально, была спроектирована модель пресс-формы с требуемой геометрией и кривизной внутренней рабочей зоны, соответствующей профилю лопатки турбины (рис. 5.51а), которая соответствует модели на рисунке 5.50а. Конструкция пресс-оснастки отличалась от стандартного типа пресс-форм для процесса ИПС, так как не имела правильной цилиндрической формы. Выбор данной геометрии для пресс-формы был обусловлен необходимостью снижения тепловпотерь при ее разогреве, а также для достижения

равномерности распределения механических напряжений в ее объеме при прессовании в процессе ИПС.

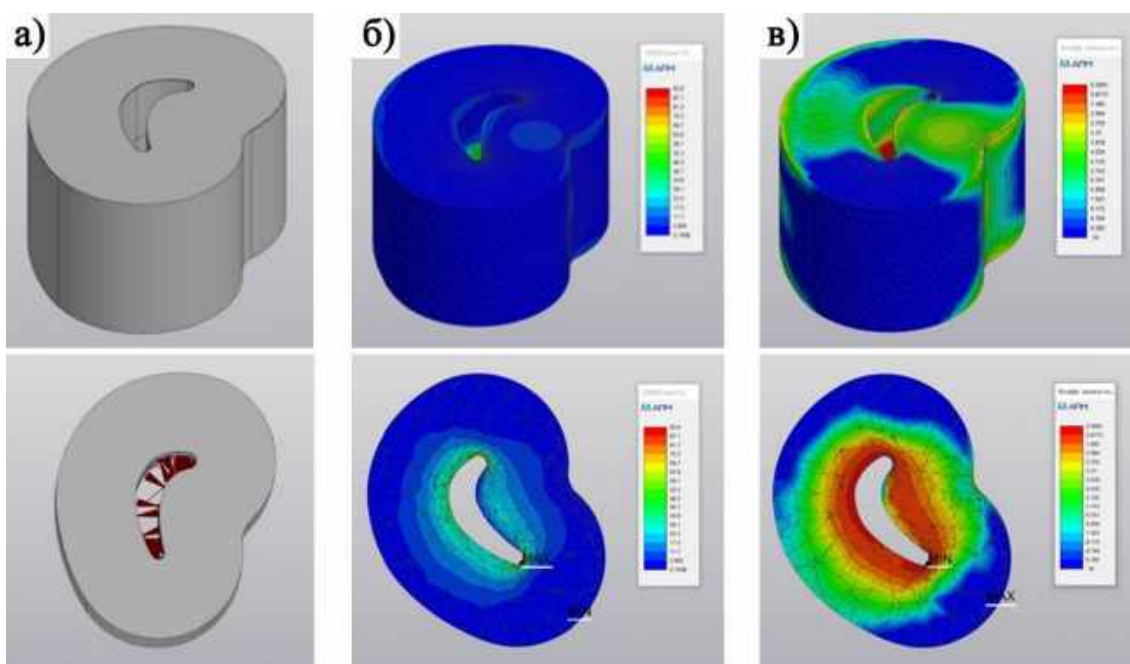


Рисунок 5.51 - 3D модели пресс-формы для изготовления ФГМ с неразъемным соединением профиля лопатки турбины: общая модель (а), модели с графическим отображением результатов расчёта напряжений (б) и коэффициентов запаса прочности (в)

В ходе проектирования пресс-формы был произведен расчёт напряжений и коэффициентов запаса прочности для данной конструкции по методу конечных элементов (МКЭ) с использованием ПО “КОМПАС-3D” (v21, приложение APM FEM). Данный численный метод позволил проанализировать поведение конструкции сложной геометрии под действием механической нагрузки (прессования), приложенной на середину (внутреннюю рабочую область) пресс-формы в месте расположения разогреваемого образца. Из результатов расчёта следует, что наибольшие напряжения в материале пресс-формы возникают на закруглённых концах внутренней рабочей зоны, причём максимальная концентрация напряжений прогнозируется на закруглении с меньшим углом, как показано на модели рисунок 5.51б. Дополнительно к расчёту напряжений в пресс-форме была произведена оценка надёжности по коэффициенту запаса при заданной нагрузке прессования. Результаты отражены на модели рисунок 5.51в, которые показали, что возникающие напряжения фактически не затрагивают части пресс-формы в наиболее слабом ее сечении, с учетом выбранных размеров формы. Таким образом, дальнейшее увеличение толщины стенки пресс-формы является нецелесообразным, так как не повысит ее прочность, но при этом может существенно увеличить теплопотери при ее разогреве в условиях ИПС.

Согласно вышеописанному методом фрезерования с числовым программным управлением была изготовлена требуемая пресс-оснастка, комплект которой включал пресс-форму и плунжера (2 шт) из прессованного графита марки МПГ-8 (рис. 5.52).

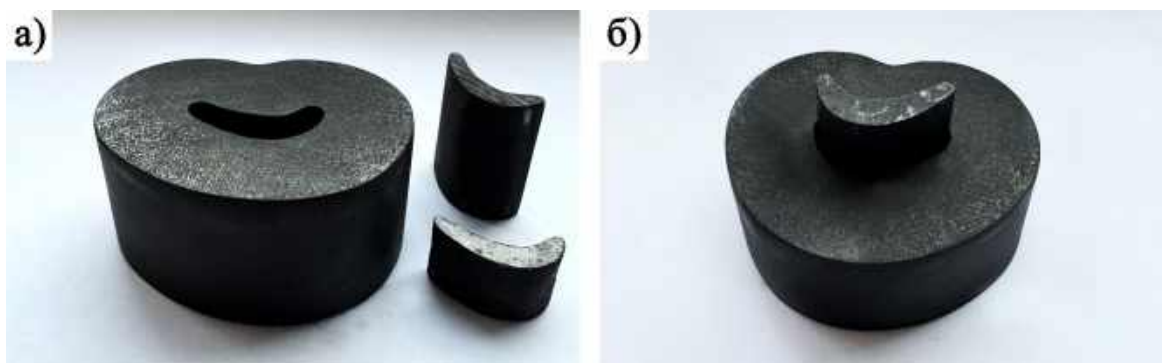


Рисунок 5.52 - Пресс-оснастка для изготовления ФГМ с неразъемным соединением и профилем лопатки турбины в разобранном (а) и собранном (б) виде

С использованием изготовленной пресс-оснастки (рис. 5.52) и согласно ранее установленным оптимальным режимам ИПС (см. п. 5.2.1), и методике в гл. 2 п. 2.8.4, были получены образцы заготовок SiC-керамики и стали X18H15 сложной формы (рис. 2.7 и 2.8) для последующего получения ФГМ с неразъемным соединением профиля лопатки турбины. По результату экспериментов, согласно методике в гл. 2 п. 2.8.4 с использованием указанных заготовок, а также металлических добавок в виде связующего Ti-Ag и демпфера Mo, при ранее установленных режимах ИПС (см. п. 5.3.1), в работе был успешно получен ФГМ с неразъемным соединением профиля лопатки турбины целостной формы (рис. 5.53).



Рисунок 5.53 - ФГМ с неразъемным соединением профиля лопатки турбины

Как было указано ранее, для оценки качества полученного ФГМ был исследован механизм формирования неразъемного соединения, с учетом изучения процессов фазообразования при атомной диффузии на границах контактов различных слоев, протекающих в условиях ИПС. Для этого исследовали поверхность поперечного среза ФГМ с применением микрофокусного рентгенофазового анализа на источнике СИ, согласно методике в гл. 2 п. 2.11 и растровой электронной микроскопии.

Согласно результатам микроскопии, получены РЭМ изображения морфологии поверхности соединенных слоев (макрослой) исследуемого среза (рис. 5.54а). Установлено, что неразъемное соединение состоит из двух основных макрослоев SiC-керамики и стали X18H15, а также промежуточных макрослоев в виде связующего Ti-Ag и демпфера из Mo. Основными границами данных макрослоев в области контактов их соединения являются (рис. 5.54б): (1) SiC-керамика и связка Ti-Ag; (2) связка Ti-Ag и демпфер Mo; (3) демпфер Mo и связка Ti-Ag; (4) связка Ti-Ag и сталь X18H15. По данным РЭМ (рис. 5.54б) видно, что морфология всех контактирующих друг с другом макрослоев имеет индивидуальную специфику. Отчетливо наблюдается неоднородность структуры в области контактов макрослоев, которая главным образом связана с гетерофазностью системы. Очевидно, что гетерофазность обусловлена формированием новых фаз на границе контактов макрослоев, что сопровождается образованием дополнительных микрослоев (рис. 5.54б). Этот эффект вызван активной диффузией атомов между макрослоями в условиях искрового плазменного разогрева всей системы при получении ФГМ. Дальнейшая работа была направлена на идентификацию новообразованных фаз в составе микро- и макрослоев, а также на изучение их структурных изменений. Это позволило охарактеризовать процесс атомной диффузии между слоями и установить механизм формирования неразъемного соединения в конструкции получаемого ФГМ сложной формы. Для этого, с применением μ РФА на источнике СИ, было проведено сканирование поверхности поперечного среза образца в направлении от SiC-керамики к стали X18H15 (область размером около 8 мм в длину). В результате была получена соответствующая дифракционная картина для данной области поверхности среза (рис. 5.54в).

Общая дифракционная картина μ РФА (рис. 5.54в) указывает на наличие сложной гетерофазной системы, как и было отмечено выше, согласно РЭМ (рис. 5.54б). Детализированное исследование областей каждого отдельного контактирующего макрослоя представлено далее.

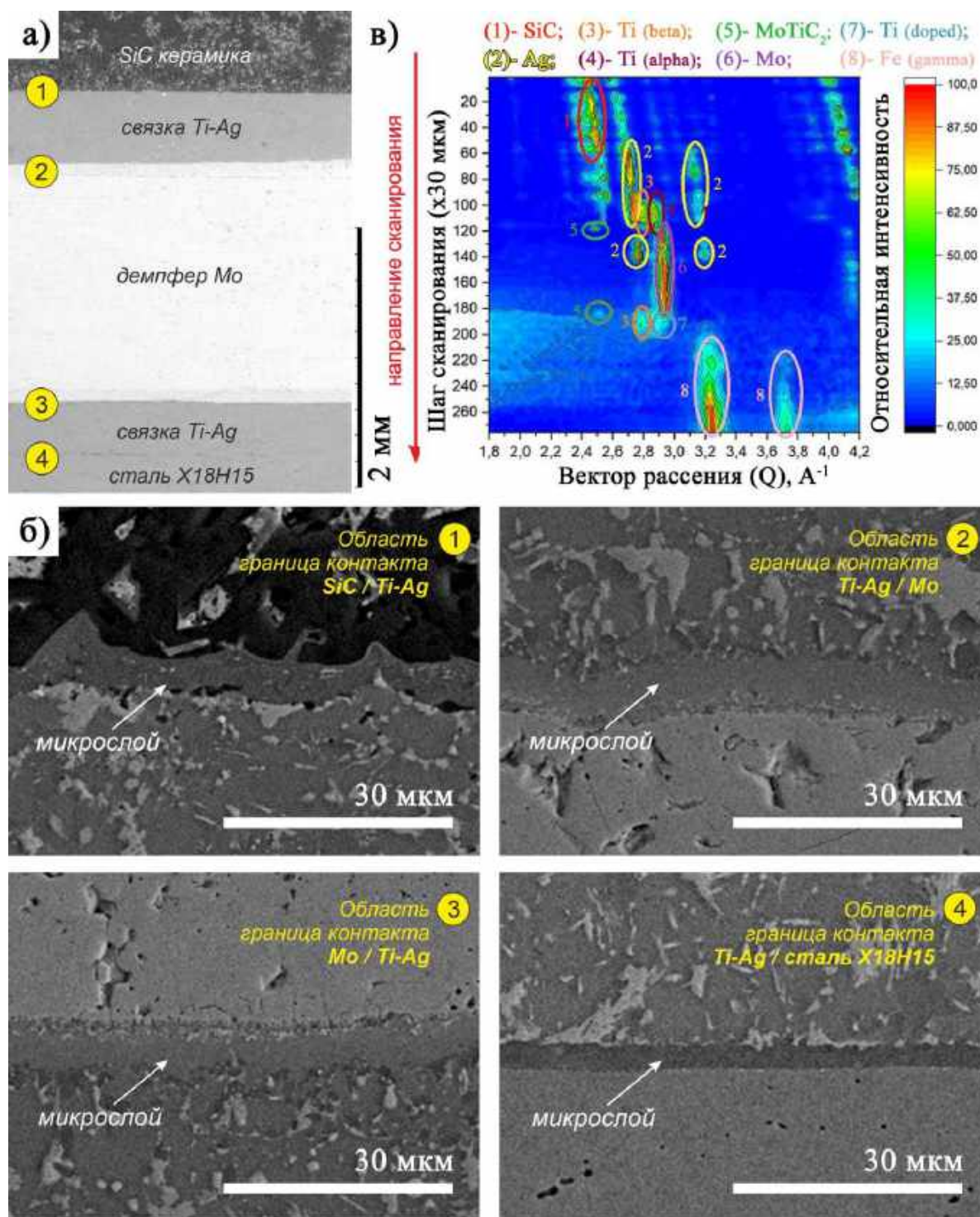


Рисунок 5.54 - РЭМ изображения всей поверхности поперченного среза (а) и детализированных областей границ контактов соединенных макрослоев (б) ФГМ с неразъемным соединением, а также дифракционная картина для всей области среза (в)

Область (1): граница контакта макрослоев SiC-керамики и Ti-Ag

На снимке РЭМ (рис. 5.55а) и согласно картам распределения элементов ЭДС анализа (рис. 5.55б) видно, что на границе контакта макрослоев в *Области (1)* диффузия Si в объем связующего слоя не наблюдается (рис. 5.55б). При этом определено, что

происходит объемная миграция Ag в приповерхностную область SiC-керамики, где Ag заполняет ее пористый объем (рис. 5.55б).

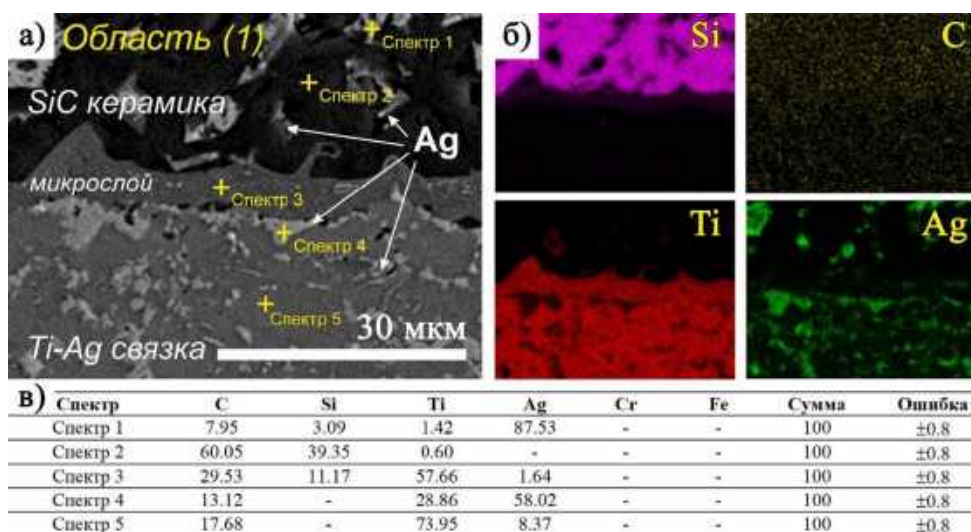


Рисунок 5.55 - РЭМ изображение (а), карты распределения элементов (б) и количественный ЭДС анализ (мас.%) (в) в области границы контакта макрослоев SiC-керамики и Ti-Ag, полученные с поверхности среза ФГМ с неразъемным соединением

Данные количественного ЭДС (рис. 5.55в), полученные в локальных областях поверхности (спектры на рис. 5.55а), подтверждают миграцию Ag в приповерхностную область SiC-керамики с заполнением ее пористого объема (рис. 5.55а-в, спектр 1). Этот факт обусловлен частичным переходом Ag в расплав и последующим смачиванием поверхности керамики. Это явление ожидаемо для данного процесса ввиду чуть более низкой температуры плавления Ag (961,8 °C), по сравнению с выбранным режимом получения образца ФГМ (1000 °C). Наличие сравнительно небольшого количества Ti в указанной локальной точке съемки спектра 1 с поверхности, обусловлено возможностью образования твердого раствора Ti-Ag, согласно соответствующей фазовой диаграмме [437]. Также следует отметить, что согласно литературным данным частичный расплав Ag является благоприятным для данного процесса, так как, во-первых, обеспечивает смачивание поверхности SiC-керамики, увеличивая ее адгезию [438]. Во-вторых, Ag способно частично компенсировать различие в ТКЛР между керамикой и металлом уменьшая внутренние деструктивные напряжения, как показано в литературе [438].

Объемная диффузия Ti в керамику не наблюдается. Его содержание на поверхности SiC составляет в пределах погрешности метода измерения $\pm 0,6$ мас.% (рис. 5.55а-в, спектр 2). При этом отмечено формирование тонкого (<1 мкм) микрослоя, морфология которого отличается от основных макрослоев. Состав данного микрослоя по данным ЭДС отвечает 70,51 мас.% Ti и 7,7 мас.% Ag (рис. 5.55а-в, спектр 3). По мере отдаления от границы

контакта с SiC-керамикой в объем связующего слоя элементный состав представляет собой смесь Ti и Ag, где последнее образовано агломератами различного неравномерного размера (рис. 5.55а-в, спектр 5 и 6).

Исследование фазового состава по данным μ РФА позволило установить, что керамика в полученном образце ФГМ представлена двухфазной системой β -SiC кубической (политип 3C-SiC) и гексагональной SiC (политип 6H-SiC модификаций (рис. 5.56а и б). Фазовый состав керамики не претерпевает изменений по мере приближения к границе контакта макрослоев SiC-керамики и Ti-Ag, что видно на покадровых дифрактограммах (рис. 5.56б). Незначительные изменения в интенсивности дифракционных пиков связаны с особенностями метода съемки, захватывающему малую область анализа (около 30 мкм в диаметре). При таких условиях съемки, в случае существенной неоднородности распределения фаз в образце, существует вероятность того, что выбранная область анализа может не включать (или включать частично) участки, содержащие одну из идентифицированных ранее фаз.

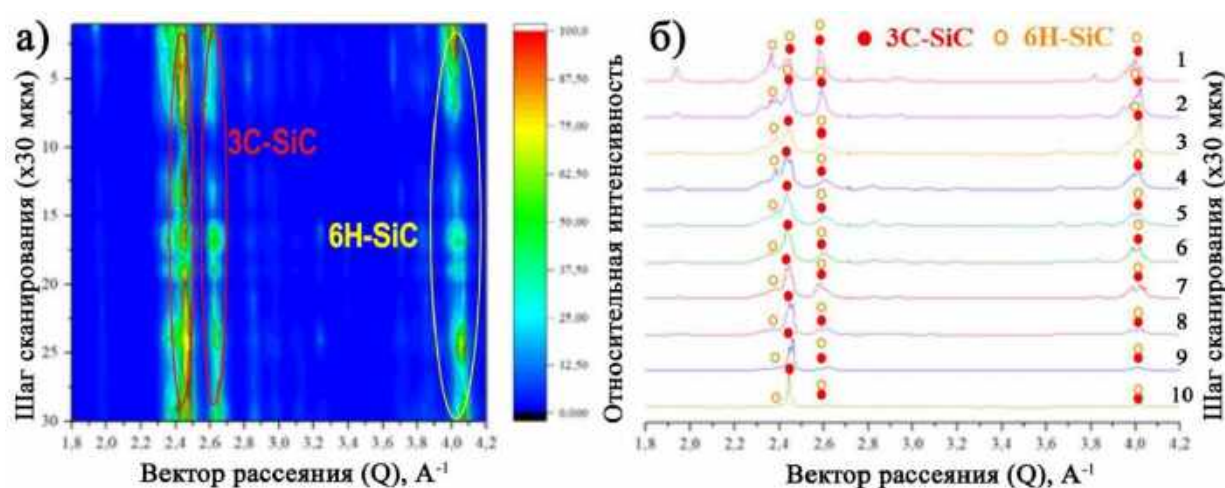


Рисунок 5.56 - Дифракционная картина (а) и дифрактограммы (б) SiC-керамики, полученные с поверхности поперченного среза ФГМ с неразъемным соединением

По мере приближения к области границы контакта макрослоев SiC-керамики и Ti-Ag при съемке μ РФА фазовый состав, как и было идентифицировано выше, представлен двумя основными отдельными кристаллическими фазами кубического и гексагонального β -SiC и Ag (рис. 5.57а). Это также согласуется с ранее представленным РЭМ анализом (рис. 5.55а). Также, на детализированных дифрактограммах покадровой съемки (рис. 5.57б) отчетливо видно наличие дифракционных пиков, соответствующих фазам SiC и Ag. Некоторые различия в интенсивности пиков, соответствующих Ag, вероятно, обусловлены наличием растворенного в нем Ti, что может способствовать частичному образованию

твердого раствора, что и искажает дифракционную картину. Наличие Ti в данной области было подтверждено ранее (рис. 5.55в спектр 1).

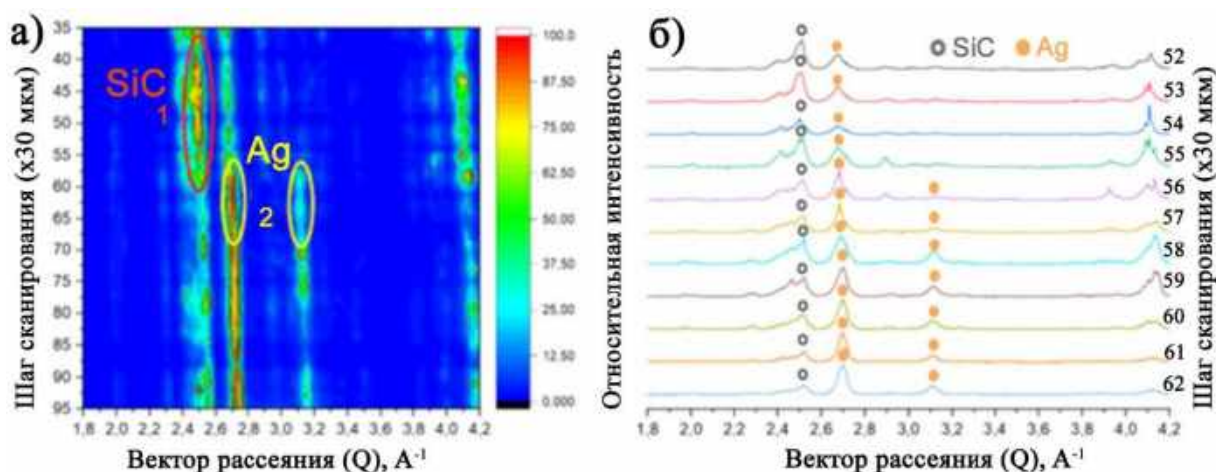


Рисунок 5.57 - Дифракционная картина (а) и дифрактограммы (б) области контакта макрослоев SiC-керамики и Ti-Ag (*Область (1)*), полученные с поверхности поперечного среза ФГМ с неразъемным соединением

Дальнейший анализ μ РФА (рис. 5.58), при последовательном смещении в область границы контакта SiC и Ti-Ag, позволил установить следующие особенности фазового состава. В исследуемой области идентифицированы фазы Ag и SiC, а также полиморфные модификации α -Ti и β -Ti. Установлено монотонное снижение интенсивности рефлексов SiC по мере отдаления от керамики, вплоть до их полного исчезновения, после чего регистрируются только фазы α -Ti и β -Ti и Ag, относящиеся к металлической связке (рис. 5.58а, б).

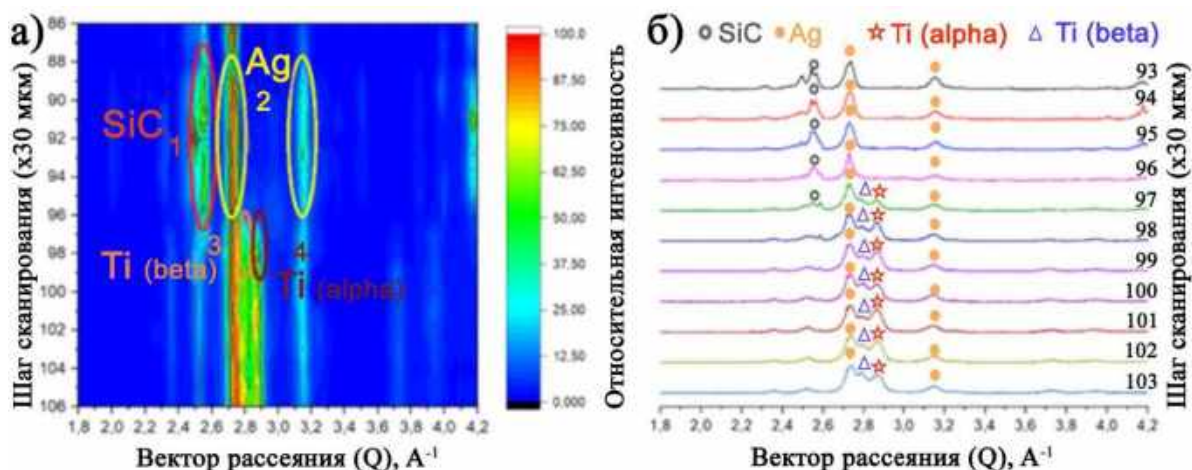


Рисунок 5.58 - Дифракционная картина (а) и дифрактограммы (б) области границы контакта макрослоев SiC-керамики и Ti-Ag (*Область (1)*), полученные с поверхности поперечного среза ФГМ с неразъемным соединением

При сопоставлении дифрактограмм (рис. 5.58) с данными РЭМ (рис. 5.55б) определено, что переходный микрослой, сформированный между макрослоями SiC и Ti-Ag, включает фазы α -Ti и β -Ti. Образование обеих полиморфных модификаций Ti в виде микрослоя обусловлено возникновением локального температурного градиента в области контакта макрослоев SiC и Ti-Ag, из-за различия теплофизических характеристик керамики и металлической связки. Более низкая теплопроводность SiC-керамики по сравнению с металлической связкой Ti-Ag приводит к формированию зоны локального перегрева на границе раздела фаз, что обеспечивает условия для $\alpha \rightarrow \beta$ полиморфного превращения Ti. Также, формирование β -Ti дополнительно обусловлено легирующим влиянием Ag, которое, являясь β -стабилизирующим элементом, образует с Ti твердый раствор [437]. Согласно равновесной диаграмме состояния системы Ti-Ag, растворение серебра в титане приводит к понижению температуры полиморфного $\alpha \rightarrow \beta$ превращения [439]. В результате в исследуемой области формируется гетерофазная система, характеризующаяся сосуществованием α - и β -модификаций Ti.

Учитывая, что изначальная металлическая связка Ti-Ag включает фазу α -Ti то, вероятно образование псевдо- α сплава, либо $\alpha + \beta$ сплава Ti в зависимости от количества его β -модификации в смеси. Как известно [440], псевдо- α сплавы могут содержать до 4 %, а $\alpha + \beta$ сплавы от 25 до 50 % β -модификации Ti. Образование подобных сплавов имеет положительный эффект, поскольку известно, что псевдо- α сплавы Ti обладают отличной свариваемостью, а также высокой пластичностью и прочностью при сжатии [441]. Как, например, широко известный сплав VT20, являющийся псевдо- α сплавом Ti, имеет показатели прочности на сжатие 950–1150 МПа [441]. Более того, образование $\alpha + \beta$ сплава Ti также приводит к повышению жаропрочности [441]. Таким образом, новообразованный связующий микрослой на границе контакта SiC-керамики и связки Ti-Ag, в виде псевдо- α или $\alpha + \beta$ сплава, обеспечивает пластичное и жаропрочное неразъемное соединение.

Область (2): граница контакта макрослоев Ti-Ag и Mo

На РЭМ снимке и согласно картам ЭДС распределения элементов (рис. 5.59а, б) видно, что объемная диффузия основных элементов между макрослоями незначительна. В отличие от предыдущего макрослоя, в данном случае, Ag локализовано в составе связки Ti-Ag (рис. 5.59а-в, спектр 1 и 2). При этом, как и было уже отмечено выше, на границе контакта макрослоев имеется микрослой (толщина <1 мкм), который по данным ЭДС сформирован преимущественно из 44,38 мас.% Ti, 33,04 мас.% C и 17,31 мас.% Mo и меньшего количества 4,23 мас.% Ag (рис. 5.59а-в, спектр 3 и 4).

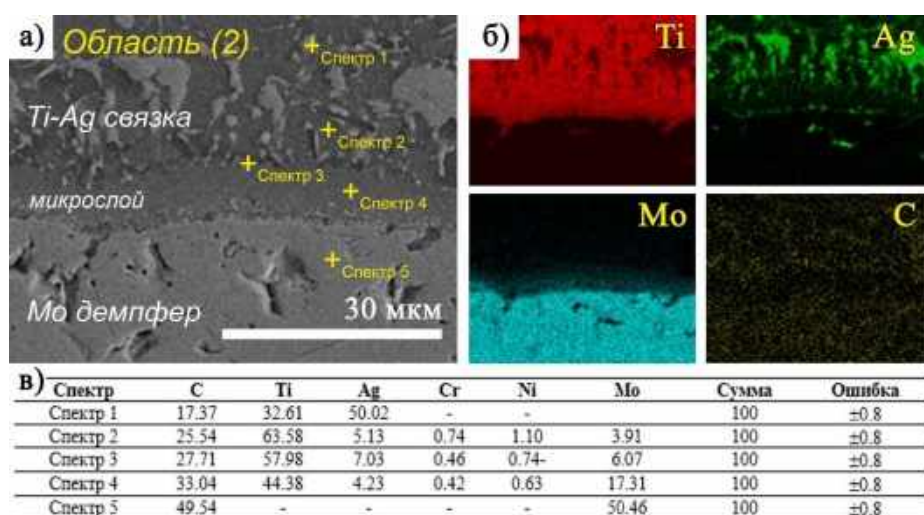


Рисунок 5.59 - РЭМ изображение (а), карты распределения элементов (б) и количественный ЭДС анализ (мас.%) (в) в области границы контакта макрослоев Ti-Ag и Мо, полученные с поверхности поперечного среза ФГМ с неразъемным соединением

По данным μ РФА (рис. 5.60а, б) на границе контакта макрослоев *Области (2)* (при перемещении от макрослоя Ti-Ag к Мо) идентифицировано наличие фаз Ag, α - и β -Ti, карбидного интерметаллида MoTiC_2 и фазы Мо. В этой связи определено, что ранее выявленный на РЭМ изображениях (рис. 5.54б и 5.59а) микрослой, образованный на границе контакта макрослоев Ti-Ag и Мо, состоит из сложного карбида MoTiC_2 . Образование фазы MoTiC_2 обычно связывают с реакцией трех компонентов: свободного С, TiC и Мо [442]. Взаимодействие сопровождается уменьшением количества свободного С в системе, что предотвращает его скапливание на границе раздела, тем самым повышая прочность соединения в месте контакта. Более того, образование распределенного MoTiC_2 в твердом растворе на основе Ti обеспечивает его упрочнение, а также снижает ТКЛР.

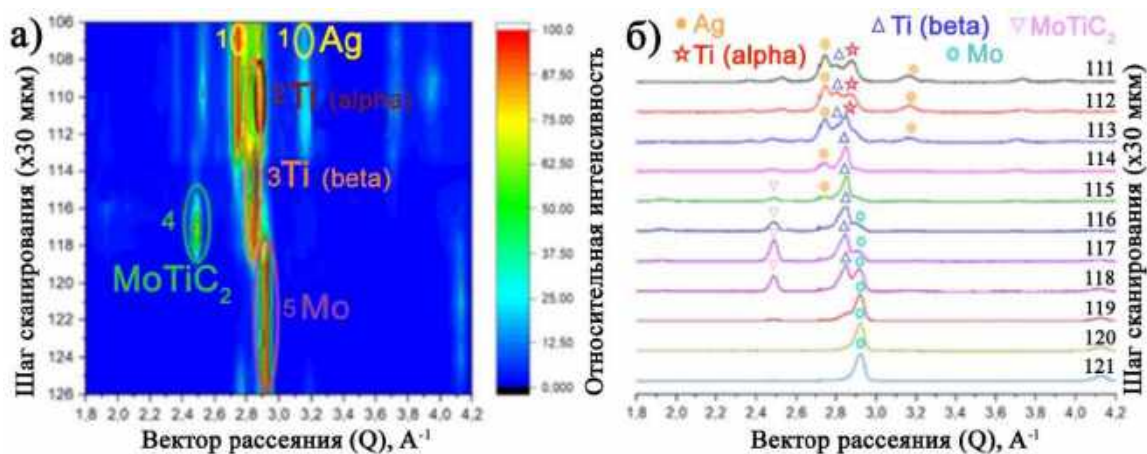


Рисунок 5.60 - Дифракционная картина (а) и дифрактограммы (б) области границы контакта макрослоев Ti-Ag и Мо (*Область (2)*), полученные с поверхности поперечного среза ФГМ с неразъемным соединением

Как было описано выше, наличие α - и β - модификаций Ti, предполагает образование псевдо- α или $\alpha+\beta$ сплава Ti. Известно, что Mo является β -модификатором для Ti, понижающим температуру полиморфного $\alpha \rightarrow \beta$ превращения Ti [437]. С учетом указанного, в данном случае образование β -Ti связано с частичным его легированием Mo, диффундируемого из макрослоя демпфера, как показано на картах ЭДС (рис. 5.59б). Легирование молибденом приводит к повышению эксплуатационных характеристик титановых сплавов, таких как жаропрочность, механическая прочность и коррозионная стойкость. Такой набор характеристик положительно влияет на надежность сформированного соединения керамики и молибдена.

Наличие идентифицированных фаз Ag, α - и β -Ti и MoTiC₂ Ag, при переходе к макрослою Mo полностью исключаются (рис. 5.60а, б).

Область (3): граница контакта макрослоев Mo и Ti-Ag

Микроструктура и элементный состав границы контакта макрослоев *Области (3)* (рис. 5.61) аналогичны рассмотренной выше *Области (2)* (рис. 5.59). Диффузия Ag, Ti и Mo между макрослоями незначительная (рис. 5.61). Как и в случае анализа *Области (2)* на границе контакта макрослоев Mo и Ti-Ag также наблюдается сформированный микрослой (рис. 5.61а). По данным ЭДС анализа микрослой состоит из 50,41 мас.% Ti, 14,56 мас.% Mo и 28,25 мас.% C (рис. 5.61б, в, спектр 3), с незначительной примесью 4,7 мас.% Ag. Ранее состав этого слоя был идентифицирован как фаза карбидного интерметаллида MoTiC₂, что также подтверждается данными μ РФА для данной области (рис. 5.62).

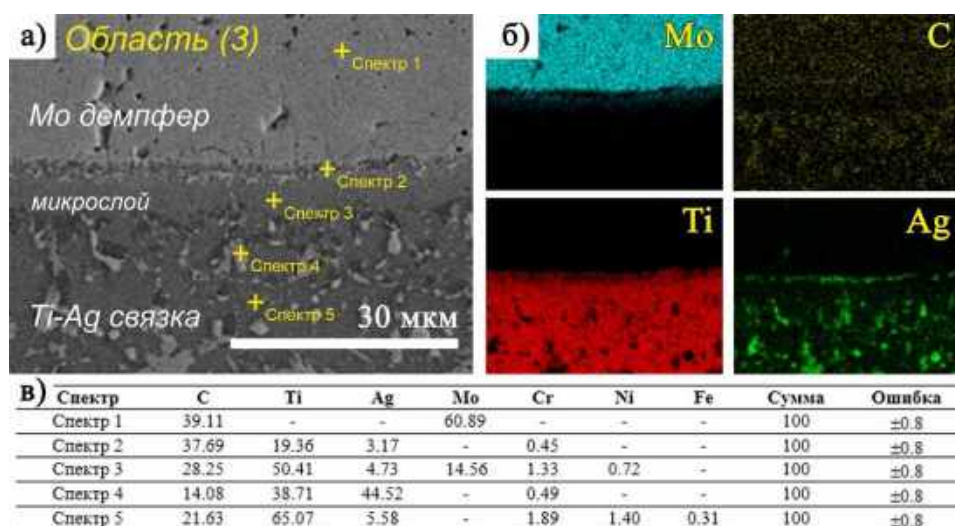


Рисунок 5.61 - РЭМ изображение (а), карты распределения элементов (б) и количественный ЭДС анализ (мас.%) (в) границы контакта макрослоев Mo и Ti-Ag, полученные с поверхности поперечного среза ФГМ с неразъемным соединением

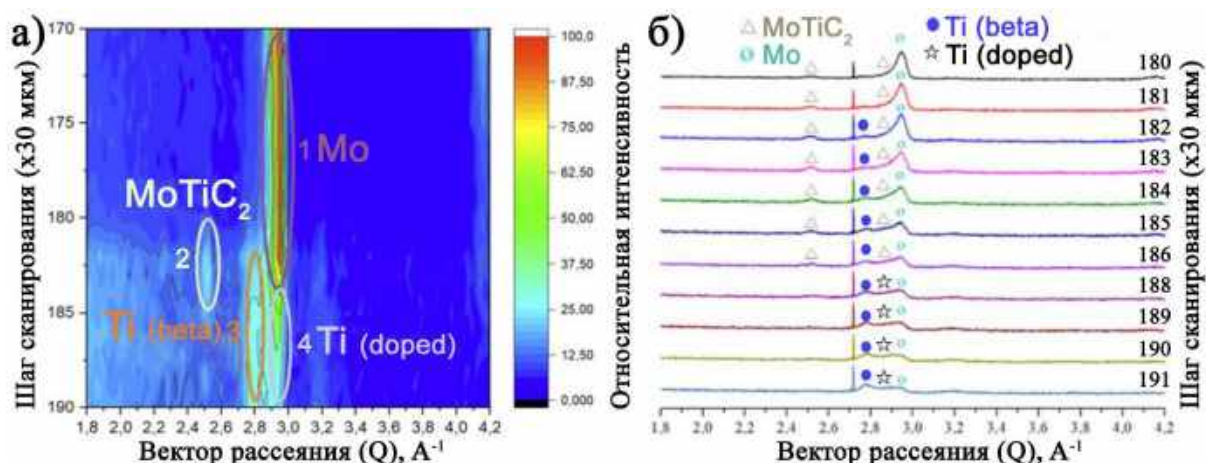


Рисунок 5.62 - Дифракционная картина (а) и дифрактограммы (б) области границы контакта макрослоев Мо и Ti-Ag (Область (3)), полученные с поверхности поперечного среза ФГМ с неразъемным соединением

Закономерно наблюдается схожая картина на границе взаимодействия фазы Мо и Ti-Ag, как было описано ранее (рис. 5.61). Видно наличие микрослоя на основе карбидного интерметаллида MoTiC_2 (рис. 5.60а, рис. 5.62), а также слоя, содержащем β -модификацию Ti. Отличие наблюдается в образовании фазы допированного Ti, однозначную структуру которого установить не удалось. Однако исходя из данных РЭМ, а также учитывая ранее описанные данные по образованию сплава α -Ti, можно предположить, что сформированный микрослой является твердым раствором Мо и Ag в α -Ti. Тем не менее, образование сплава α - и β -Ti на границе раздела фаз, дополнительно упрочненного распределенным MoTiC_2 , оказывает положительный эффект на прочность и надежность сформированного соединения.

Область (4): граница контакта макрослоев Ti-Ag и сталь X18H15

По данным РЭМ и ЭДС видно четкое разделение границы контакта макрослоев Ti-Ag и сталь X18H15 (Область (4)). Межслойная атомная диффузия не происходит. Ag распределен большими агломератами в связке Ti-Ag (рис. 5.63а-в, спектр 1 и 2). При этом отчетливо наблюдается сформированный микрослой, который по данным ЭДС состоит из 64,4 мас.% Ti и 32,4 мас.% C, с относительно невысоким содержанием 2,05 мас.% Ag, которое в мелкодисперсном состоянии равномерно распределено вдоль границы контакта микрослоя и макрослая стали (рис. 5.63а-в, спектр 4).

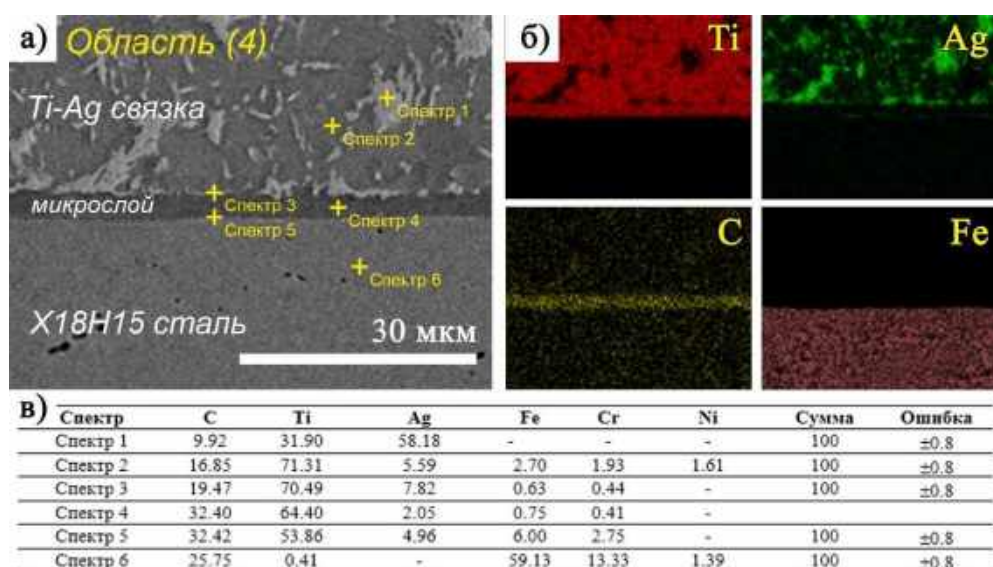


Рисунок 5.63 - РЭМ изображение (а), карты распределения элементов (б) и количественный ЭДС анализ (мас.%) (в) в области границы контакта макрослоев Ti-Ag и стали X18H15, полученные с поверхности среза ФГМ с неразъемным соединением

Микродифракционные исследования (рис. 5.64а, б) позволяют идентифицировать на границе контакта макрослоев *Области (4)* наличие фаз β -Ti, Fe и легированного α -Ti. Аналогично предыдущим результатам, образование сплава на основе модификаций α -Ti и β -Ti положительно сказывается на свойствах соединяющего слоя.

Далее определена фаза γ -Fe (рис. 5.64а, б), как основного компонента используемой стали X18H15.

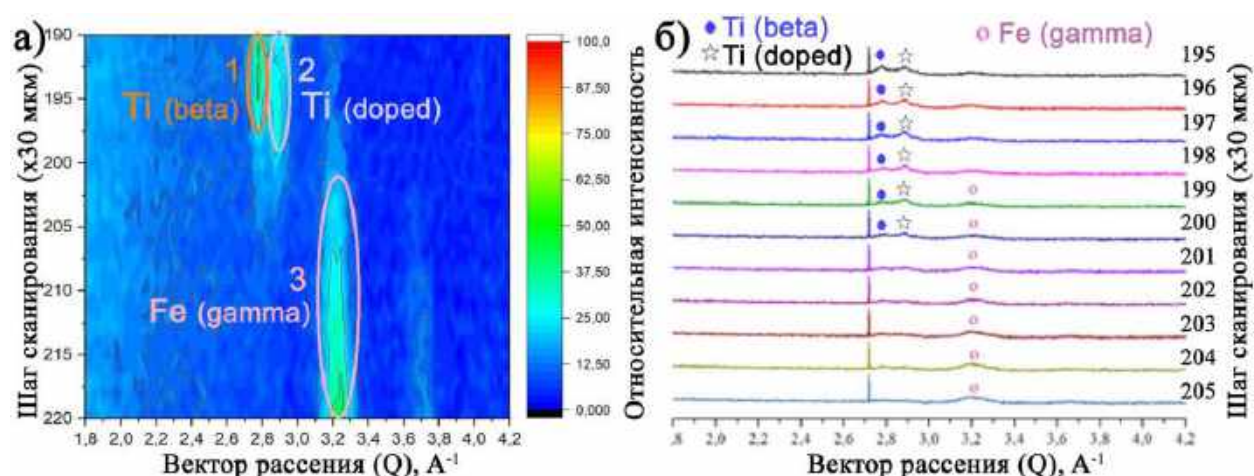


Рисунок 5.64 - Дифракционные картины (а, в) и дифрактограммы (б, г) области границы контакта макрослоев Ti-Ag и стали X18H15 (*Область (4)*), полученные с поверхности поперечного среза ФГМ с неразъемным соединением

Исходя из полученных и описанных выше результатов РЭМ, ЭДС и μ РФА предложена общая схема механизма формирования неразъемного соединения в исследуемой системе ФГМ, отражающая особенности фазообразования при атомной диффузии на границах контактов различных слоев, в условиях ИПС (рис. 5.65).

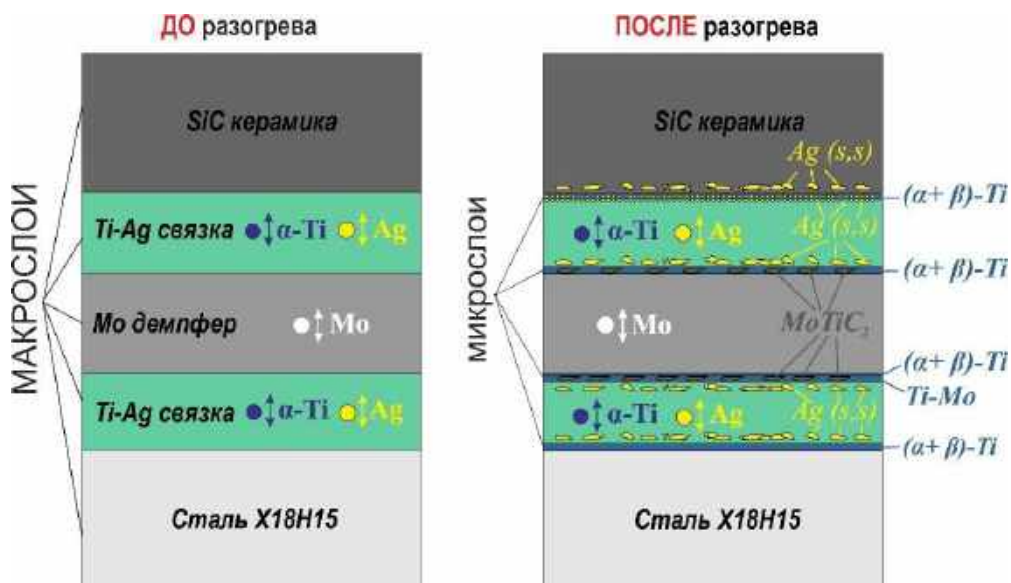


Рисунок 5.65 - Общая схема механизма формирования неразъемного соединения в конструкции ФГМ в условиях ИПС

Таким образом, на рисунке 5.65 обобщены результаты исследования, согласно которым следует заключить, что формирование неразъемного соединения в исследуемой системе ФГМ в условиях ИПС происходит через серию последовательных межфазных взаимодействий на границах контакта основных слоев (SiC-керамика и сталь X18H15) и промежуточных (Ti-Ag связка и Mo демпфер):

- на границе контакта SiC-керамики и связки Ti-Ag обнаружена объемная миграция Ag в пористую структуру керамики, что способствует улучшению адгезии и частичной компенсации различий в ТКЛР соединяемых материалов. Идентифицировано образование переходного микрослоя толщиной ~ 1 мкм, содержащего полиморфные модификации α -Ti и β -Ti. Формирование данных модификаций обусловлено возникновением локального температурного градиента на границе раздела фаз и β -стабилизирующим влиянием Ag при образовании твердого раствора с Ti;

- в области контакта связки Ti-Ag и демпфера Mo выявлено формирование фазы сложного карбида MoTiC_2 , что способствует повышению прочности соединения за счет предотвращения скопления свободного углерода на границе раздела. Установлено, что легирование Ti молибденом приводит к образованию β -модификации Ti, что обеспечивает

повышение механической прочности в зоне соединения. Данная модификация Ti также известна своей высокой жаропрочностью;

- на границе контакта связки Ti-Ag и стали X18H15 обнаружено формирование четкой границы раздела с минимальной межслойной диффузией. Идентифицировано образование модифицированных фаз β -Ti и легированного α -Ti, а также установлено мелкодисперсное распределение Ag вдоль границы контакта, что способствует формированию прочного соединения.

5.5 Заключение к главе 5

1. Установлена двухстадийная кинетика консолидации порошка SiC, в том числе в составе с 1, 3 и 10 мас.% армирующей добавки SiCw вискером, в условиях ИПС вне зависимости от температуры, скорости разогрева, времени выдержки при достигаемой температуре и давления прессования, обусловленная максимальной скоростью усадки спекаемого порошка на первой стадии процесса при 1800–1850 °С и менее интенсивной второй стадией, протекающей при 2000–2100 °С.

2. Выявлена стабильность фазового состава SiC-керамики и ее армированной SiCw вискерами формы, при повышении температуры ИПС в диапазоне 1800–2200 °С, наряду с изменением структуры керамических образцов, которая характеризуется снижением межзеренной пористости и, как следствие, повышением относительной плотности керамики до 88,8 % и микротвердости >2200 HV. Данные характеристики улучшаются с повышением скорости разогрева, времени выдержки и давления прессования ИПС. Определено, что оптимальными режимами консолидации порошка, обеспечивающими формирование SiC-керамики и ее армированной формы с относительной плотностью >82 % и микротвердостью >2200 HV при сохранении исходного фазового состава является температура ≥ 2000 °С, скорость нагрева ≥ 100 °С/мин, давление прессования ≥ 50 МПа, время изотермической выдержки 5–10 минут.

3. Показано, что армирующая добавка SiCw вискером в количестве 1–10 мас.% повышает микротвердость SiC-керамики до 2500–2900 HV, по сравнению с неармированной керамикой 2200–2300 HV, однако относительная плотность образцов может снижаться до 80,3 %. Также установлено, что теплофизические свойства (температуропроводность, теплопроводность и теплоемкость) армированной SiC/SiCw-керамики незначительно выше, по сравнению с неармированной SiC-керамикой, что обусловлено одинаковым химическим составом керамики и вискером, а также их низкой концентрацией в составе образцов, которая не превышает 10 мас.%.

4. Впервые установлено, что формирование прочного неразъемного соединения в системе ФГМ на основе SiC-керамики, или ее армированной SiCw вискерами формы, или промышленной SiC-керамики “Композит-1600” с высоколегированной сталью X18H15 или жаропрочным сплавом ЖС6У-ВИ по технологии ИПС, достигается при использовании металлического связующего Ti-Ag (или дополнительно Ni-Ag в случае соединения ЖС6У-ВИ) в соотношении 30:70 мас.% и плотного слоя демпфера Мо для компенсации ТКЛР между керамикой и сталью. Определено, что оптимальными режимами ИПС для получения ФГМ с неразъемным соединением являются температура 1000 °С, скорость нагрева 100 °С/мин, сила прессования 4 кН, время выдержки не более 5 минут, с учетом использования указанных связующих и демпферного компонентов.

5. Впервые разработан технологичный способ изготовления ФГМ с неразъемным соединением на основе SiC-керамики и высоколегированной стали X18H15 в виде образца-демонстратора с профилем лопатки ГТД, реализуемый с использованием технологии ИПС. Доказана эффективность применения многокомпонентной системы на основе металлического связующего Ti-Ag и демпфера Мо для формирования бездефектных неразъемных соединений в металл-керамической конструкции ФГМ сложного профиля с высокой структурной целостностью и имеющих существенную разницу ТКЛР. Установлен механизм формирования прочного соединения в конструкции ФГМ сложного профиля, который заключается в протекании последовательных межфазных взаимодействий, включающих: миграцию Ag в приповерхностный слой SiC-керамики, что улучшает адгезию ее поверхности и компенсирует различия в ТКЛР; образование полиморфных модификаций α -Ti, β -Ti и их сплавов, обладающих высокой механической прочностью и жаростойкостью; формирование сложного карбида MoTiC_2 , повышающего механическую прочность формируемого соединения, за счет предотвращения скопления свободного углерода на границе контакта слоев; мелкодисперсное распределение Ag вдоль границ контакта слоев, что способствует их упрочнению из-за ограничения роста напряжений.

Полученные результаты новые и ранее никем не реализованные, демонстрируют перспективу технологии ИПС для производства изделий сложного функционально-градиентного состава и геометрии с высокой структурной целостностью и эксплуатационными характеристиками для применения в газотурбинных двигателях.

ГЛАВА 6. ОКСИДНАЯ КЕРАМИКА И РАДИОЗАЩИТНОЕ ИЗДЕЛИЕ НА ЕЕ ОСНОВЕ ДЛЯ ПОГЛОЩЕНИЯ РЕНТГЕНОВСКОГО ИЗЛУЧЕНИЯ ПРИ РАДИОТЕРАПИИ

6.1 Обоснование научной проблемы и актуальности исследования

Немеланомные злокачественные онкологические заболевания кожи занимают второе место после рака легкого у мужчин и рака молочной железы у женщин. Рак кожи преимущественно развивается в области головы, лица и шеи. Область внутреннего угла глаза и нижнего века является наиболее распространенной для локализации рака кожи [443, 444]. Опасность рака периорбитальной области обусловлена близостью расположения глаза и возможным распространением заболевания на глаз и его орбиту, а также быстрым проникновением в глубину тканей, вплоть до основания черепа и головной мозг [445].

Радикальным методом лечения 0, I и II стадий рака периорбитальной области является близкофокусная лучевая терапия (радиотерапия) [446]. Это лечение ионизирующей радиацией с целью уничтожения раковых клеток [447]. В частности, рентгенотерапия, основанная на использовании рентгеновского излучения с энергией от 10 до 250 кэВ и глубиной проникновения от нескольких миллиметров до 8–10 см. Наряду с эффективностью данного метода лечения существуют риски, которые могут привести к развитию паталогических процессов [448]. Высокую опасность представляет патология, сопровождающаяся возникновением лучевой катаракты глаз у пациентов при которой может наступить помутнение хрусталика, слепота и эстетические дефекты. Международный комитет по радиологической защите включил рентгеновское излучение в список канцерогенных веществ [449, 450]. В этой связи, экранирование рентгеновского излучения, при котором могут возникать клеточные мутации, является актуальной проблемой в области радиационной защиты [451, 452].

Способы радиационной защиты, используемые при рентгенотерапии в медицинских учреждениях, связаны с использованием свинцовых пластин, листов, в том числе, изготовленных с использованием полимеров, например, резины [453]. Свинец является наиболее востребованным благодаря высокому атомному числу ($Z=82$) и высокой плотности, что позволяет достигать требуемой степени экранирования рентгеновского воздействия, а также учитывается его низкая стоимость. При этом имеется ряд существенных недостатков данного металла, таких как высокая токсичность и низкая химическая стабильность. Что еще более важно, свинец обладает зоной слепого поглощения рентгеновских лучей в диапазоне 70–90 кэВ. В этой связи применение свинцовых экранирующих устройств в радиотерапии пара- и периорбитальной области в

условиях контакта со слизистой оболочкой глаз не является предпочтительным. Таким образом, требуются новые экологически чистые, биосовместимые и дешевые защитные материалы для замены токсичного свинца [454]. Кроме этого, важным аспектом выбора и эффективности применения конкретного материала в радиотерапии является технология его получения и производства изделия или устройства на его основе, применяемого по назначению. Так, например, ученые исследовали большой спектр материалов для рентгеновского поглощения: висмут или оксид висмута, вольфрам, карбид вольфрама, оксид вольфрама, вольфрамат висмута, а также нанозолото, наносеребро и графен, чаще интегрированные в объем полимерных материалов [455–459]. Изучены поглощающие свойства данных материалов (в том числе с участием пациентов [460]), методы получения которых разнообразны и должны учитываться при комплексной оценке эффективности применения материала. При этом вопросы изготовления конкретного изделия или устройства на основе изученных материалов в указанных работах не рассмотрены и в доступной литературе не представлены. Это является сдерживающим фактором комплексной оценки целесообразности применения таких технологических решений.

В настоящем диссертационном исследовании в качестве эффективной альтернативы свинцовосодержащим материалам рассматривается оксид тантала (Ta_2O_5). Данный оксид обладает превосходной биосовместимостью, высокой коррозионной стойкостью и хорошей износостойкостью, что делает его привлекательным материалом для использования в медицинских приборах и имплантатах [461–463]. Однако его применение для защиты глаз при облучении ионизирующим излучением для пара- и периорбитальных процедур ранее никем не изучено. Также, нет никаких выполненных работ с обоснованием возможностей применения технологии ИПС для получения высокоплотной керамики на основе Ta_2O_5 и изучением физико-химических, механических и эксплуатационных характеристик образцов в реальных условиях сеанса близкофокусной лучевой терапии. Ранее никем не реализована разработка способа изготовления радиозащитного изделия для глаз на основе Ta_2O_5 с применением ИПС. Это указывает на очевидную актуальность исследования.

Таким образом, научные задачи, решаемые в настоящей главе в рамках разработки высокоплотной керамики и опытных изделий на ее основе, обладающих высокой способностью поглощения рентгеновского излучения и биологической совместимостью с живым организмом, включают:

- исследование кинетики консолидации, формирование структурно-фазового состава и физико-механических характеристик керамики на основе Ta_2O_5 в зависимости от температуры искрового плазменного спекания и концентрации температуропонижающей спекающей добавки LiF;

- разработка способа получения опытного образца радиозащитного изделия для глаз на основе высокоплотной Ta_2O_5 керамики, обладающего высокой эффективностью поглощения рентгеновского излучения при радиотерапевтических процедурах в пара- и периорбитальной области;
- проведение испытаний эксплуатационных свойств Ta_2O_5 керамики и опытного радиозащитного изделия на ее основе, а также биоиспытаний для оценки их способности защищать биологические объекты (органы зрения) от воздействия рентгеновского излучения в условиях сеанса близкофокусной лучевой терапии пара- и периорбитальной области.

6.2 Исследование кинетики консолидации и формирования структурно-фазового состава и физико-механических характеристик Ta_2O_5 керамики в зависимости от температуры искрового плазменного спекания

В работе исследована кинетика консолидации полидисперсного порошка Ta_2O_5 в условиях ИПС согласно методике, описанной в гл. 2 п. 2.6. Гранулометрический состав консолидируемого порошка характеризуется двумя фракциями частиц: 10 об.% с размером до 0,5 мкм и около 90 об.% более крупная с размером 2–30 мкм (рис. 6.1). Средний размер частиц основной фракции Ta_2O_5 составляет 10,5 мкм, а их морфология определяется наноразмерными кристаллитами округлой формы размером не более 200 нм (рис. 6.1б). Частицы порошка имеют межкристаллитную пористую структуру.

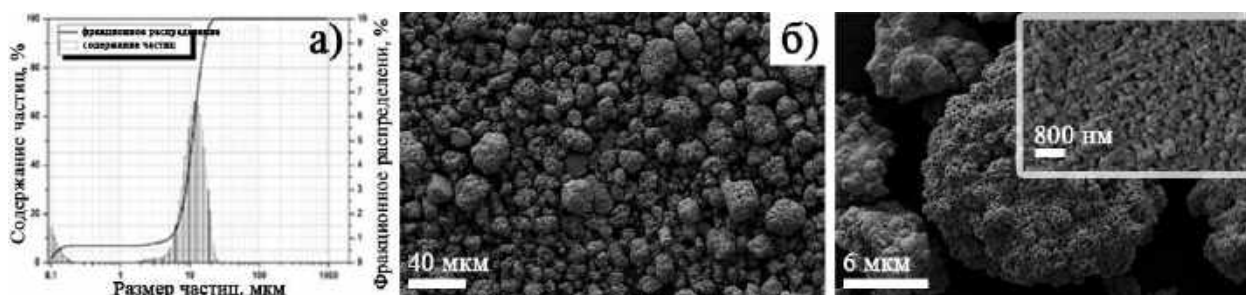


Рисунок 6.1 - Гранулометрический состав (а) и РЭМ изображения (б) порошка Ta_2O_5

Согласно дилатометрическим зависимостям величины и скорости уплотнения порошка Ta_2O_5 (рис. 6.2) в условиях ИПС установлено, что консолидация порошка в интервале исследуемых температур 1000–1400 °С протекает в одну стадию. Его усадка происходит в интервале 5–8 мин разогрева и начинается при температуре 800 °С (рис. 6.2а). Основной температурный интервал усадки наблюдается при 1000–1100 °С и протекает со средней скоростью 3–4 мм/мин (рис. 6.2б). Максимальная величина уплотнения достигается при температуре от 1200 °С и выше.

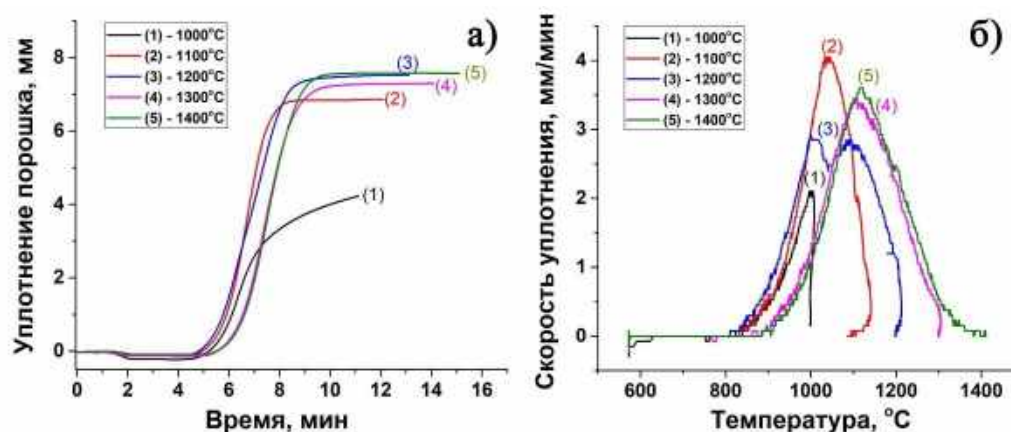


Рисунок 6.2 – Дилатометрические зависимости величины усадки (а) и скорости усадки (б) порошка Ta₂O₅ при различной температуре ИПС

Согласно данным РФА (рис. 6.3а), фазовый состав исходного порошка представлен смесью двух орторомбических фаз Ta₂O₅, но с разными пространственными группами: *Pccm* [PDF#01-082-9637] и *P2mm* [PDF#01-071-0639]. На основе данных, полученных методом Ритвельда в ПО “TOPAS” (табл. 6.1) установлено, что массовое соотношение фаз составляет 1:4. Эталонные дифрактограммы (рис. 6.3б) и изображение плоскости 140 с пространственной решеткой *P2mm* (рис. 6.3в) для Ta₂O₅, получены на ПО “VESTA”.

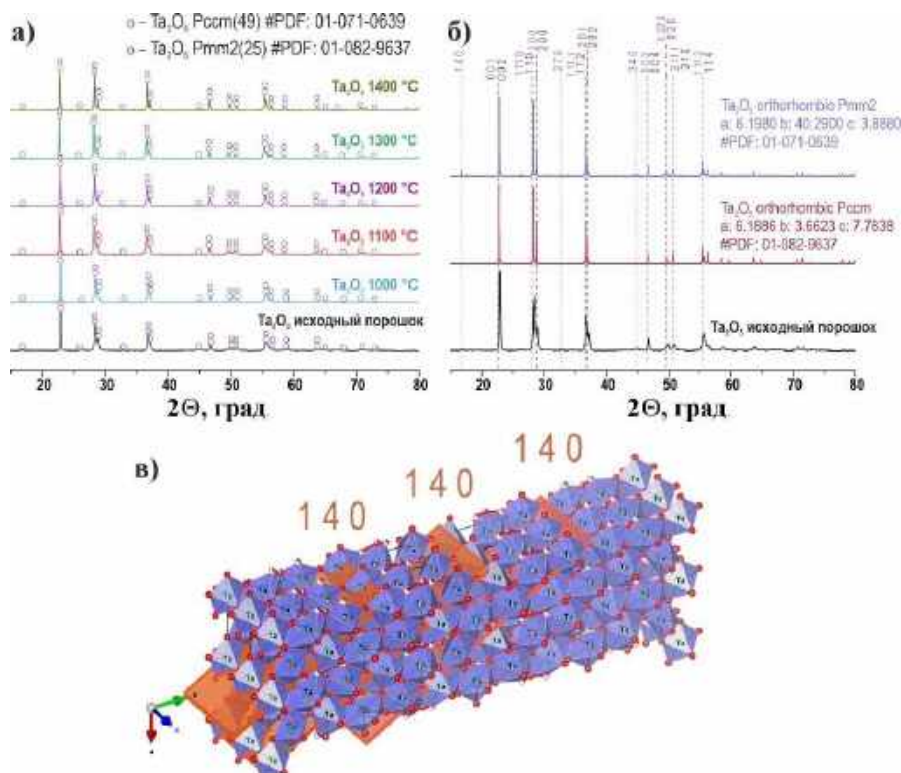


Рисунок 6.3 – Дифрактограммы: (а)- исходного порошка Ta₂O₅ и образцов керамики на его основе, полученных при различной температуре ИПС; (б)- эталонные дифрактограммы для кристаллических фаз различных пространственных групп для Ta₂O₅.

Визуализированная модель плоскости 140 Ta₂O₅ с пространственной решеткой *P2mm* (в)

Установлено, что спекание исходного порошка Ta_2O_5 в интервале 1000–1400 °С не приводит к изменению фазового состава получаемой керамики (рис. 6.3а, б). Однако по результатам уточнения параметров элементарной ячейки кристаллической структуры Ta_2O_5 методом Ритвельда выявлено, что параметры решеток для фазы $Pcst$ увеличиваются после спекания относительно исходного порошка. При температуре спекания 1000 °С видно уменьшение параметров решетки фазы $P2mt$, по сравнению с параметрами решетки фазы $Pcst$, которая изменяется незначительно (табл. 6.1). Последующее повышение температуры до 1400 °С приводит к незначительному изменению параметров решетки. При этом самой узкой решеткой обладает образец, полученный при 1000 °С. Исходя из значений теоретической плотности можно сделать вывод, что после спекания Ta_2O_5 перешел в β -форму [464, 465].

Таблица 6.1 – Параметры кристаллической структуры образцов исходного порошка Ta_2O_5 и керамики на его основе, рассчитанные с использованием ПО “TOPAS”

Кристаллическая структура	Типс, °С	a, Å	b, Å	c, Å	ω , мас. %	$\rho_{теор}$, г/см ³	R_{wp} , %
	исх. порошок	6,186	3,643	7,771	80,6	8,379	8,752
	1000	6,186	3,657	7,775	81,9	8,342	8,254
Орторомбическая $Pcst$ (49)	1100	6,193	3,661	7,779	79,9	8,319	9,432
	1200	6,187	3,659	7,780	79,7	8,331	7,953
	1300	6,194	3,663	7,799	78,3	8,294	7,998
	1400	6,185	3,663	7,786	79,1	8,325	8,512
	исх. порошок	6,153	40,346	3,885	19,4	8,369	8,752
	1000	6,156	40,043	3,887	18,1	8,422	8,254
Орторомбическая $P2mt$ (25)	1100	6,160	40,121	3,890	20,1	8,393	9,432
	1200	6,159	40,191	3,891	20,3	8,378	7,953
	1300	6,159	40,268	3,904	21,7	8,336	7,998
	1400	6,153	40,238	3,894	20,9	8,372	8,512
*Примечание: (Типс)– температура искрового плазменного спекания; ω - массовая доля кристаллических структур, мас.%, ($\rho_{теор}$)– теоретическая плотность; (R_{wp})– коэффициент ошибки.							

По результатам РЭМ (рис. 6.4) установлено, что структура образцов керамики зависит от температуры спекания. Отмечено, что при температуре 1000 °С происходит частичное спекание исходного зерна с образованием монолитных агломератов. Однако значительная часть объема керамики представлена рыхлой наноразмерной структурой, повторяющей структуру частиц исходного порошка. При повышении температуры спекания в пределах 1100–1300 °С спекание интенсифицируется, что приводит к формированию монолитной структуры керамики. Наблюдается незначительное количество мелких и непроницающих пор изолированного типа. Увеличение температуры до 1400 °С приводит к формированию поликристаллической структуры керамики с формированием крупных частиц, отличающихся от структуры частиц исходного порошка. Такой эффект связан с явлением аномального роста зерен. Повышение температуры спекания приводит к увеличению движущей силы роста зерен, связанной со снижением свободной энергии. В результате некоторая часть зерен растет быстрее, чем окружающие их мелкие зерна, которые составляют основную матрицу. Хорошо видно, что в окончании процесса в образце, полученном при 1400 °С, крупные зерна сформировали новую матрицу (наблюдается равноосная форма зерен). Это также согласуется с результатами аппроксимации дифрактограмм, указывающих на рост кристаллитов (табл. 6.1). Аномальный рост зерен приводит к возникновению плоских дефектов, проявляющихся на границах раздела зерен. Такие дефекты образованы локальными напряжениями, возникшими в результате неоднородного размера зерен. Приложенная к образцу механическая сила разрывает образец по местам дислокаций, что проявляется в формировании поликристаллической структуры (рис. 6.4).

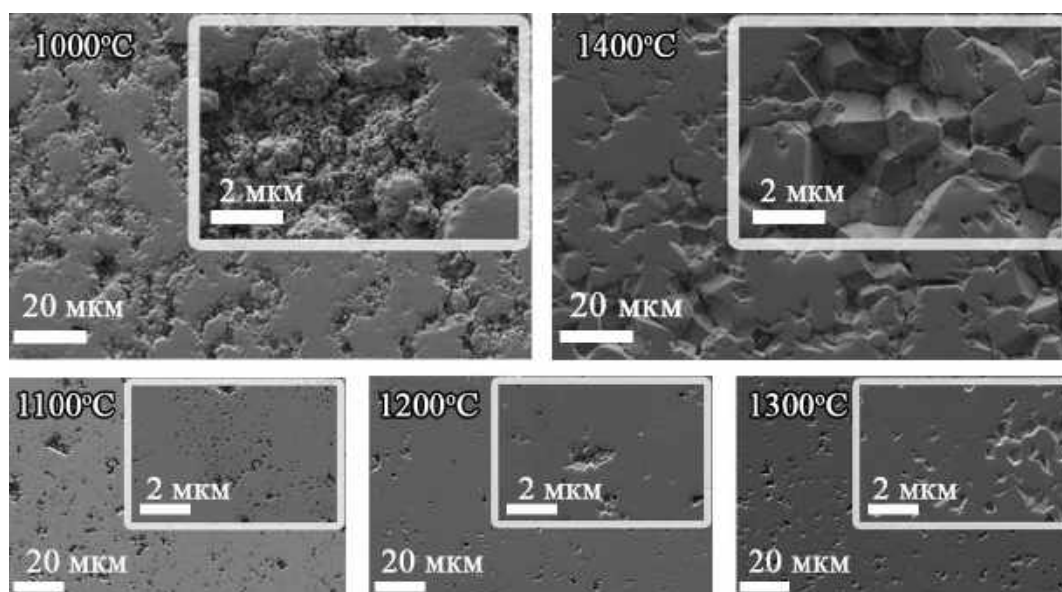


Рисунок 6.5 – РЭМ изображения структуры поверхности образцов Ta_2O_5 керамики, полученной при различной температуре ИПС

Проведены исследования физико-механических характеристик образцов керамики, полученных по технологии ИПС, определены удельная и относительная плотность, микротвердость по Виккерсу (рис. 6.6).

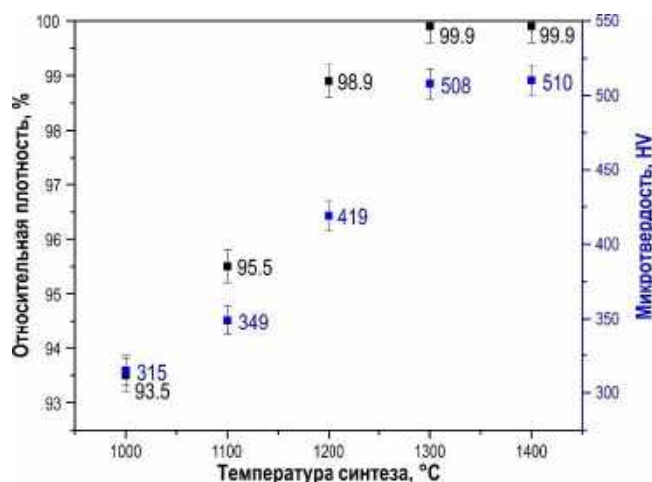


Рисунок 6.6 - Физико-механические характеристики образцов Ta_2O_5 керамики, полученных при различных температурах ИПС

Установлено, что спекание порошка Ta_2O_5 в условиях искрового плазменного разогрева позволяет формировать высокоплотную керамику с достижением относительной плотности до 98–100 % при температуре от 1200 °C и выше. микротвердость по Виккерсу была измерена на поверхности образцов керамики по 10 точкам на каждый образец и проведено усреднение. Определено, что повышение температуры приводит к увеличению микротвердости керамики до 510 НВ. Наиболее высокими значениями характеризуются образцы, полученные при >1200 °C (рис. 6.6).

6.3 Изучение влияния температуропонижающей добавки LiF на кинетику консолидации, структурные и физико-механические характеристики Ta_2O_5 керамики

С целью повышения ресурсо- и энергоэффективности получения высокоплотной керамики методом ИПС исследовали возможность введения в состав спекаемого порошка Ta_2O_5 температуропонижающей добавки LiF в количестве от 0,1, 0,2, 0,3 и 0,4 мас.%. В ходе экспериментов динамику консолидации данной смеси первоначально исследовали на dilatометре при разогреве до 1500 °C в среде аргона, моделируя условия ИПС, согласно методике эксперимента, описанной в гл. 2 п. 2.10.

Плотность заготовки Ta_2O_5 без добавки LiF после прессования составила 4,3 г/см³. Плотности заготовок с добавками 0,1 и 0,4 мас.% LiF оказались на 7 (4,6 г/см³) и 14 % (4,9 г/см³) больше, чем плотность заготовки без добавки. Очевидно, что LiF улучшает

прессуемость порошка за счет снижения силы трения между частицами. В результате было установлено, что усадка всех образцов начинает ускоряться при температуре около 900 °С. При дальнейшем повышении температуры наблюдалось увеличение скорости усадки образцов. Выявлено, что для образца Ta₂O₅ без добавки LiF скорость усадки линейно увеличивается при нагревании с 1100 °С и достигает максимума при 1410 °С. Далее усадка образца быстро замедляется почти до 0 при приближении температуры к 1500 °С (рис. 6.7, крив. 1). Величина усадки образца составила 8,4 %, при этом его плотность возросла на 18,5 % с 4,3 до 5,3 г/см³.

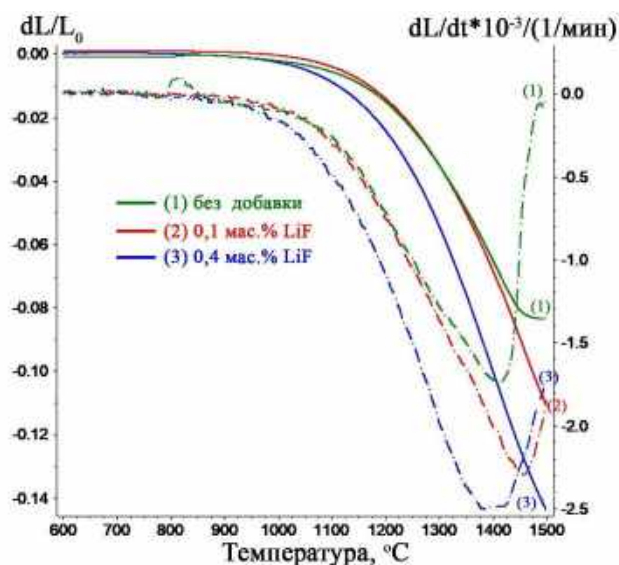


Рисунок 6.7 - Зависимости абсолютной усадки (dL/L_0) и скорости усадки (dL/dt) от температуры при разогреве (в среде аргона) образцов спрессованных порошков Ta₂O₅:

(1)– без добавки; (2)- с добавкой 0,1 мас.%LiF; (3)- с добавкой 0,4 мас.% LiF

Скорость усадки образца с добавкой 0,1 мас.% LiF увеличивается при температуре 1300 °С (рис. 6.7, крив. 2), по сравнению с образцом без добавки, а у образца с добавкой 0,4 мас.% LiF усадка ускоряется уже при температуре 1000 °С (рис. 6.7, крив. 3), что быстрее по сравнению со всеми исследуемыми образцами. Максимальные скорости усадки для данных образцов достигаются при температурах около 1400 и 1460 °С соответственно и затем немного снижаются при приближении температуры к 1500 °С. За счет большей скорости усадки при высокой температуре значения полной усадки образцов с добавкой LiF повысились до 11 и 14,4 % соответственно, что на 2,6 и 6 % выше по сравнению с образцом без добавки. Также, плотности данных образцов после прокаливания увеличились на 20 % (6,4 г/см³) и 45 % (7,7 г/см³) соответственно. Прирост плотности при увеличении концентрации добавки LiF обеспечен как повышением прессуемости, так и эффективностью спекания порошков. Это указывает на целесообразность

использования добавки LiF для повышения эффективности консолидации порошка Ta_2O_5 с целью снижения общей температуры его спекания. Оптимальным количеством добавки следует считать до 0,4 мас.%, так как динамика усадки аналогичная для всех образцов. При этом увеличение концентрации LiF более 0,4 мас.% является нецелесообразным, так как будет требоваться дополнительная термоокислительная постобработка керамики для полного удаления остаточного содержания непрореагировавшей добавки. Остаточная примесь LiF может негативно сказываться на биосовместимых свойствах образца, что требует ее полного исключения из состава.

Согласно dilatометрическим зависимостям усадки порошка Ta_2O_5 в составе с LiF в условиях ИПС, порошок спекается в три стадии (рис. 6.8а). Наиболее высокие скорости разогрева наблюдаются на первых двух стадиях, которые завершаются при температурах до 800 °С в первые 5 мин разогрева (рис. 6.8б). Основные процессы спекания протекают в данном интервале температур, в том числе, с активацией спекающего эффекта в присутствии добавки LiF. Завершающая стадия имеет минимальную скорость усадки (рис. 6.8б и в) и протекает с достижением максимальной планомерной усадки, о чем свидетельствует форма кривых с выходом на плато (рис. 6.8а). Количество используемой добавки в диапазоне концентраций 0,1-0,4 мас.% не влияет на общую динамику консолидации, процессы идентичны для всех исследуемых образцов.

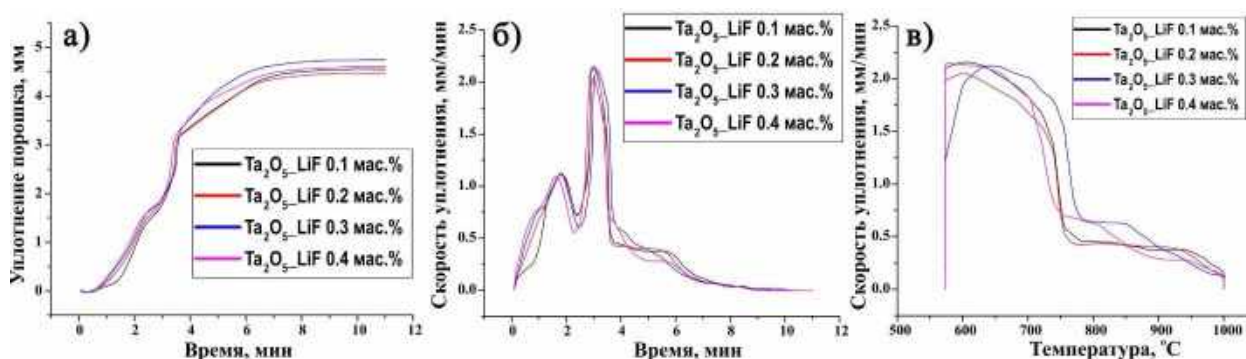


Рисунок 6.8 - Дилатометрические зависимости усадки порошка Ta_2O_5 в составе с добавкой (0,1, 0,2, 0,3, и 0,4 мас.%) LiF при разогреве до 1000 °С в условиях ИПС: (а)- абсолютная усадка; (б)- скорость усадки от времени; (в)- скорость усадки от температуры

По данным ТГА анализа исследуемые образцы порошков Ta_2O_5 , в том числе, в составе с добавкой LiF демонстрируют идентичные изменения связанные с незначительной потерей массы в зависимости от температуры прокаливания до 1000 °С в среде аргона (рис. 6.9). Общая потеря массы составляет не более 2 % и обусловлена потерей несвязной воды с поверхности частиц порошка, а также воды, адсорбированной во внутрипористом объеме частиц. Вклад в потерю массы вносит термическое разложение LiF. Кроме этого,

существует вероятность образования TaF_5 при температуре 500–600 °С и более интенсивно при 800–1000 °С в среде аргона, что можно также сопоставить максимумами на кривых ДТА в данной области температур (рис. 6.9). Образцы с наибольшей концентрацией LiF (0,3 и 0,4 мас.%) характеризуются наибольшей потерей массы по сравнению со всеми исследуемыми образцами, что может свидетельствовать о начале дестабилизации структуры Ta_2O_5 с образованием продуктов фторирования или деструкции. Однако, ввиду того что количества вводимого LiF составляют не более 0,4 мас.% данные эффекты проявляются незначительно. В целом, по полученному результату можно констатировать, что порошок Ta_2O_5 термически устойчив и не претерпевает значимых изменений. Введение незначительной концентрации спекающей добавки LiF (до 0,4 мас.%) является оптимальным и может улучшить спекание образца при сохранении его термической стабильности.

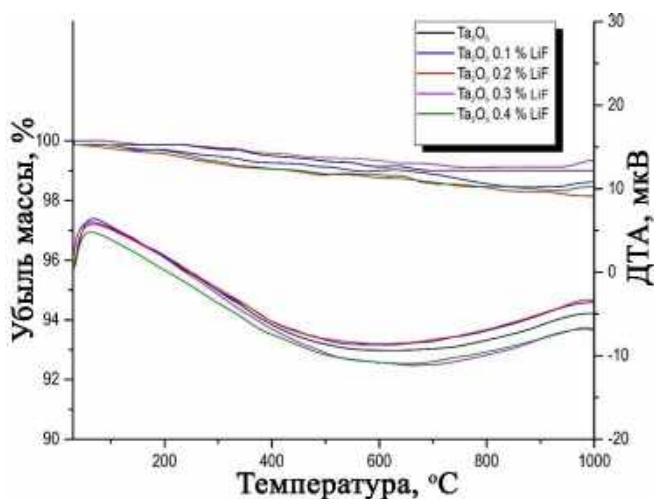


Рисунок 6.9 – Дериватограммы для образцов порошка Ta_2O_5 , в том числе с добавкой (0,1, 0,2, 0,3 и 0,4 мас.%) LiF при разогреве до 1000 °С в среде аргона

Анализ данных РЭМ, полученных образцов Ta_2O_5 керамики (рис. 6.10), свидетельствует о значительном влиянии спекающей добавки LiF на их микроструктуру. Морфология поверхности керамики представлена спеченным наноструктурированным зерном, упаковка которого формирует открытые нанопоры. Данная структура значительно отличается от практически монолитной структуры Ta_2O_5 керамики, полученной без спекающей добавки LiF (рис. 6.5). Этот факт доказывает очевидное влияние LiF как эффективного стабилизатора роста частиц при их консолидации в условиях ИПС. Изменение содержания добавки LiF в количестве от 0,1, до 0,4 мас.% не приводит к микроструктурным изменениям образцов керамики (рис. 6.10). В этой связи очевидно, что

использование минимального содержания добавки LiF (0,1 мас.%) достаточно для формирования керамики при данной температуре спекания в условиях ИПС.

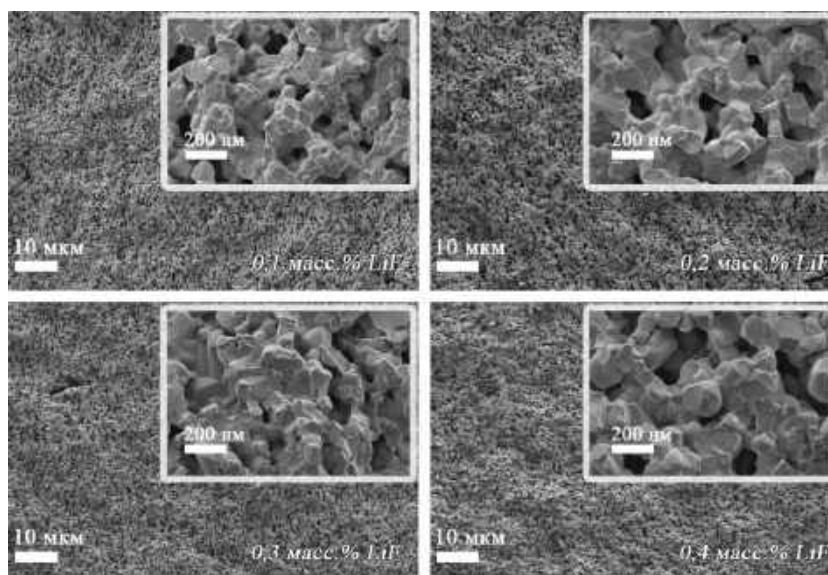


Рисунок 6.10 – РЭМ изображения микроструктуры поверхности образцов Ta_2O_5 керамики, полученной ИПС с использованием добавки (0,1, 0,2, 0,3 и 0,4 мас.%) LiF

По данным РФА (рис. 6.11) установлено, что фазовый состав образцов керамики Ta_2O_5 , содержащей добавку LiF, в сравнении с эталонными данными (базы данных ICSD) идентифицирован как смесь двух орторомбических фаз Ta_2O_5 , но с разными пространственными группами: $Pcst$ [PDF#01-082-9637] и $P2mm$ [PDF#01-071-0639], аналогично ранее исследованным образцам Ta_2O_5 порошка и керамики на его основе без добавок (рис. 6.2). Дифрактограммы для всех исследованных образцов идентичны.

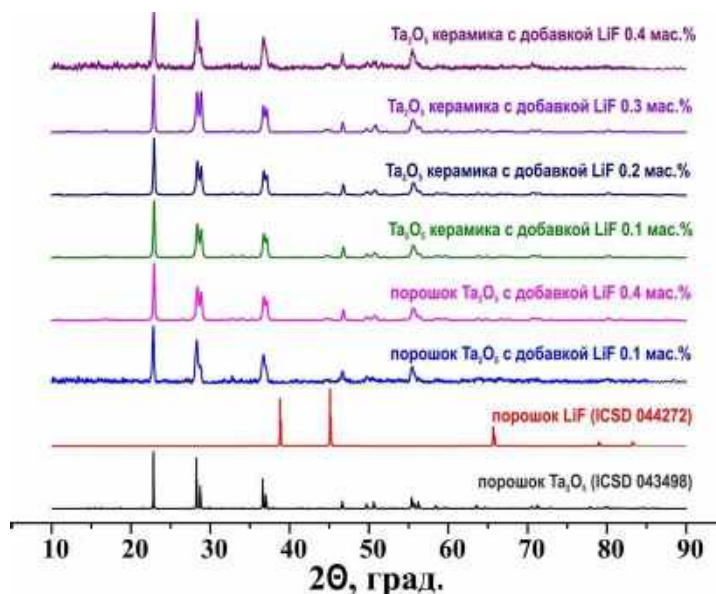


Рисунок 6.11 - Дифрактограммы исходных образцов порошков Ta_2O_5 с добавкой (0,1, 0,2, 0,3 и 0,4 мас.%) LiF и керамики на их основе, полученной ИПС

Выявлено незначительное изменение интенсивности дифракционных пиков в области 47-48°, соответствующие Ta_2O_5 , что может указывать на начало взаимодействия LiF с Ta_2O_5 , с возможным образованием TaF_5 в среде вакуума. В виду того, что количество добавки LiF незначительное и не превышает 0,4 мас.%, а также учитывая его особенность к термодеструкции, то указанное химическое взаимодействие может привести только к образованию TaF_5 в следовых количествах, которые не выявлены методом РФА. Таким образом, добавка LiF незначительного содержания (0,1 мас.%) не влияет на состав керамики и целесообразна для ее эффективного спекания.

Установлено, что добавка LiF повышает эффективность спекания Ta_2O_5 керамики, по сравнению с образцами, полученными без добавки, так как спекание приводит к увеличению физико-химических характеристик (рис. 6.12). Повышение концентрации добавки (0,1–0,4 мас.%) LiF приводит к увеличению относительной плотности (94,8–98,3 %) и микротвердости (349–465 HV). Величины данных характеристик для полученных Ta_2O_5 образцов выше, чем для керамики без добавки, полученной при аналогичной температуре (1000 °C), у которой плотность составляет 93,5 % и микротвердость 315 HV (рис. 6). Концентрация 0,4 мас.% LiF позволяет формировать керамики с величиной относительной плотности до 98,3 %, что незначительно отличается от плотности образца Ta_2O_5 (98,9 %), полученного при более высокой температуре (1200 °C) без добавки (см. п. 6.2, рис. 6.6).

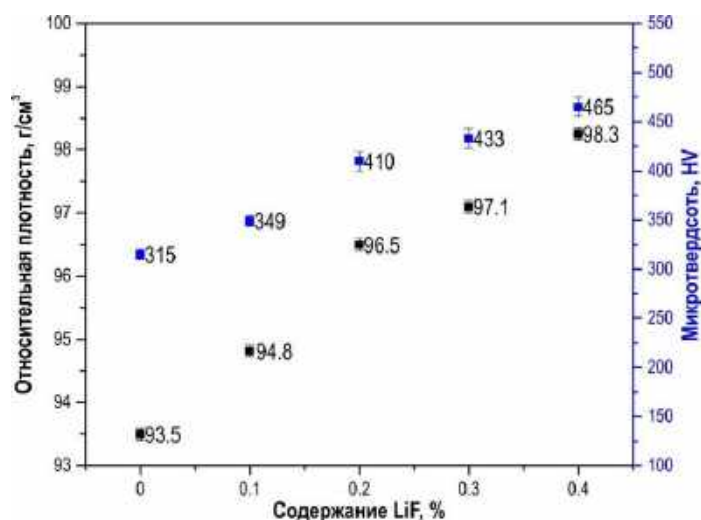


Рисунок 6.12 - Физико-механические характеристики образцов Ta_2O_5 керамики, полученных при 1000 °C в условиях ИПС без добавки и с использованием добавки LiF

Результаты исследования показали, что введение добавки LiF в количестве 0,1–0,4 мас.% способствует эффективному спеканию Ta_2O_5 керамики в условиях ИПС. Достигнуто снижение температуры консолидации минимум на 200 °C без ухудшения

физико-химических и механических характеристик керамики, по сравнению с аналогичными образцами полученными без добавки. Данный подход является перспективным с точки зрения ресурсо- и энергосбережения при разработке и реализации процесса производства таких материалов и изделий на их основе, что также позволяет достичь их высоких эксплуатационных свойств в соответствии с предъявляемыми требованиями. Соответствующие результаты испытаний представлены в рамках настоящего диссертационного исследования далее.

6.4 Разработка способа получения радиозащитного изделия для глаз и испытания его эксплуатационных свойств

Образец опытного радиозащитного изделия для глаз изготавливали разработанным в работе способом искрового плазменного спекания (методика в гл. 2 п. 2.6). Согласно полученным в работе и описанным выше данным по оптимальным режимам консолидации Ta_2O_5 без спекающей добавки по технологии ИПС: разогрев при температуре ≥ 1200 °С, давление прессования не менее 25 МПа, скорость разогрева 100 °С/мин и время выдержки при нагреве 5 мин, с последующим охлаждением до комнатной температуры в течение 30 мин. Данный режим был выбран для изготовления опытного образца радиозащитного изделия, необходимого для защиты глаз при проведении радиотерапии в пара- и периорбитальной области. Первоначально была спроектирована схема и 3D модель данного изделия (рис. 6.13а).

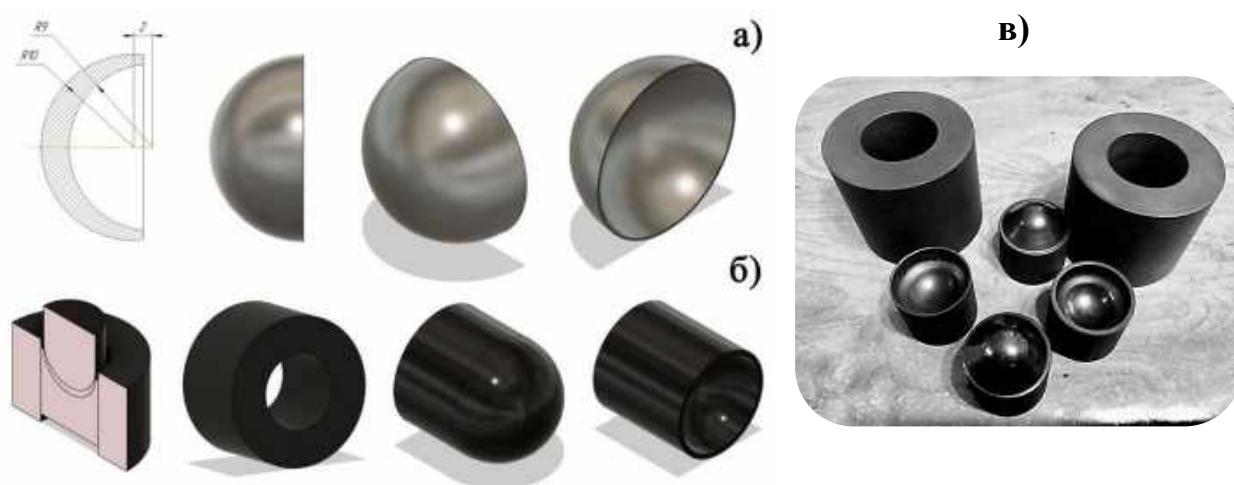


Рисунок 6.13 - Схема и 3D модель: (а)- опытное радиозащитное изделие для глаз; (б)- пресс-оснастка для изготовления изделия по технологии ИПС; (в)- изготовленная графитовая пресс-оснастка

На основе модели была разработана пресс-оснастка для процесса ИПС с целью получения опытного изделия, которая состояла из цилиндрической пресс-формы и плунжеров сложной (выпуклой и вогнутой) формы, повторяющими геометрию глаза пациента (рис. 6.13б). Изготовление пресс-оснастки было выполнено путем фрезеровки на оборудовании с ЧПУ из графита МПГ-8, согласно разработанной модели (рис. 6.13в).

В ходе экспериментальной работы, основываясь на представленных моделях, с учетом использования разработанной и изготовленной графитовой пресс-оснастки был получен опытный образец радиозащитного изделия (рис. 6.14а). В дальнейшем, с целью снижения дозы вторичного излучения (характеристического и упругого рассеяния) при взаимодействии с Ta_2O_5 , был реализован способ нанесения полимерного покрытия на поверхность изделия из полилактида (ПЛА). На поверхность керамики наносили слой ПЛА из раствора дихлорэтана (20 мас.% ПЛА) путем однократного окунания изделия в раствор с последующей его сушкой на воздухе при комнатной температуре (25 °С) в течение 4 ч. Общий вид полученного опытного радиозащитного изделия для глаз представлен на рисунке 6.14б.

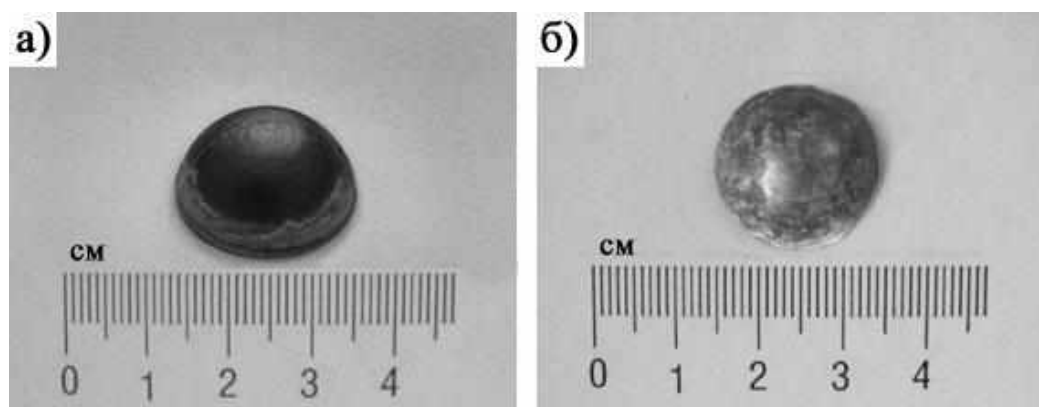


Рисунок 6.14 - Общий вид опытного радиозащитного изделия для глаз, полученного по технологии ИПС, до нанесения (а) и после нанесения покрытия ПЛА (б)

Испытания эксплуатационных свойств образцов керамики и опытного образца изделия проводили в условиях сеанса близкофокусной лучевой терапии злокачественных новообразований в периорбитальной области. Эксперименты заключались в дозиметрии с целью оценки поглощающей способности испытуемых керамических образцов при воздействии на них рентгеновским излучением (см. методику гл. 2 п. 2.16). Испытаниям была подвергнута серия образцов: (1)- образцы Ta_2O_5 керамики в виде плоских дисков (диаметр 35 мм, толщина 5 мм), полученные при различных температурах (1000–1300 °С) ИПС (рис. 6.15а); (2)- образцы аналогичной керамики, полученные с использованием спекающей добавки LiF при температуре 1000 °С в условиях ИПС; (3)- образцы данной

керамики с нанесенным покрытием полиэтилена (ПЭ) (рис. 6.15б); (4)- образцы опытных радиозащитных изделий для глаз без покрытия и с нанесенным слоем ПЛА (рис. 6.14); (5)- образец сравнения (эталон) на основе свинца, покрытый слоем резины толщиной 2 мм.

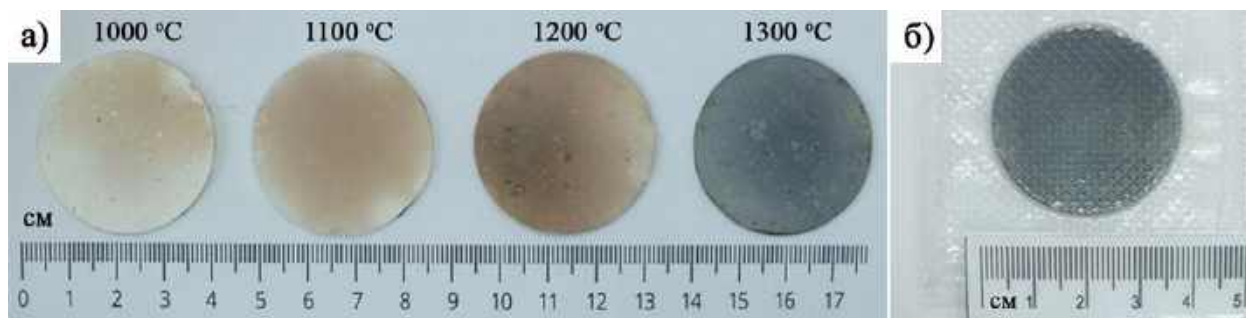


Рисунок 6.15 - Общий вид образцов Ta_2O_5 керамики, полученных при различной температуре ИПС (а) и образец данной керамики, покрытый слоем ПЭ (б)

Нанесение полимерного покрытия на образцы керамики и опытное изделие обуславливалось необходимостью поглощения вторичного рентгеновского излучения. Вторичное излучение проявляется в виде испускаемой электронами энергии, при выбивании электронов с внешних и внутренних электронных оболочек атомов в составе керамики при их столкновении с фотонами, а также при передаче энергии от одного возбужденного атома другому. При этом вторичное излучение, возникающее при взаимодействии образцов керамики с рентгеновским излучением, может быть поглощено атомами других элементов, присутствующих в составе образца или в конструкции изделия. В частности, атомами углерода и водорода в составе полимеров, которые могут быть нанесены на поверхность керамического изделия. В этой связи образцы керамики были модифицированы нанесением ПЭ на их поверхность вакуумированием, а опытные образцы изделия были покрыты слоем ПЛА (рис. 6.14б и 6.15б).

По результатам испытаний (табл. 6.2) установлено, что образцы Ta_2O_5 керамики № 4–6 проявили высокую эффективность поглощения рентгеновского излучения. Коэффициент пропускания для данных образцов ниже более чем в 2 раза, по сравнению с эталонным образцом в виде пластины свинца, изолированной в резине толщиной 2 мм (табл. 6.2). Определено, что образцы керамики № 7 и 8, имеющие дополнительное покрытие на основе ПЭ, обеспечивают максимальное поглощение в пределах достижения мощности до 100 кВ (режим 3, табл. 6.2). Значение коэффициента пропускания составляет 0,1–0,2 %, что лежит в пределах ошибки измерения. При этом, при повышении мощности излучения до 120 кВ изменяется незначительно до 0,9 % (режим 4, табл. 6.2), что также указывает на значительно высокую эффективность поглощения излучения. Высокая поглощающая

способность данных образцов также связана с поглощением вторичного излучения за счет нанесенного полимерного покрытия.

Таблица 6.2 – Коэффициенты пропускания рентгеновского излучения, рассчитанного для образцов керамики и опытного радиозащитного изделия

№ п/п	Наименование образцов	Описание образцов	Режимы (см. гл. 2 п. 2.16.1)			
			1 (60 кВ)	2 (80 кВ)	3 (100 кВ)	4 (120 кВ)
1	Эталон	свинец (покрытие резина толщина 2 мм)	2	4,9	7,5	15,1
2	Ta ₂ O ₅ -1000	керамика 1000 °С	0	11	15	30,0
3	Ta ₂ O ₅ -1100	керамика 1100 °С	0	4,8	7,7	16,7
4	Ta ₂ O ₅ -1200	керамика 1200 °С	0	1,9	3,2	6,9
5	Ta ₂ O ₅ -1300	керамика 1300 °С	0	2,5	3,9	8,8
6	Ta ₂ O ₅ -1100-ПЭ	керамика 1100 °С (покрытие полиэтилен)	0	0	0,9	3,1
7	Ta ₂ O ₅ -1200-ПЭ	керамика 1200 °С (покрытие полиэтилен)	0	0	0,1	0,7
8	Ta ₂ O ₅ -1300-ПЭ	керамика 1300 °С (покрытие полиэтилен)	0	0	0,2	0,9
9	Ta ₂ O ₅ -(0,1)LiF	керамика 1000 °С (добавка 0,1 мас.% LiF)	0	7,3	14,9	30,0
10	Ta ₂ O ₅ -(0,4)LiF	керамика 1000 °С (добавка 0,4 мас.% LiF)	0	7,1	12,0	26,0
11	Ta ₂ O ₅ -(0,1)LiF-ПЭ	керамика 1000 °С (добавка 0,1 мас.% LiF) (покрытие полиэтилен)	0	0	3,8	6,0
12	Ta ₂ O ₅ -(0,4)LiF-ПЭ	керамика 1000 °С (добавка 0,4 мас.% LiF) (покрытие полиэтилен)	0	0	3,4	5,0
13	Ta ₂ O ₅ -И	изделие 1200 °С	0	0	4,0	9,1
14	Ta ₂ O ₅ -ПЛА-И	изделие 1200 °С (покрытие полилактид)	0	0	0,3	1,1

В клинической практике при лучевой терапии наиболее часто применяется 3 режим (100 кВ рип 30 см тубус d=2,0 см 150 мкм). Испытуемые образцы № 6-8 обеспечили снижение дозовой нагрузки более чем на 90 %, а в сравнении с эталонным образцом (образец № 1, свинец с резиновым покрытием) продемонстрировали эффективность в 2 раза и более. В этой связи можно однозначно утверждать о том, что разработанные образцы керамики характеризуются высоким качеством при эксплуатации в реальных условиях их потенциального применения.

Установлено, что коэффициенты пропускания для керамики, полученной в присутствии добавки LiF (образцы № 9 и 10, табл. 6.2) схожи со значениями для

аналогичного образца, полученного без добавки при температуре 1000 °С (образец № 2, табл. 6.2). При этом видно, что повышение LiF до 0,4 мас.% улучшает поглощение излучения, но незначительно с 14,9 до 12 % при рабочем режиме 100 кВ и с 30 до 26 % при 120 кВ (образец № 9 и 10, табл. 6.2). Показано, что покрытие ПЭ значительно снижает коэффициент пропускания излучения до 3,8 и 3,4 % при 100 кВ, а также до 6 и 5 % при 120 кВ (образец № 11 и 12, табл. 6.2), что является более эффективным по сравнению с эталонным образцом защиты (7,5 и 15,1 %) при аналогичных режимах облучения и соответствует допустимой эксплуатационной норме (поглощение излучения более 90 %). Таким образом, результаты испытаний указывают на соответствие образцов Ta₂O₅ керамики, полученной с использованием добавки LiF, эксплуатационным требованиям, предъявляемым данным изделиям при радиотерапии.

По результатам исследования дозиметрии опытного радиозащитного изделия (образцы № 13 и 14, табл. 6.2) было установлено, что изделие эффективно поглощает рентгеновское излучение. Коэффициент пропускания для изделия, покрытого слоем ПЛА, составляет 0,4 % в пределах достижения режима 3 мощностью до 100 кВ, что выше, чем для образцов керамики с покрытием ПЭ (0,1–0,4 %), полученных при аналогичных температурных режимах. Однако эта величина в общем объеме дозовой нагрузки очень мала и не превышает предел ошибки $\pm 0,5$ %. Данное различие вероятно обусловлено толщиной образцов керамики и опытного образца изделия (не менее 1,8–2,2 мм и 1,2 мм, соответственно), а также связано с толщиной и равномерностью нанесенного полимерного слоя на поверхности. Таким образом, полученный результат доказывает, что опытное радиозащитное изделие обеспечивает эффективное снижение дозовой нагрузки более чем на 90 % в сравнении с эталонным образцом.

Несмотря на подтвержденную эффективность физических эксплуатационных свойств (в частности, поглощающей способности) разработанной керамики и опытных радиозащитных изделий, проведение биотестов является необходимым этапом для оценки их способности защищать биологические объекты от воздействия рентгеновского излучения при радиотерапии. В рамках данной работы проведены исследования по изучению возможных биологических изменений в органах зрения подопытных животных при облучении пара- и периорбитальной области, которые представлены далее.

6.5 Исследование эффективности защиты органов зрения животных в условиях лучевой терапии пара- и периорбитальной области

Исследования заключались в анализе гистологических срезов и морфометрии передних отделов глаз (роговицы и хрусталика) 4 групп подопытных животных- мышей, самок, весом 22–24 г, возраст 6 мес., которые предварительно подвергались облучению рентгеновским излучением (за исключением группы контроля без облучения) в условиях лучевой терапии опухолей пара- и периорбитальной области. Методика эксперимента по облучению и анализу гистологических срезов представлена в гл. 2. п. 2.16.2.

6.5.1 Оценка морфометрических показателей роговицы глаз

Первоначально исследовали состояние роговицы глаз путем морфометрии ее общей толщины, толщины многослойного плоского эпителия, толщины Боуеновой мембраны, толщины собственного вещества роговицы, толщины задней пограничной мембраны, согласно схеме гистологического среза, представленной на рисунке 6.16.

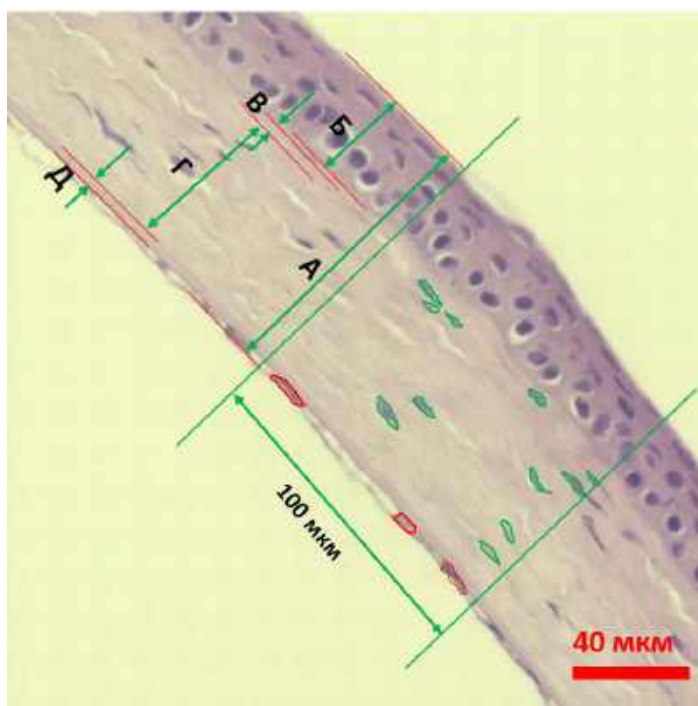


Рисунок 6.16 – Снимок гистологического среза и принципиальная схема на его основе измерения показателей морфометрии для роговицы глаза (окраска гематоксилин-эозин, увеличение×200): (А)- общая толщина роговицы; (Б) - толщина многослойного плоского эпителия; (В) - толщина Боуеновой мембраны; (Г)- толщина собственного вещества роговицы; (Д)- толщина задней пограничной мембраны. Зеленым цветом отмечены клеточные элементы в собственном веществе роговицы

Морфометрия общей толщины роговицы

При анализе данных морфометрии общей толщины роговицы (рис. 6.16А, табл. 6.3) было выявлено, что на 3 сут роговица всех животных, подвергнутых облучению, имела тенденцию к увеличению по сравнению с контрольной *Группой 1* (без облучения) – $91,40 \pm 2,70$ мкм. Максимальный показатель увеличения общей толщины роговицы был отмечен у контрольной *Группы 2* (облучение без защиты) – $119,81 \pm 2,27$ мкм. *Группа 3*, где использовалось изделие Та₂О₅-ПЛА, не имела статистически значимого различия с контролем 2 (без облучения). С другой стороны, они имели статистически значимые различия общей толщины роговицы с контрольной *Группой 1* (облучение без защиты) – $97,0 \pm 3,56$ мкм. Морфометрические показатели *Группы 4* с коммерческим изделием, отличаются повышенными значениями общей толщины роговицы: $108,22 \pm 3,16$ мкм.

Таблица 6.3 - Результаты морфометрии общей толщины роговицы подопытных животных

Группа животных	Исследуемый материал для защиты глаза	Показатели морфометрии (мкм)	
		3 сутки	30 сутки
1	без облучения	$91,40 \pm 2,70$	
2	облучение без защиты	$119,81 \pm 2,27^{**}$ $^{**}t=8,05 \text{ } p=0,0000001$	$120,26 \pm 7,2^{**}$ $^{**}t=3,75 \text{ } p=0,00053$
3	изделие Та ₂ О ₅ -ПЛА-И (разработанное в работе)	$97,0 \pm 3,56^{*}$ $^{*}t=4,79 \text{ } p=0,000053$	$93,87 \pm 1,07^{*}$ $^{*}t=3,63 \text{ } p=0,001181$
4	изделие «Адвин АДН» (коммерческое изделие)	$108,22 \pm 3,16^{* **}$ $^{*}t=2,98 \text{ } p=0,000605$ $^{**}t=4,79 \text{ } p=0,000053$	$96,2 \pm 2,11^{*}$ $^{*}t=3,21 \text{ } p=0,0034$
Примечание: *Имеется статистически значимое различие с контролем <i>Группы 2</i> (облучение без защиты); **Имеется статистически значимое различие с контролем <i>Группы 1</i> (без облучения).			

Анализируя данные морфометрии роговицы на 30 сутки после лучевого воздействия, обращает на себя внимание наличие статистически значимого увеличения общей толщины роговицы в контрольной *Группе 2* (облучение без защиты) по сравнению с контролем *Группы 1* (без облучения) – $120,26 \pm 7,2$ и $91,40 \pm 2,70$ соответственно. При этом морфометрия роговицы во всех группах с использованием защитных изделий не имела статистически значимых отличий от показателей контрольной *Группы 1* (без облучения) на 30 сутки. Однако, для данных групп было выявлено значительное статистически значимое отличие от показателей контроля *Группы 2* (облучение без защиты), так как толщина роговицы для незащищенного глаза была максимальная среди исследуемых животных и составила $120,26 \pm 7,2$ мкм.

Таким образом установлено, что при воздействии рентгеновского излучения на роговицу глаза, общая ее толщина максимальна только в контрольной *Группе 2*, где защита

глаз отсутствовала. При использовании защитных изделий (разработанного и коммерческого) толщины были минимальными и статистически недостоверными, то есть роговица глаз животных в этих двух группах (*Группа 3 и 4*) практически не отличалась от показателей необлученной контрольной *Группы 1*. Это указывает на выраженный эффект блокирования взаимодействия рентгеновского излучения с роговицей глаза.

Морфометрия толщины многослойного плоского эпителия

При анализе толщины многослойного эпителия роговицы (рис. 6.16Б, табл. 6.4) на 3 сут для контроля *Группы 2* (облучение без защиты) определено максимальное увеличение значения до $33,73 \pm 1,11$ мкм. Это указывает на очевидную реакцию тканей на воздействие излучения. Для групп, где при облучении использовалась защита *Группа 3 и 4*, толщина эпителия практически не имела отличия от значений для контроля *Группы 1* (без облучения): $25,47 \pm 2,15$ и $25,27 \pm 1,61$ мкм соответственно. То есть, подтверждено, что использование исследуемых защитных изделий предотвращает повреждение эпителия роговицы, проявляющееся в увеличении его толщины, что говорит об их эксплуатационной эффективности.

Таблица 6.4 - Результаты морфометрии толщины многослойного плоского эпителия роговицы подопытных животных

Группа животных	Исследуемый материал для защиты глаза	Показатели морфометрии (мкм)	
		3 сутки	30 сутки
1	без облучения	$23,47 \pm 0,82$	
2	облучение без защиты	$33,73 \pm 1,11^{**}$	$28,53 \pm 2,88$
3	изделие Ta ₂ O ₅ -ПЛА-И (разработанное в работе)	$25,47 \pm 2,15^*$	$24,88 \pm 1,05$
4	изделие «Адвин АДН» (коммерческое изделие)	$25,27 \pm 1,61^*$	$23,8 \pm 0,93$
Примечание: *Имеется статистически значимое различие с контролем <i>Группы 2</i> (облучение без защиты); **Имеется статистически значимое различие с контролем <i>Группы 1</i> (без облучения).			

На 30 сутки после облучения практически во всех группах показатели не имели статистически значимых различий с контролем *Группы 1* (без облучения). Даже толщина эпителия для контроля *Группы 2* (облучение без защиты) снизилась, хотя и оставалась несколько увеличенной. Это указывает на наличие регенеративного потенциала эпителия роговицы, которая спустя длительное время частично восстанавливает свою форму.

Морфометрия толщины Боуеновой мембраны

При анализе показателей толщины Боуеновой мембраны (рис. 6.16В, табл. 6.5) в группах животных на 3 сутки после облучения были максимальные изменения в толщине наблюдались в группе контроля *Группа 2* (облучение без защиты) – $6,2 \pm 0,48$ мкм, по сравнению со всеми испытуемыми образцами. Показатели для *Группы 4* с использованием коммерческого защитного изделия имели превышение $5,33 \pm 0,31$ мкм, по сравнению с контролем *Группы 1* (без облучения) – $4,60 \pm 0,24$ мкм. Использование разработанного радиозащитного изделия показало лучший результат *Группа 3* – $4,2 \pm 0,15$ мкм, отличающийся в пределах допустимой ошибки от контроля *Группы 1* (без облучения).

Таблица 6.5 - Результаты морфометрии толщины Боуеновой мембраны роговицы подопытных животных

Группа животных	Исследуемый материал для защиты глаза	Показатели морфометрии (мкм)	
		3 сутки	30 сутки
1	без облучения	$4,60 \pm 0,24$	
2	облучение без защиты	$6,2 \pm 0,48^{**}$ $^{**}t=2,98 \text{ } p=0,0004758$	$4,33 \pm 0,22$
3	изделие Ta ₂ O ₅ -ПЛА-И (разработанное в работе)	$4,2 \pm 0,15^{*}$ $^{*}t=3,98 \text{ } p=0,000470$	$4,56 \pm 0,3$
4	изделие «Адвин АДН» (коммерческое изделие)	$5,33 \pm 0,31$	$4,13 \pm 0,14$
Примечание: *Имеется статистически значимое различие с контролем <i>Группы 2</i> (облучение без защиты); **Имеется статистически значимое различие с контролем <i>Группы 1</i> (без облучения).			

Толщина Боуеновой мембраны на 30 сутки во всех группах животных не имела статистически значимых различий как с контролем *Группы 1* (без облучения), так и с контролем *Группы 2* (облучение без защиты). Выявлено, что нормализация показателей толщины Боуеновой мембраны происходит на 30 сут после облучения, что говорит о высоких регенеративных свойствах роговицы.

Из этого следует, что структура Боуеновой мембраны реагирует на воздействие ионизирующего излучения на 3 сутки после облучения с увеличением своей толщины, которая максимальна в *Группе 2* (облучение без защиты). Наиболее эффективные защитные свойства продемонстрировало радиозащитное изделие Ta₂O₅-ПЛА.

Морфометрия толщины собственного вещества роговицы

Анализ толщины собственного вещества роговицы (рис. 6.16Г, табл. 6.6) показал аналогичный характер изменения значений. На 3 сутки максимальное значение отмечено для контроля *Группы 2* (облучение без защиты) – $74,87 \pm 1,79$ мкм. Использование коммерческого изделия *Группа 4* приводит к незначительному изменению толщины до $65,28 \pm 2,46$ мкм, по сравнению с контролем *Группа 1* (без облучения) – $60,07 \pm 1,49$ мкм.

Применение разработанного радиозащитного изделия *Группа 3* продемонстрировало наилучший результат $58,27 \pm 1,79$ мкм, который указывает на отсутствие каких-либо изменений в толщине собственного вещества роговицы, в сравнении с контролем *Группы 1* (без облучения), с учетом допустимой ошибки анализа.

Таблица 6.6 - Результаты морфометрии толщины собственного вещества роговицы подопытных животных

Группа животных	Исследуемый материал для защиты глаза	Показатели морфометрии (мкм)	
		3 сутки	30 сутки
1	без облучения	$60,07 \pm 1,49$	
2	облучение без защиты	$74,87 \pm 1,79^{**}$ $^{**}t=6,35$ $p=0,000001$	$74,33 \pm 4,42^{**}$ $^{**}t=3,6$ $p=0,003876$
3	изделие Ta ₂ O ₅ -ПЛА-И (разработанное в работе)	$58,27 \pm 1,79^{*}$ $^{*}t=6,56$ $p=0,000001$	$60,13 \pm 1,19^{*}$ $^{*}t=3,1$ $p=0,004466$
4	изделие «Адвин АДН» (коммерческое изделие)	$65,28 \pm 2,46^{*}$ $^{*}t=3,16$ $p=0,003911$	$74,33 \pm 4,42^{**}$ $^{**}t=3,6$ $p=0,003876$
Примечание: *Имеется статистически значимое различие с контролем <i>Группы 2</i> (облучение без защиты); **Имеется статистически значимое различие с контролем <i>Группы 1</i> (без облучения).			

На 30 сутки отличие имела только *Группа 4* с использованием коммерческого защитного изделия, где толщина собственного вещества роговицы была увеличена до $74,33 \pm 4,42$ мкм, что значительно отличалось от контрольной *Группы 1* (без облучения) и было соизмеримо с контрольной Группой 2 (облучение без защиты). Это явление, вероятно, обусловлено реакцией тканей на вторичное излучение, которое могло быть сгенерировано при облучении коммерческого изделия.

Морфометрия толщины задней пограничной мембраны роговицы

Анализ данных о толщине задней пограничной мембраны роговицы (рис. 6.16Д, табл. 6.7) показал, что после облучения наблюдаются изменения для всех групп животных как на 3, так и на 30 сут, за исключением контроля *Группы 1* (без облучения). Наибольшие изменения были отмечены для контроля *Группы 2* (облучение без защиты) на 30 сутки – $4,33 \pm 0,61$ мкм, по сравнению с контролем *Группы 1* (без облучения) – $2,63 \pm 0,09$ мкм.

Таблица 6.7 - Результаты морфометрии толщины задней пограничной мембраны роговицы подопытных животных

Группа животных	Исследуемый материал для защиты глаза	Показатели морфометрии (мкм)	
		3 сутки	30 сутки
1	без облучения	$2,63 \pm 0,09$	
2	облучение без защиты	$3,13 \pm 0,17^{**}$ $^{**}t=2,6$ $p=0,012832$	$4,33 \pm 0,61^{**}$ $^{**}t=2,76$ $p=0,008595$
3	изделие Ta ₂ O ₅ -ПЛА-И	$3,04 \pm 0,14^{**}$	$3,25 \pm 0,15^{**}$

	(разработанное в работе)	$^{**}t=2,46$ $p=0,017940$	$^{**}t=3,54$ $p=0,000981$
4	изделие «Адвин АДН» (коммерческое изделие)	$3,21 \pm 0,19^{**}$ $^{**}t=2,76$ $p=0,008557$	$3,82 \pm 0,15^{**}$ $^{**}t=6,80$ $p=0,000001$
Примечание: *Имеется статистически значимое различие с контролем Группы 2 (облучение без защиты); **Имеется статистически значимое различие с контролем Группы 1 (без облучения).			

6.5.2 Оценка морфометрических показателей хрусталика глаз

При морфометрии хрусталика глаз учитывались такие показатели как толщина капсулы хрусталика, толщина хрусталиковых волокон и плотность клеток кубического эпителия хрусталика на 100 мкм длины наружной поверхности капсулы хрусталика, согласно схеме гистологического среза на рисунке 6.17.

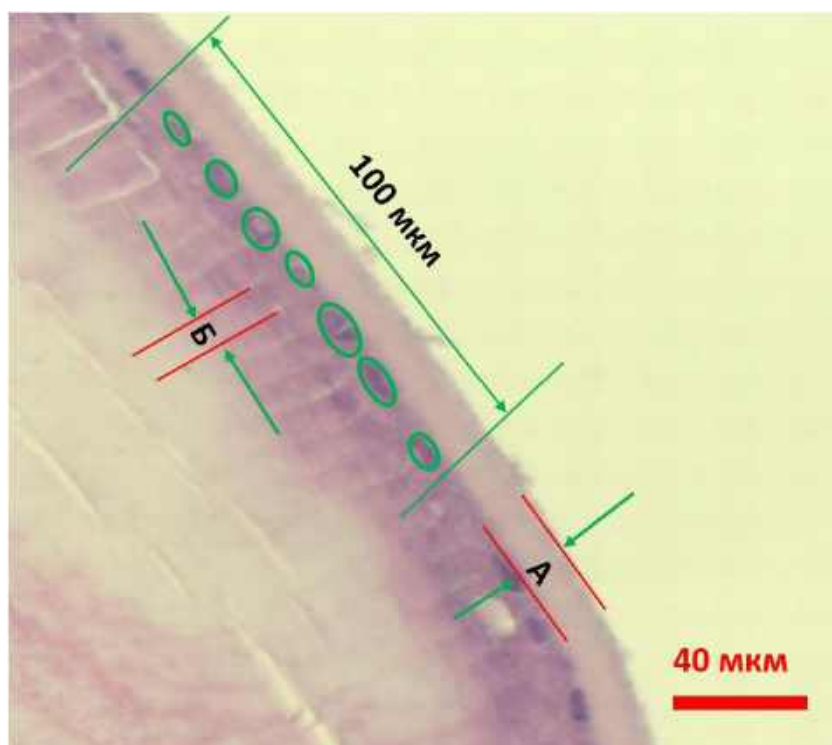


Рисунок 6.17 - Снимок гистологического среза и принципиальная схема на его основе измерения показателей морфометрии для хрусталика глаза (окраска гематоксилин-эозин, увеличение $\times 200$): (А)- толщина капсулы хрусталика; (Б)- толщина хрусталиковых волокон. Зеленым отмечены клеточные элементы кубического эпителия хрусталика

Морфометрия толщины капсулы хрусталика

Оценивая данные морфометрии толщины капсулы хрусталика (рис. 6.17А, табл. 6.8) на 3 сутки для всех групп животных отсутствовали статистически значимые различия как по сравнению с контролем Группы 1 (без облучения), так и с контролем Группы 2 (облучение без защиты). Изменения были выявлены на 30 сутки для контроля Группы 2 (облучение без защиты) и Группы 4 с коммерческим изделием защиты. Толщина

капсулы хрусталика составила $18,67 \pm 0,32$ и $17,2 \pm 0,44$ мкм соответственно, что превысило значения для контроля *Группы 1* (без облучения) – $14,93 \pm 0,60$ мкм. Кроме этого, превышение было зафиксировано и для *Группы 4* с коммерческим изделием защиты – $18,67 \pm 0,32$ мкм. Для *Группы 3*, облученной с защитой разработанного изделия, статистически значимые различия отсутствовали, что указывает на эффективность.

Таблица 6.8 - Результаты морфометрии толщины капсулы хрусталика подопытных животных

Группа животных	Исследуемый материал для защиты глаза	Показатели морфометрии (мкм)	
		3 сутки	30 сутки
1	без облучения	$14,93 \pm 0,60$	
2	облучение без защиты	$14,80 \pm 0,25$	$18,67 \pm 0,32^{**}$ $^{**}t=5,5$ $p=0,000005$
3	изделие Ta ₂ O ₅ -ПЛА-И (разработанное в работе)	$14,0 \pm 0,22$	$15,86 \pm 0,6^{*}$ $^{*}t=4,13$ $p=0,00000$
4	изделие «Адвин АДН» (коммерческое изделие)	$14,87 \pm 0,47$	$17,2 \pm 0,44^{* **}$ $^{*}t=2,7$ $p=0,011768$ $^{**}t=3,05$ $p=0,003944$
Примечание: *Имеется статистически значимое различие с контролем <i>Группы 2</i> (облучение без защиты); **Имеется статистически значимое различие с контролем <i>Группы 1</i> (без облучения).			

Морфометрия толщины хрусталиковых волокон

Хрусталиковые волокна представляют собой основную структурную единицу вещества хрусталика, и визуализируются при световой микроскопии как чередующиеся участки одинаковой окраски (рис. 6.17Б). Как видно из таблицы 6.9, после облучения на 3 сутки был выявлен схожий вышеописанному характер реакции исследуемых объектов. Никаких значимых различий в толщине волокон ни у одной группы животных, по сравнению с контролем *Группы 1* (без облучения), выявлено не было. Однако на 30 сутки морфометрическая картина претерпела изменения для контроля *Группы 2* (облучение без защиты), где толщина волокон составила $12,07 \pm 0,61$ мкм, что имело статистически значимые различия с контролем *Группы 1* (без облучения), так и с группами животных, для которых были использованы изделия защиты *Группы 3* и 4. Показатели морфометрии групп животных, имевших защиту при облучении, не имели значимых различий с контролем *Группы 1* (без облучения), что указывает на эффективность изделий.

Таблица 6.9 - Результаты морфометрии толщины хрусталиковых волокон подопытных животных

Группа животных	Исследуемый материал для защиты глаза	Показатели морфометрии (мкм)	
		3 сутки	30 сутки
1	без облучения	$8,33 \pm 0,38$	
2	облучение без защиты	$8,73 \pm 0,4$	$12,07 \pm 0,61^{**}$

			**t=5,2 p=0,000005
3	изделие Ta ₂ O ₅ -ПЛА-И (разработанное в работе)	7,13±0,24	9,77±0,4* *t=3,15 p=0,002981
4	изделие «Адвин АДН» (коммерческое изделие)	6,07±0,78	8,27±0,59* *t=4,48 p=0,000057
Примечание: *Имеется статистически значимое различие с контролем Группы 2 (облучение без защиты); **Имеется статистически значимое различие с контролем Группы 1 (без облучения).			

Морфометрия клеток кубического эпителия хрусталика

Как видно из таблицы 6.10, у всех подопытных животных как на 3, так и на 30 сутки, отсутствовали какие-либо статистически значимые различия в числе клеток кубического эпителия хрусталика на 100 мкм среза (рис. 6.17) с контролем Группы 1 (без облучения) и Группы 2 (облучение без защиты). Это указывает на отсутствие какой-либо реакции данной области тканей глаза на излучение.

Таблица 6.10 - Результаты морфометрии плотности клеток кубического эпителия хрусталика (на 100 мкм среза) подопытных животных

Группа животных	Исследуемый материал для защиты глаза	Показатели морфометрии (мкм)	
		3 сутки	30 сутки
1	без облучения	4,77±0,25	
2	облучение без защиты	5,4±0,4	5,54±0,74
3	изделие Ta ₂ O ₅ -ПЛА-И (разработанное в работе)	5,6±0,46	4,4±0,42
4	изделие «Адвин АДН» (коммерческое изделие)	5,5±0,62	3,9±0,36

Исследование показало, что рентгеновское излучение вызывает значительные морфологические изменения в тканях глаза, включая увеличение толщины роговицы, повреждение эпителиального слоя, утолщение Боуеновой мембраны и собственного вещества роговицы, а также структурные изменения в хрусталике у животных, не защищенных от облучения. Применение разработанных радиозащитных изделий, в частности разработанного Ta₂O₅-ПЛА-И, эффективно предотвращает эти повреждения, сохраняя морфометрические параметры роговицы и хрусталика на уровне, близком к контрольным значениям. При этом разработанное изделие демонстрирует лучшую эффективность по сравнению с коммерческим аналогом «Адвин АДН» (производство Беларусь). Полученные данные свидетельствуют о высокой регенеративной способности тканей глаза при условии применения защиты и подчеркивают необходимость использования специализированных защитных средств в клинической практике для минимизации лучевых повреждений.

6.6 Заключение к главе 6

1. Установлено, что кинетика консолидации порошка Ta_2O_5 в условиях ИПС протекает в одну стадию, при этом основная усадка материала наблюдается в диапазоне 1000–1100 °С в первые 8 минут процесса разогрева, а максимальное уплотнение достигается при ≥ 1200 °С. Показано, что повышение температуры спекания до 1400 °С не оказывает существенного влияния на фазовый состав керамики, который соответствует смеси двух орторомбических фаз Ta_2O_5 с разными пространственными группами (P_{scst} и P_{2mm}), однако выявлено незначительное уменьшение объема кристаллической решетки и теоретической плотности, что свидетельствует о переходе оксида в β -форму. Определено, что структура Ta_2O_5 компактов близка к монолитной при спекании в интервале 1100–1300 °С, а при повышении температуры до 1400 °С происходит рекристаллизация с укрупнением зерен и формированием поликристаллической структуры керамики.

2. Согласно дилатометрическим исследованиям при прокаливании пресс-компакта на основе Ta_2O_5 до 1000 °С на воздухе показано, что использование спекающей добавки LiF улучшает прессуемость заготовок и способствует увеличению усадки порошка до 10,9 % (на 2,5% больше, чем без добавки) с повышением плотности материала на 20 %. Влияние добавки также сказывается на консолидации порошка Ta_2O_5 в условиях ИПС, где вне зависимости от концентрации (0,1–0,4 мас.%) LiF наблюдаются три стадии его усадки: первые две (до 800 °С) характеризуются высокой скоростью усадки, где и происходит основное спекание, а третья отличается планомерным уплотнением. Установлено, что добавка LiF не изменяет фазовый состав керамики Ta_2O_5 , однако отмечено незначительное изменение интенсивности дифракционных максимумов в области 47–48° и появлением некоторого эндо-эффекта в области 500–800 °С по данным ТГА, что может свидетельствовать об образовании следовых количеств оксифторидов тантала-лития ($\text{LiTaO}_3/\text{Li}_3\text{TaO}_4$), которые невозможно идентифицировать РФА. Определено, что добавка (0,1–0,4 мас.%) LiF существенно влияет на микроструктуру керамики Ta_2O_5 , формируя нанопористый керамический каркас, что подтверждает эффективность добавки как стабилизатора роста частиц в условиях ИПС.

3. Установлено, что спекание при 1200 °С и выше в условиях ИПС обеспечивает получение Ta_2O_5 керамики с высокой относительной плотностью 98,9–100 % и микротвердостью по Виккерсу в пределах 419–508 HV. Добавка LiF (0,1–0,4 мас.%) повышает эффективность спекания Ta_2O_5 керамики уже при 1000 °С, увеличивая относительную плотность до 98,3 % и микротвердость до 465 HV, что соответствует характеристикам образцов, полученных при более высокой температуре (1200 °С) без

добавки. Определено, что оптимальным температурным режимом для получения высокоплотной Ta₂O₅ керамики с достижением плотности не менее 98 % в условиях ИПС следует считать температуру 1200–1300 °С без добавки и 1000 °С со спекающей добавкой 0,4 мас.% LiF, при скорости разогрева 100 °С/мин, времени выдержки при максимальной температуре 5 мин и давлении прессования 30 МПа.

4. Впервые разработан способ и изготовлен опытный образец радиозащитного изделия для глаз на основе высокоплотной Ta₂O₅ керамики с нанесенным полимер-биосовместимым покрытием для защиты роговицы и других частей глаза от рентгеновского излучения при радиотерапевтических процедурах в пара- и периорбитальной области. По результатам испытаний эксплуатационных свойств образцов керамики и опытного изделия в условиях сеанса близкофокусной лучевой терапии показано, что наибольшей поглощающей способностью при облучении рентгеновским излучением обладают образцы полученные при ≥ 1200 °С, и образцы спеченные с добавкой LiF при 1000 °С, с учетом наличия дополнительного тонкого слоя полимера (ПЭ или ПЛА) на их поверхности. Коэффициент пропускания излучения для испытуемых образцов керамики и радиозащитного изделия не превышает 0,7–6 % при облучении с напряжением 60–120 кВ, что отвечает высокой эффективности (94–100 % поглощения) и соответствует эксплуатационным медицинским требованиям.

5. По результатам проведенных биоиспытаний установлено, что рентгеновское излучение в условиях сеансов близкофокусной лучевой терапии пара- и периорбитальной области вызывает значительные необратимые морфологические изменения в структурах незащищенного глаза, включая увеличение толщины роговицы, повреждение многослойного плоского эпителия, утолщение Боуеновой мембраны и собственного вещества роговицы, а также приводит к изменениям в хрусталике у подопытных животных, незащищенных от облучения. Доказано, что применение разработанного опытного радиозащитного изделия для глаз на основе Ta₂O₅ с полимер-биосовместимым покрытием эффективно предотвращает указанные повреждения, сохраняя морфометрические показатели роговицы и хрусталика на уровне, близком к контрольным значениям. При этом разработанное изделие демонстрирует лучшую эффективность по сравнению с коммерческим аналогом («Адвин АДН», производство Беларусь). Полученные данные подтверждают, что разработанное радиозащитное изделие обеспечивает сохранение структурной целостности органов зрения при проведении радиотерапии пара- и периорбитальной области.

Результаты исследования новые и доказывают перспективу технологии ИПС для высокотехнологичного производства радиозащитных керамических материалов и

специализированных изделий для минимизации побочных эффектов лучевой терапии в клинической практике. Биосовместимые керамические изделия безопаснее и эффективнее традиционных свинцовых экранов, за счет исключения рисков инфекционного и токсичного воздействия при контакте с живым организмом.

ГЛАВА 7. БИОКОМПОЗИТНАЯ КЕРАМИКА И КОСТНО-КЕРАМИЧЕСКИЕ ИМПЛАНТАТЫ НА ЕЕ ОСНОВЕ ДЛЯ ОСТЕОСИНТЕЗА

7.1 Обоснование выбора объекта исследования и подходов к решению научной проблемы

В связи с возрастающей потребностью в материалах для реконструкции (протезирования) и регенерации (восстановления) костных дефектов, актуальной задачей является создание биосовместимых имплантатов [466]. В медицинской практике используют имплантаты на основе титана, его сплавов и биоинертной керамики на основе ZrO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 . Подобные биоинертные имплантаты на текущий момент не имеют альтернативы для замены тазобедренного сустава, отделов позвоночника, стоматологических протезов и др. [467–469]. Однако указанные имплантаты не лишены недостатков, которые обусловлены отличием их физико-химических и механических свойств от натуральной костной ткани. Сложность проявляется в отсутствии активной остеоинтеграции, обеспечивающей анатомическую взаимосвязь между натуральной костью в фазе регенерации и поверхностью имплантата [4, 5]. Последствия могут привести к повторным операциям для замены неприжившегося имплантата [6].

Решение проблемы низкой биоадаптивности имплантатов может быть найдено в их усовершенствовании за счет придания биоактивных свойств. Во-первых, возможно их модифицирование биоактивной фазой, например, в виде фосфатов кальция: ортофосфат кальция (ОФК), пирофосфат кальция (ПФК), гидроксиапатит (ГАП). Это резорбируемые биологически активные фазы способные активировать остеосинтез [470, 471]. Во-вторых, эффективность репаративного остеогенеза зависит от микроструктуры имплантата. Пористость способствует прорастанию костной ткани в объем искусственного матрикса, поэтому формирование его определенного пористого объема и морфологии требуют постоянного улучшения [472]. В-третьих, следует формировать оптимальные механические характеристики имплантата, которые будут способны сбалансировать избыточную механическую нагрузку между имплантатом и натуральной костью. Это будет способствовать предотвращению разрушения костной ткани в месте их контакта.

Реализовать на практике указанные требования для имплантатов возможно при создании биокерамики. В литературе известны примеры синтеза биокерамики на основе ZrO_2 [473–475], Al_2O_3 [476, 477], а также $CaSiO_3$ в наших исследованиях [237, 478, 479], с требуемым биоактивным составом, пористой структурой и, соответственно, биологически активными свойствами. Данная биокерамика обладает эффективной остеоинтеграцией, а также выдерживает длительную опорную нагрузку, если речь идет о скелетных костях

конечностей и туловища [480, 481], или альвеолярных отростках верхней и нижней челюсти при протезировании зубов, или формообразующей функции, в случае костного скелета головы [482]. При этом исследователями указано, что используемые традиционные технологии в виде ХПС, ГП или ГИП и др. [480, 483, 484], часто не позволяют сохранить развитую пористость и обеспечить стабильность метастабильных биоактивных фаз биоматериала [485]. Причина заключается в технологических режимах процессов (высокие температуры и давление прессования), которые приводят к росту зерна, пластической деформации и др. Следствием этих процессов является искажение или разрушение пористой структуры и деструкции биоактивных фаз [486].

В ограниченном числе известных работ [44–46, 487–490] были продемонстрированы преимущества технологии ИПС как современного технологического решения для получения оксидных биокерамик в составе с биоактивными компонентами (ГАП и ОФК). За счет высоких скоростей разогрева, низких температур и короткого времени спекания был лимитирован роста зерна, минимизированы микроструктурные дефекты и достигнута высокая механическая прочность при варьируемой плотности упаковки зерна. Наряду с этим, отдельного внимания заслуживает метод реакционного ИПС [491]. Перспектива данного способа синтеза биоактивных керамик обусловлена тем, что взаимодействие компонентов реакционных смесей в условиях ИПС происходит в микролокальных областях на границе контактов частиц. Локальный разогрев может обеспечить образование микрокристаллических фаз биокон компонента, который будет более биологически усвояемым или резорбируемым, в зависимости от своего химического состава. Дополнительно микролокальный разогрев позволяет протекать реакции при более низких температурах, тем самым сохраняется метастабильность веществ и предотвращается их термодеструкция. Сведения о реакционном ИПС для получения ZrO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 биокерамики и ее композитных форм в составе с биоактивными фазами в литературе отсутствуют. Нет данных по условиям и режимам подобного синтеза, закономерностям формирования фазового состава, структуры и конечных биосовместимых и биоактивных свойств таких материалов.

В этой связи, при разработке Al_2O_3 - и ZrO_2 - фосфатной биокерамики и образцов костных имплантатов на ее основе, основными решаемыми научными задачами в настоящей главе явились:

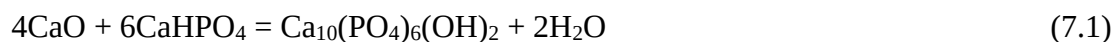
- исследование процессов образования и тремоустойчивости биоактивных кальций-фосфатных фаз (ГАП и ОФК) при *in situ* взаимодействии компонентов реакционной смеси в условиях искрового плазменного спекания Al_2O_3 и ZrO_2 ;

- изучение кинетики консолидации, влияния температуры реакционного спекания и порообразователя на структуру Al_2O_3 - и ZrO_2 -фосфатной биокерамики;
- оценка биосовместимых и биоактивных свойств образцов имплантатов, включая антибактериальную активность, токсичность и направленную костную регенерацию на моделях *in vivo*, с применением комплекса гистологических, морфометрических, рентгенологических методов исследования и гематологического анализа.

Результаты исследования ориентированы на создание нового класса композитных биокерамик и костно-керамических имплантатов с уникальным набором структурно-фазовых характеристик, биосовместимых и биоактивных свойств для практических задач реконструктивной и регенеративной медицины.

7.2 Исследование процессов образования и термоустойчивости кальций-фосфатных фаз в составе Al_2O_3 и ZrO_2 биокерамики в условия реакционного ИПС

В качестве биоактивной фазы, необходимой для формирования биоактивного состава разрабатываемой биокерамики на основе Al_2O_3 и ZrO_2 , рассматривался ГАП ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$). В этой связи, на первоначальном этапе был исследован процесс твердофазного взаимодействия компонентов РС (CaO и CaHPO_4), при котором происходит образование фазы ГАП по реакции 7.1 в условиях термообработки на воздухе. Также оценивалась возможность инициирования аналогичного реакционного синтеза ГАП в условиях ИПС.



Согласно указанному уравнению реакции, температура взаимодействия компонентов РС была определена термогравиметрическим анализом на воздухе (рис. 7.1).

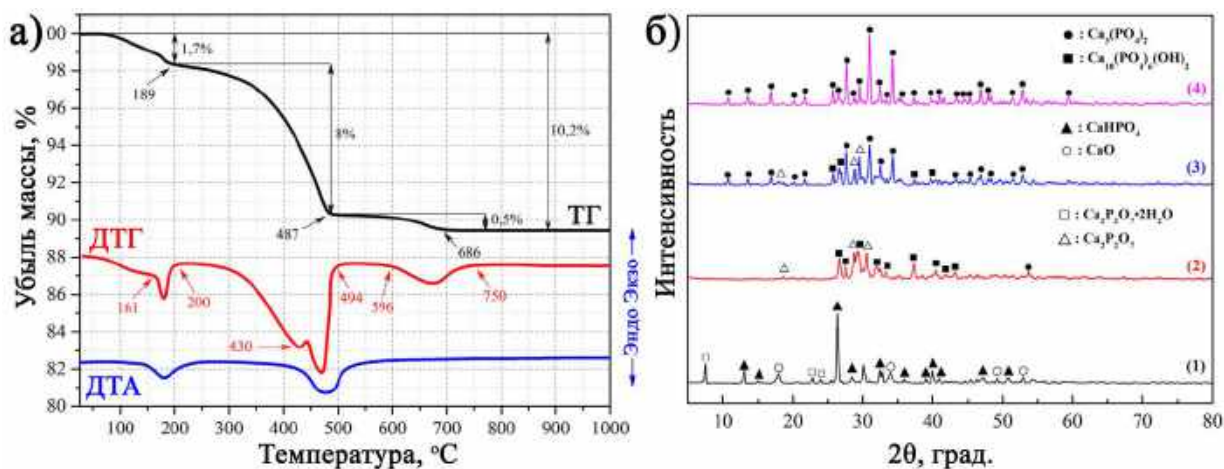


Рисунок 7.1 - Дериватограмма (а) и дифрактограммы (б) порошка РС при нагреве на воздухе при температурах: (1)– до разогрева; (2)– 500–700 °C, (3) 900 °C, (4) 1000 °C

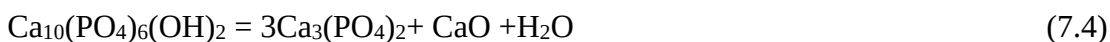
По результатам ТГА (рис. 7.1а) выявлено, что незначительное снижение массы около 1,7 мас.% происходит при термовоздействии на образец РС при 200 °С, что подтверждено кривыми ТГ и ДТГ. Данное снижение веса обусловлено удалением адсорбированной воды, сопровождающееся эндозффектом до 200 °С на ДТА. При последующем повышении температуры потеря массы достигает 8 мас.% до 490 °С на кривой ТГ из-за твердофазного взаимодействия компонентов РС с образованием ГАП и воды по реакции 7.1, с началом эндозффекта при 400 до 550 °С на ДТА и при минимумах на ДТГ 430 и 470 °С. Также, при данных температурах возможно частичное разложение непрореагировавшего гидрофосфата кальция по реакции (7.2):



При последующем нагреве наблюдается потеря массы в пределах 0,5 % до 700 °С, что отражено на кривой ТГ и ДТГ с минимумом при 670 °С. Это может быть вызвано частичной деструкцией карбоната кальция, образующегося при формировании ГАП:



Для подтверждения результатов ТГА был проведен РФА анализ образцов РС до и после их прокаливании при различной температуре на воздухе. Состав РС представлен смесью кристаллических фаз СаО и СаНРО₄ (рис. 7.1б, крив. 1). Термоокислительное прокаливании инициирует твердофазную реакцию РС с образованием ГАП в области 500–700 °С (рис. 7.1б, крив. 2) по уравнению 7.1, что было также отмечено на ТГА (рис. 7.1а). В составе данного образца идентифицирована примесь Са₂Р₂О₇, которая может образовываться по уравнению 7.2. Повышение температуры на воздухе приводит к частичному (при 900 °С) и полному (при 1000 °С) разрушению ГАП с образованием ортофосфата кальция (ОФК, Са₃(РО₄)₂) (рис. 7.1б, крив. 3), согласно уравнению 7.4:



Возможность протекания данной реакции для РС также было изучено в условиях ИПС при различных температурах от 900 °С и выше с применением РФА (рис. 7.2). Установлено, что ИПС инициирует твердофазное взаимодействие компонентов РС с образованием ГАП по уравнению 7.1, а также ОФК по уравнению 7.4. Выявлено, что кристаллическая фаза ГАП, образованная при 900 °С в условиях ИПС, более термоустойчива, так как интенсивность рентгеновских максимумов (рис. 7.2, крив. 2) выше по сравнению с обычной термообработкой (рис. 7.1б, крив. 3). Более высокая термостабильность ГАП в среде вакуума обусловлена отсутствием влаги, кислорода и диоксида углерода. Однако при температурах ИПС от 1000 °С и выше происходит разложение ГАП по реакции 7.4 с образованием ОФК (рис. 7.2, крив. 3 и 4). Произвольное

образование $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ по уравнению 7.4 при прокаливании в бескислородной среде отсутствует.

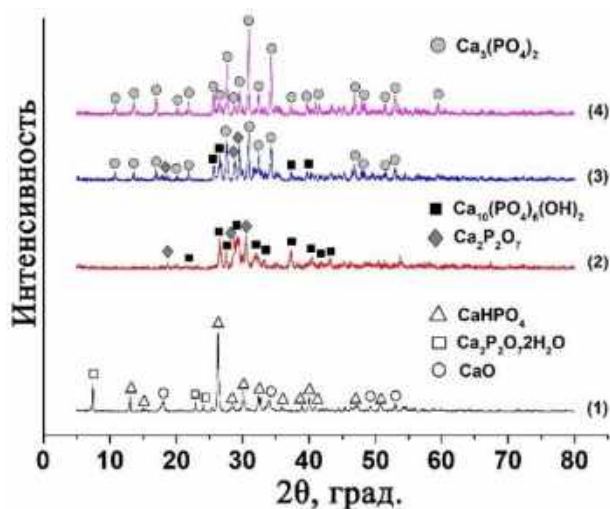


Рисунок 7.2 - Дифрактограммы РС в исходном виде (1) и после обработки в условиях ИПС в среде вакуума при температурах: (2)- 900 °C; (3)- 1000 °C; (4)- 1100 °C

Согласно вышеописанному доказано, что ИПС инициирует реакционное взаимодействие компонентов РС с образованием фазы ГАП по уравнению 7.1. В этой связи, следующим этапом работы явилось исследование фазообразования ГАП в составе биокерамики на основе Al_2O_3 в условиях ИПС. Для этого была подготовлена прекерамическая смесь порошка Al_2O_3 в составе с РС (CaO и CaHPO_4) в расчете на 20 и 50 мас.% образующегося ГАП. Формирование состава РС определялось необходимостью реализации *in situ* реакции взаимодействия CaO и CaHPO_4 , что приводило к синтезу фазы ГАП непосредственно в объеме спекаемого Al_2O_3 при ИПС, что описано уравнением 7.1.

По данным гранулометрического анализа определено, что исходные порошковые смеси состава Al_2O_3 с добавлением РС состоят из фракций частиц в двух диапазонах: 0,2–5 и 5–15 мкм, каждый из которых занимает 50% объема смеси (рис. 7.3). Микроскопические снимки демонстрируют полидисперсность этих смесей (рис. 7.3 а*, б*). ЭДС анализ подтвердил, что крупная фракция частиц принадлежит Al_2O_3 , а более мелкая частицам РС (рис. 7.3а**, б**).

Изучение кривых ТГ и ДТГ (рис. 7.4а) показало, что на начальном этапе нагрева при температурах 100–120 °C спекаемой смеси Al_2O_3 в составе с РС (в расчете на 20% ГАП) наблюдается снижение массы на 1,5–2 мас.%. Это явление обусловлено удалением избыточной влаги из исследуемого образца. Дальнейшее снижение массы образца до 2–2,5 мас.% при прокаливании обусловлена взаимодействием компонентов РС, приводящему к образованию ГАП и воды по реакции 7.1, что отражено на кривой ДТА в виде максимума при 440 °C. Последующее повышение температуры сопровождается

потерей массы образца до 1 мас.% с максимумом при 680 °С. Это обусловлено частичной деструкцией ГАП с образованием ОФК по реакции 7.4, как описано в [485]. Общая потеря массы исходной спекаемой смеси достигает 5,5 мас. %.

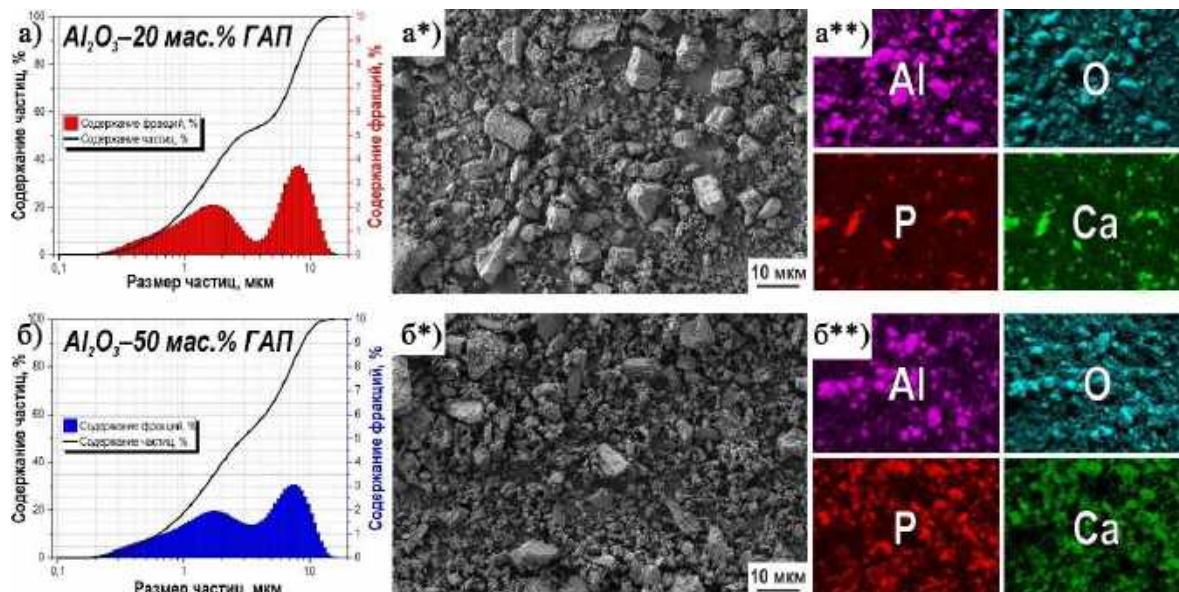


Рисунок 7.3 – Характеристики исходных спекаемых смесей, взятых в различных соотношениях добавки РС (в расчете на 20 и 50 мас.% ГАП): (а, б)- гранулометрия; (а*, б*)- РЭМ изображения; (а**, б**) - ЭДС анализ

Аналогичная тенденция при проведении ТГА наблюдается для образца, состоящего из Al_2O_3 с добавлением РС в концентрации 50 мас.% ГАП (рис. 7.4б). Отклонение наблюдается лишь в величине массовой потери при 440 °С на графиках ТГ и ДТГ, где она составляет 4,5–5 % от исходной массы. Этот более выраженный термический эффект на ДТА при образовании ГАП связан с повышенным содержанием РС в составе исходного порошка. Общая убыль массы составляет около 8 мас. %.

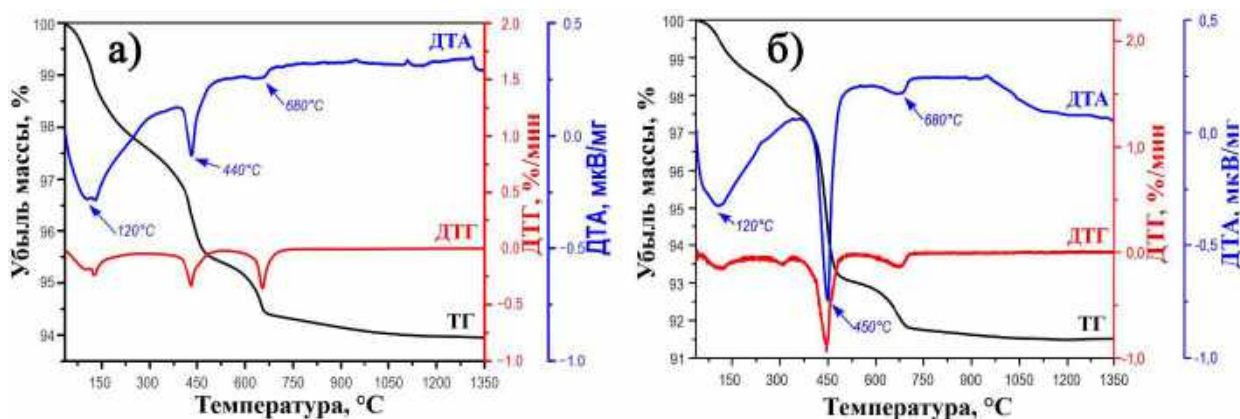


Рисунок 7.4 - Дериватограммы (разогрев на воздухе) образцов порошков Al_2O_3 в составе с РС (CaO и CaHPO_4) в количественном расчете на ГАП: (а)- 20 мас.%; (б)- 50 мас. %

Описанные результаты также согласуются с ранее установленными и вышеописанными нами данными о взаимодействии указанной РС (CaO и CaHPO_4) в отсутствие Al_2O_3 . Исходя из полученных данных можно утверждать, что при термообработке исследуемой РС, в том числе с добавлением Al_2O_3 , происходит реакция, где целевым продуктом которой является ГАП, а также возможным продуктом его распада выступает ОФК. В дополнение к этому в работе был выполнен ТГА данной исходной смеси в инертной газовой среде, с целью моделирования условий искрового плазменного разогрева. Согласно полученным данным ТГА (рис. 7.5) установлено, что исходная порошковая смесь на основе Al_2O_3 в составе с РС в расчете на 20 мас.% ГАП в среде аргона претерпевает изменения, аналогичные вышеописанным. Отмечены три основные стадии и убыли массы с максимумами температурных эффектов при 100–120, 440 и 680 °С, связанные с потерей остаточной воды, взаимодействием компонентов РС с образованием ГАП (ур. 7.1) и его частичной деструкцией (ур. 7.4). Общая убыль массы составляет около 5,5 мас.%, как и было выявлено выше для данного образца в условиях ТГА на воздухе. Таким образом, изменение газовой среды с окислительной на инертную не оказывает прямого влияния на реакцию образования ГАП. Формирование ГАП в составе Al_2O_3 при наличии добавки РС следует ожидать в условиях ИПС.

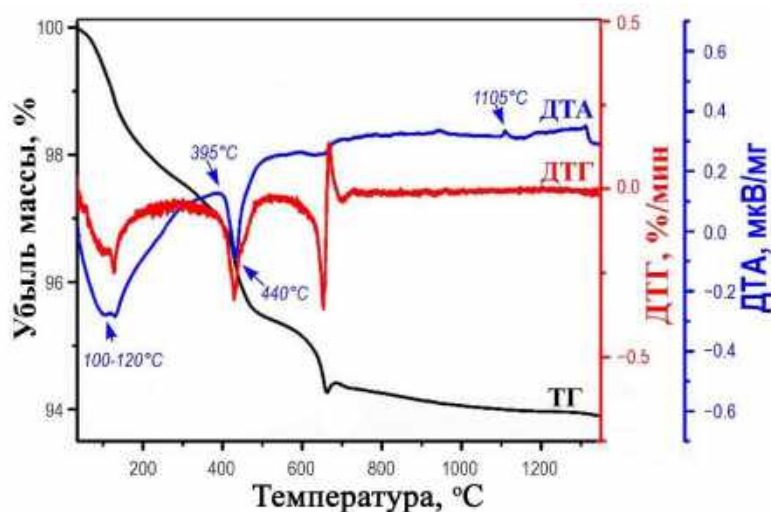


Рисунок 7.5 - Дериватограмма (разогрев в инертной среде) образцов исходных порошков Al_2O_3 в составе с РС (CaO и CaHPO_4), взятой в количественном расчете на 20 мас.% ГАП

РФА анализ биокерамики показал, что искровое плазменное спекание исходной смеси активирует взаимодействие не только между основными компонентами CaO и CaHPO_4 , но и наблюдаются дополнительные реакции с Al_2O_3 . При нагревании до 900 °С, помимо характерной фазы ГАП, в структуре Al_2O_3 обнаруживается CaO . Возможным объяснением наличия CaO является недостаточная его конверсия во время синтеза ГАП (ур. 7.1) из-за

быстрой скорости электроимпульсного разогрева. Кроме того, CaO может образовываться в результате частичного разложения ГАП, как показано уравнением 7.4. При температуре 1100 °С фаза ГАП отсутствует, что указывает на его полное термическое разрушение. Однако в образцах с содержанием 50 мас.% ГАП эта фаза сохраняется и при 1200 °С (рис. 7.6б). Исследования показывают, что при высоких температурах, достигаемых в условиях ИПС, ГАП не полностью разрушается благодаря быстрой скорости электроимпульсного нагрева. Некоторые работы в этой области свидетельствуют о сохранении частичной устойчивости ГАП до 1300 °С [492].

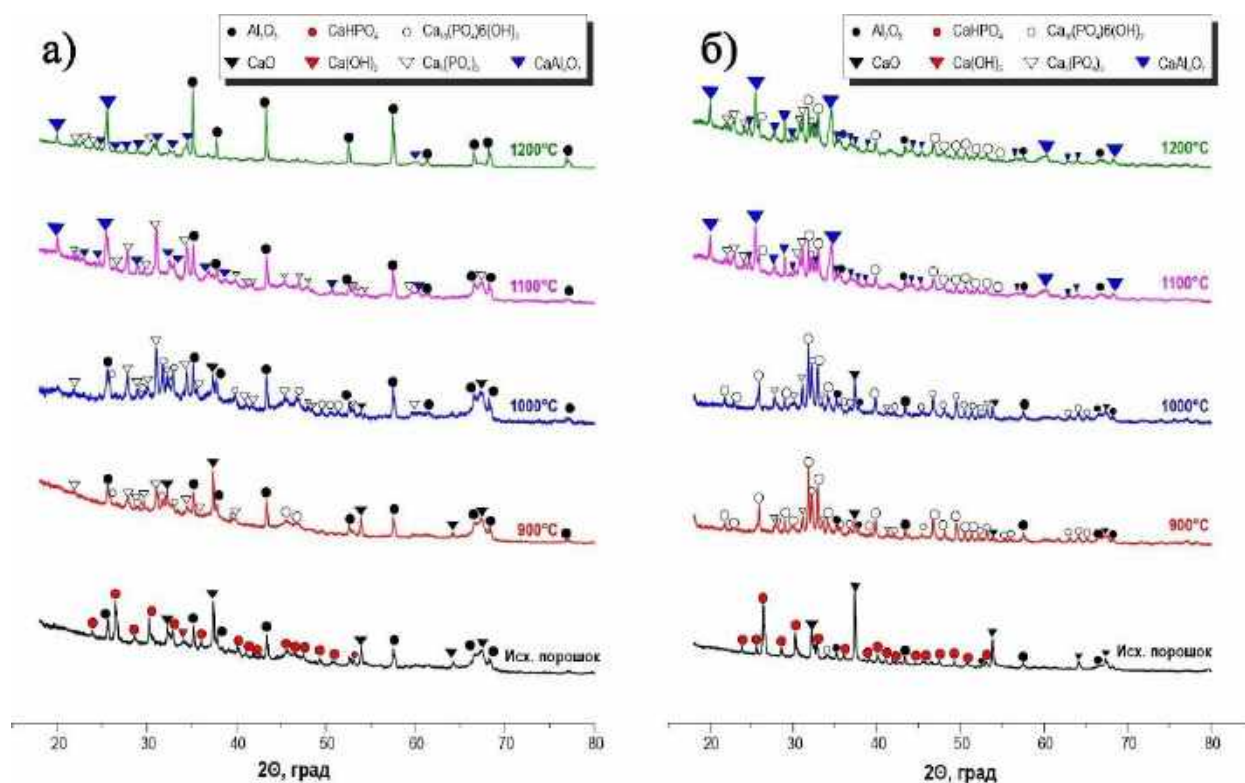
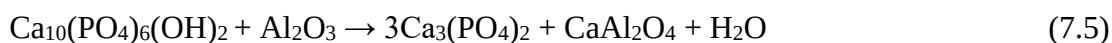


Рисунок 7.6 - Дифрактограммы образцов Al_2O_3 -фосфатной биокерамики, полученных при различных температурах реакционного ИПС: (а)- 20 мас.% ГАП; (б)- 50 мас.% ГАП

При этом, в ходе термодеструкции ГАП формируется CaO, который химически взаимодействует с Al_2O_3 и вследствие этого образуется CaAl_2O_4 при 1100 °С [493, 494]:



Известно, что низкотемпературная полиморфная модификация $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ сохраняет свою термическую стабильность до 1180 °С и затем трансформируется в $\alpha\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ [495]. Фаза α -ОФК была обнаружена в составе исследуемой биокерамики, полученной при 1200 °С. Биосовместимые свойства биоматериала, определяют обе фазы ГАП и ОФК. Поэтому, если разрушение ГАП при температурах свыше 1000 °С неизбежно, ее функционал может быть успешно заменен модификацией α -ОФК, которая

демонстрирует высокую устойчивость до 1400 °С. [496, 497]. Такие температуры (более 1200 °С) могут быть применены для консолидации Al_2O_3 с целью достижения максимальной плотности керамики. Повышение стабильности обеспечивается за счет введения в кристаллическую структуру ОФК катионных заместителей в виде одно-, двух- и трехвалентных ионов [495, 498, 499]. При этом, в качестве такого заместителя может выступать Al^{3+} , имеющийся в составе оксида Al_2O_3 , как показано в работе [477], что также доказывает целесообразность получения биокерамики подобного состава высокого качества.

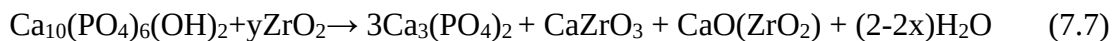
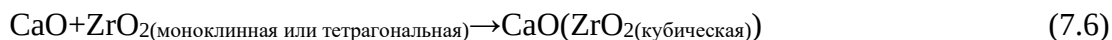
Учитывая полученные выше результаты, аналогичные исследования по изучению *in situ* формирования биоактивной фазы ГАП были проведены для ZrO_2 -фосфатной биокерамики. Дополнительно были получены образцы биокерамики, синтезированные с добавкой дисперсного углерода (ДУ) в качестве порообразователя. Методика синтеза образцов описана в гл. 2 п. 2.7. Описание синтезированных образцов ZrO_2 -фосфатной биокерамики представлены в таблице 7.1.

Таблица 7.1 - Характеристики образцов ZrO_2 -фосфатной биокерамики, полученных реакционным ИПС

№ п/п	Состав образцов	$R_{\text{ИПС}}$, МПа	$T_{\text{ИПС}}$, °С	$\sigma_{\text{сж}}$, МПа	$S_{\text{уд}}$ (БЭТ), м ² /г
1	ZrO_2 -15 мас.%ГАП	22,3	900	9	0,68
2	ZrO_2 -15 мас.%ГАП	22,3	1000	92	0,25
3	ZrO_2 -15 мас.%ГАП	22,3	1100	162	0,18
4	ZrO_2 – 15 мас.%ГАП	22,3	1200	300	0,17
5	ZrO_2 -15 мас.%ГАП	22,3	1300	560	0,12
6	ZrO_2 -15 мас.% ГАП+2 %ДУ	22,3	1300	362	0,24
7	ZrO_2 -15 мас.% ГАП+5 %ДУ	22,3	1300	242	0,25
8	ZrO_2 -15 мас.% ГАП+10 %ДУ	22,3	1300	150	0,29
9	ZrO_2 -15 мас.% ГАП+15 %ДУ	22,3	1300	47	0,35
Примечание: ($R_{\text{ИПС}}$)– давление прессования; ($T_{\text{ИПС}}$)– температура искрового плазменного спекания; ($\sigma_{\text{сж}}$)– предел прочности при сжатии; ($S_{\text{уд}}$)– удельная площадь поверхности.					

По результатам РФА (рис. 7.7) состав твердых фаз полученных образцов керамики определяется температурой ИПС и соответствует композитному составу ZrO_2 в моноклинной и(или) кубической модификациях, содержащих в своем объеме фосфаты кальция (ГАП или ОФК). Состав образцов полученных при 900 и 1000 °С практически идентичен и представляет собой ZrO_2 в моноклинной структуре, содержащей кристаллический ГАП (рис. 7.7 крив. 2 и 3). Отличие заключается в наличии примесной фазы цирконата кальция CaZrO_3 , которая образуется в условиях ИПС при 1000 °С и выше

(рис. 7.7, крив. 3 и 4). Причина образования CaZrO_3 вызвана высокой растворимостью CaO в ZrO_2 при термообработке. В этом случае различные формы ZrO_2 способны поглощать CaO , который образуется по реакции 7.6, а также при диффузии из ГАП, тем самым катализируя процесс его деструкции (ур. 7.7) [44, 490, 500]:



Следует отметить, что образующийся ГАП более термически устойчив в условиях ИПС в присутствии ZrO_2 по сравнению с обработкой чистой РС (рис. 7.16). Деструкция ГАП по реакции 7.7 в объеме диоксида циркония в условиях ИПС происходит при 1100 °С и выше с образованием ОФК (рис. 7.7, крив. 3–5). Дифрактограммы образцов, полученных при 1100, 1200 и 1300 °С, идентичны друг другу.

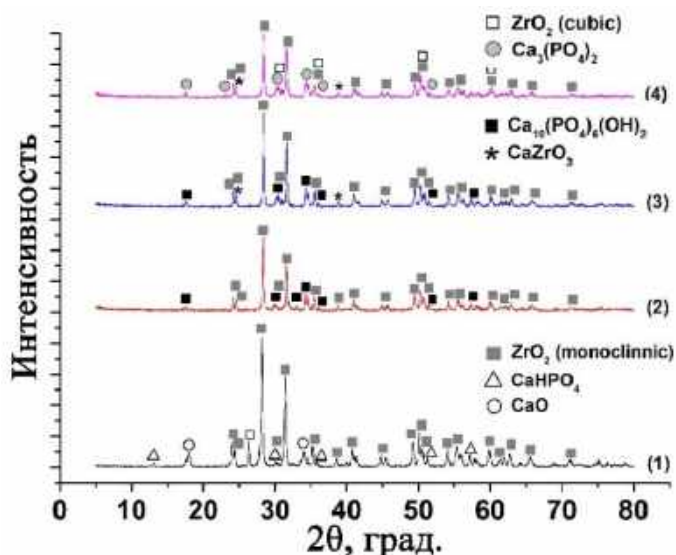


Рисунок 7.7 - Дифрактограммы образцов порошка исходной спекаемой смеси ZrO_2 в составе с 15мас.% ГАП (1) и биокерамики на его основе, полученных при различных температурах реакционного ИПС: (2)- 900 °С (образец № 1); (3)- 1000 °С (образец № 2); (4)- 1100, 1200 и 1300 °С (образцы № 3-5). Описание образцов в таблице 7.1

Установлено, что получение ZrO_2 -фосфатной керамики предлагаемым *in situ* способом в условиях ИПС происходит с образованием ГАП и ОФК в объеме ZrO_2 . В зависимости от температуры спекания протекают конкурирующие реакции деструкции исходных компонентов CaHPO_4 и ГАП, с образованием незначительных примесей. Следует отметить, что добавка порообразователя в виде ДУ и увеличение количества вводимой РС с 15 до 50 мас.% не влияет на конечный состав керамики, дифрактограммы аналогичны представленным на рисунке 7.7.

7.3 Изучение кинетики консолидации, влияния температуры реакционного спекания и порообразователя на структуру Al_2O_3 - и ZrO_2 -фосфатной биокерамики

Изучение дилатометрических кривых, представленных на рисунке 7.8, позволило выявить особенности консолидации порошковых смесей, состоящих из Al_2O_3 и РС, в условиях искрового плазменного спекания в диапазоне от 900 до 1200 °С. Полученные данные свидетельствуют о том, что процесс консолидации исходной спекаемой смеси, где компоненты РС взаимодействуют непосредственно в процессе спекания *in situ*, независимо от их концентрации, протекает в двух последовательных этапах усадки (рис. 7.8а, б). Первая стадия (*Стадия 1*), длительность которой составляет 1–2 минуты от начала процесса и до 680 °С при одновременном прессовании, сопровождается медленным уплотнением порошка. В этот период происходит упорядочивание, деформация и упаковка частиц исходной смеси под действием прессования, а также активизируются химические реакции между компонентами, приводящие к образованию ГАП.

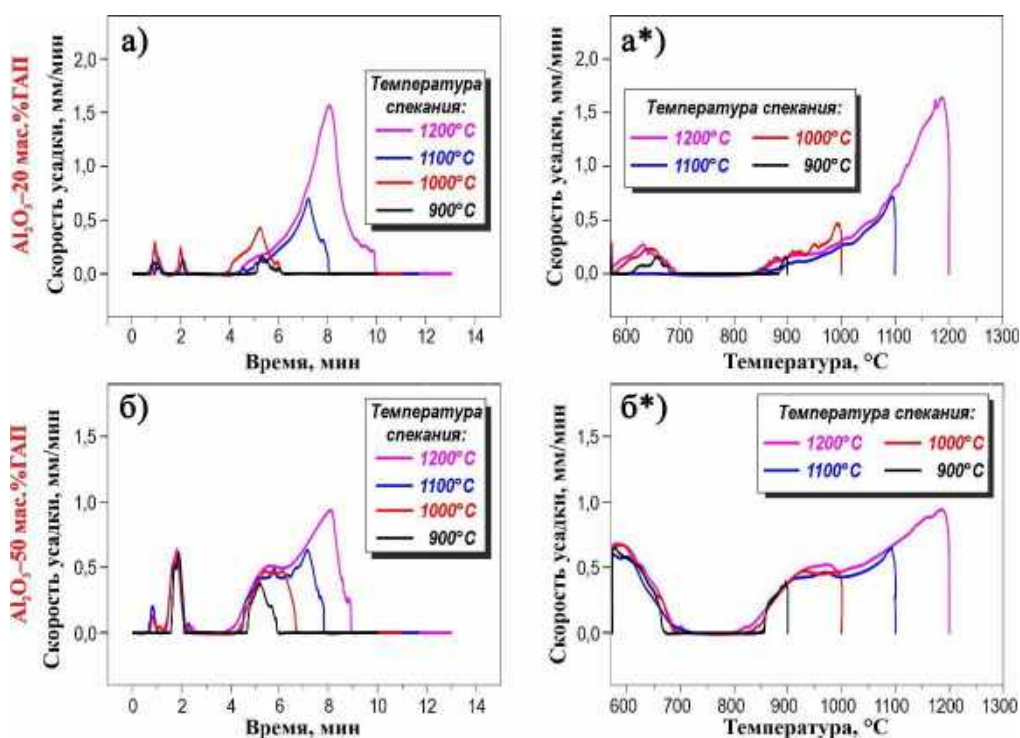


Рисунок 7.8 - Дилатометрические зависимости кинетики консолидации исходной спекаемой смеси на основе Al_2O_3 в составе с РС (CaO и CaHPO_4), взятой в количественном расчете на ГАП: (а, а*)- 20 мас.%; (б, б*)- 50 мас.%

Вторая стадия (*Стадия 2*) процесса консолидации характеризуется уплотнением порошковой смеси под воздействием высокой температуры и давления прессования. Температурный диапазон для этой стадии варьируется от 850 до 1200 °С, а продолжительность составляет 4–10 минут с момента начала процесса. Исследования

показали, что максимальная скорость усадки смеси достигается при 1200 °С, но не является предельной. В ходе второй стадии происходит общее спекание Al_2O_3 , содержащего ГАП и возможные продукты его термодеструкции.

Очевидное отличие в характере кривых скорости усадки порошка от температуры наблюдается для образца в составе с 50 мас.% ГАП, по сравнению с образцом в составе с 20 мас.% ГАП (рис. 7.8а*, б*). Для образца с большим содержанием ГАП начальная скорость усадки порошка на обеих стадиях выше. Это связано с большим содержанием РС, образующимся ГАП и продуктами его частичной деструкции в составе формируемых образцов керамики. Кинетика спекания указанных продуктов выше по сравнению с более тугоплавким и термоустойчивым Al_2O_3 .

Пористая структура Al_2O_3 -фосфатной биокерамики была изучена с применением низкотемпературной физадсорбции азота и ртутной порометрии. Достоверность указанных методов применительно к изучению керамик, полученных по технологии ИПС, была продемонстрирована нами ранее в работе [501]. Анализ изотерм физадсорбции азота для биокерамики с содержанием ГАП 20 и 50 мас.% показывает, что они классифицируются как изотермы IV типа по ИЮПАК, а при увеличении температуры спекания меняют свою принадлежность к типу II (рис. 7.9 и 7.10). Характер IV типа изотерм указывает на узкий размерный диапазон мезопор. Исследование ВЖН показало, что средний диаметр мезопор составляет 10 нм, а размерный диапазон всех мезопор варьируется от 5 до 40 нм (рис. 7.9а* и 7.10а*). Образцы, спекаемые при 900 °С, демонстрируют расширенный гистерезис сорбции в диапазоне средних давлений газа, что свидетельствует о присутствии мезопор.

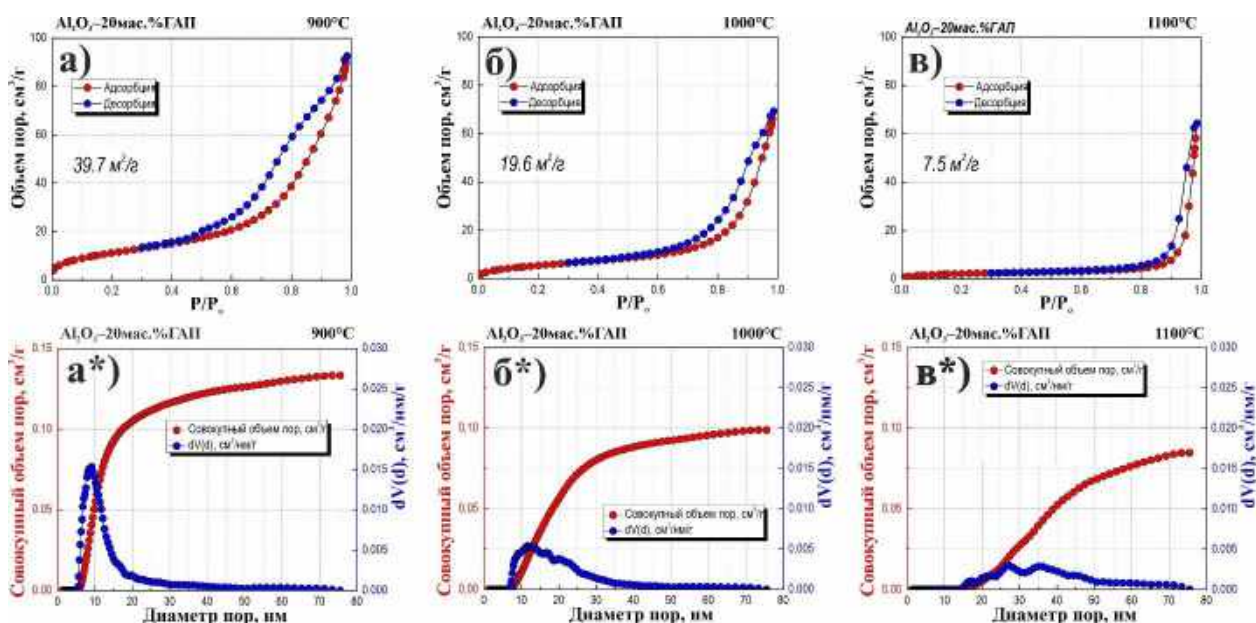


Рисунок 7.9 - Кривые низкотемпературной (77 К) адсорбции-десорбции азота (а-в) и модели ВЖН (а*-в*) для образцов Al_2O_3 -фосфатной биокерамики в составе с 20 мас.%

ГАП, полученных при различных температурах реакционного ИПС

Изменение температуры спекания оказывает влияние на сорбционную гистерезис, уменьшая его и меняя форму изотермы. При этом изотерма приобретает характерные черты изотермы II типа, как определено ИЮПАК (рис. 7.9б, в и рис. 7.10б, в). Эти изотермы характерны для непористых материалов, или они имеют макропоры неравномерного размера и формы, образованные упаковкой частиц корпускулярного типа. В результате спекания уменьшается количество мезопор, а вместо них образуются макропоры. Анализ распределения пор по размерам, представленный в данных ВЖН, демонстрирует уменьшение доли мезопор в диапазоне от 5 до 40 нм и одновременное увеличение макропор, превышающих 50 нм в размере (рис. 7.9б*, в* и рис. 7.10б*, в*). Такая эволюция пористой структуры образцов при нагревании подтверждается и снижением удельной площади поверхности, которая составила 39,7–7,5 м²/г и 25–3,6 м²/г для испытуемых образцов с разным содержанием ГАП. Эти трансформации обусловлены деформационными явлениями, происходящими в твердом веществе во время спекания, что приводит к увеличению размера зерен и образованию монолитной беспористой структуры.

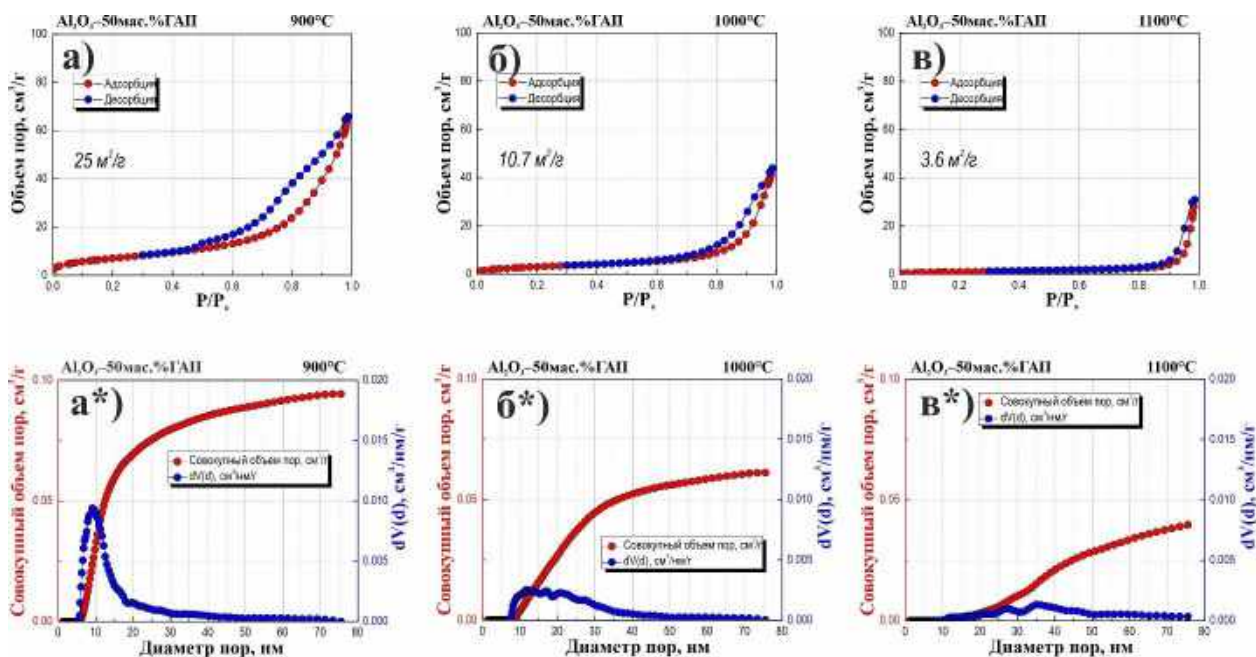


Рисунок 7.10 - Кривые низкотемпературной (77 К) адсорбции-десорбции азота (а-в) и модели ВЖН (а*-в*) для образцов Al₂O₃-фосфатной биокерамики в составе с 50 мас.% ГАП, полученных при различных температурах реакционного ИПС

Характер изотерм физадсорбции одинаковый для всех исследуемых образцов биокерамики, вне зависимости от содержания ГАП. Единственным различием между данными образцами является величина удельной площади поверхности, которая снижается при увеличении содержания ГАП (рис. 7.9 и 7.10). Вероятно, образующийся ГАП в составе образцов керамики заполняет пористый объем.

Характер кривых общей интрузии и экструзии ртути, как и в случае изотерм физадсорбции азота, идентичен для всех образцов полученной керамики вне зависимости от содержания ГАП в их составе. Образцы имеют бипористую структуру. Результаты дифференциальной интрузии ртути указывают на узкое распределение мезо- и макропор в диапазонах около 10–300 нм (рис. 7.11а*-в* и рис. 7.12а*-в*). Максимумы пиков дифференциальных кривых распределения пор по размерам снижаются с увеличением температуры. Объем пор также снижается с 0,2999 до 0,2117 мл/г и с 0,2149 до 0,1198 мл/г. Это указывает на спекание керамики с разрушением ее пористой структуры из-за роста зерна и схлопывания пор.

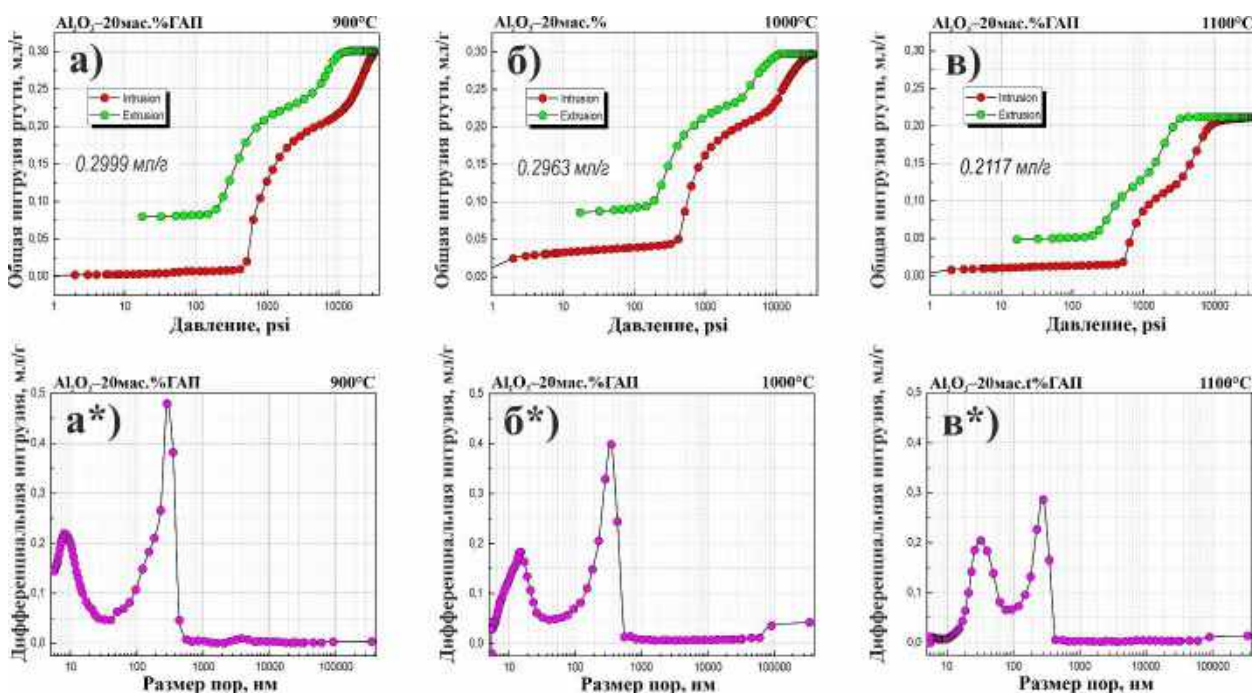


Рисунок 7.11 - Зависимости общей (а-в) и дифференциальной (а*-в*) интрузии ртути для образцов Al_2O_3 -фосфатной биокерамики в составе с 20 мас.% ГАП, полученных при различных температурах реакционного ИПС

РЭМ снимки отображают вышеописанные структурные изменения образцов биокерамики. Показано, что образцы, полученные при 900 °С, характеризуются имеют рыхлой пористой структурой, сформированной уплотненными частицами спекаемой порошковой смеси как для образца с 20 мас.% ГАП (рис. 7.13а, а*-б, б*), так и для состава с 50 мас.% ГАП (рис. 7.14а, а*-б, б*). Интенсивное спекание частиц Al_2O_3 , и ожидаемое реакционное взаимодействие частиц РС наблюдается при ≥ 1100 °С. При таких условиях искажается пористый каркас и формируется структура монолитного типа (рис. 7.13в, в*-г, г* и рис. 7.14в, в*-г, г*).

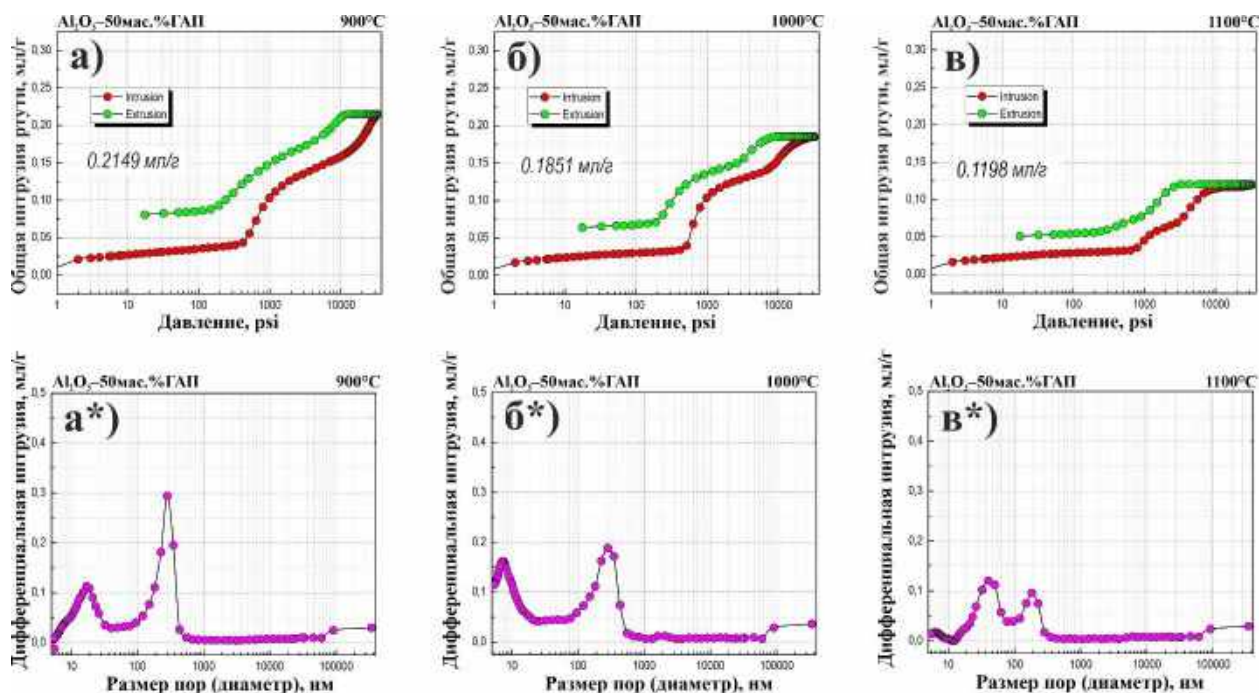


Рисунок 7.12 – Зависимости общей (а-в) и дифференциальной (а*-в*) интрузии ртути для образцов Al_2O_3 -фосфатной биокерамики в составе с 50 мас.% ГАП, полученных при различных температурах реакционного ИПС

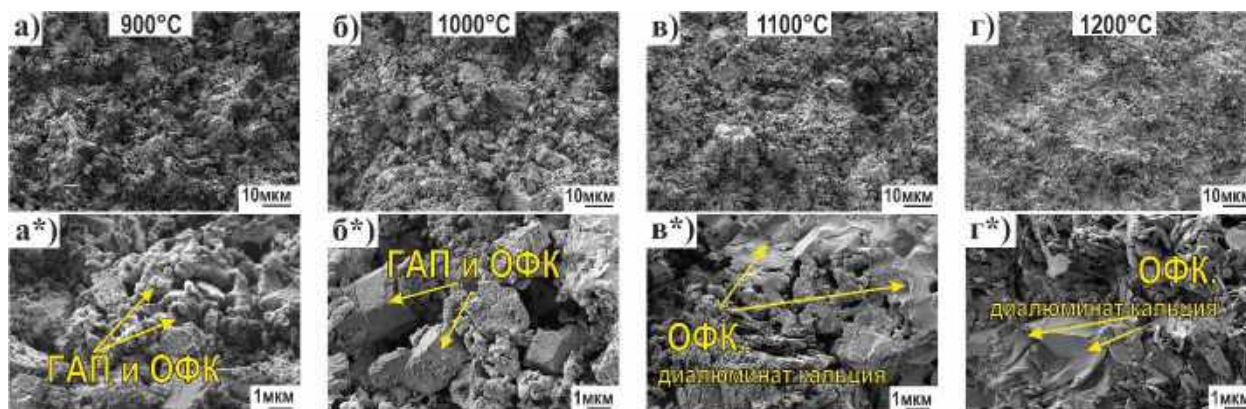


Рисунок 7.13 - РЭМ снимки поверхности образцов Al_2O_3 -фосфатной биокерамики в составе с 20 мас.% ГАП, полученных при различных температурах реакционного ИПС

Выявлено, что в объеме образцов биокерамики ГАП формируется в виде агломератов монолитной структуры (рис. 7.13а*-г*). Данные агломераты увеличиваются в размере при повышении содержания ГАП с 20 до 50 мас.% (рис. 7.14а*-г*). Пористый объем в образцах заполняется образованным ГАП, что в результате снижает объем открытых пор, как было показано на основе данных БЭТ и ртутной порометрии (рис. 7.11–7.12).

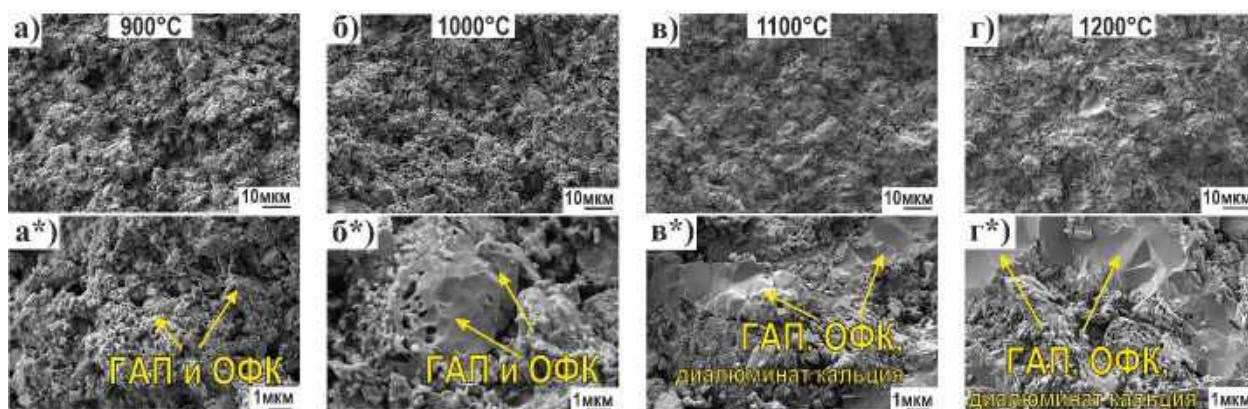


Рисунок 7.14 - РЭМ снимки поверхности образцов Al_2O_3 -фосфатной биокерамики в составе с 50 мас.% ГАП, полученных при различных температурах реакционного ИПС

По данным ЭДС (рис. 7.15) определено, что распределение основных элементов (Al, O, Ca и P) в составе образцов биокерамики равномерное. В образце с большим содержанием ГАП (50 мас.%) количество Ca и P выше, что отражено на картах распределения элементов по поверхности.

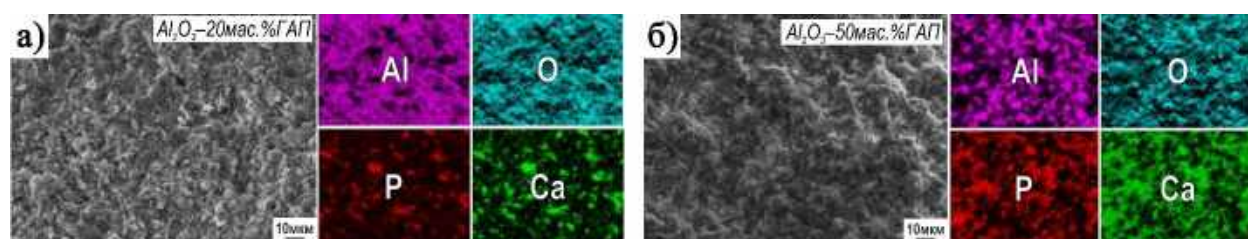


Рисунок 7.15 - ЭДС анализ поверхности Al_2O_3 -фосфатной биокерамики, полученной реакционным ИПС при 900 °C, содержащих: (а)- 20 мас.% ГАП; (б)- 50 мас.% ГАП

В работе изучены физико-механические характеристики образцов Al_2O_3 -фосфатной биокерамики. Определено, что в условиях реакционного ИПС формируются образцы биокерамики с высокой относительной плотностью до 95,1 % и пределом прочности при сжатии более 640 МПа, которые зависят от температуры спекания и количества ГАП в их составе. Повышение содержания ГАП в составе образцов биокерамики приводит к увеличению данных характеристик (рис. 7.16). Очевидно, что формируемый ГАП повышает эффективность спекания частиц Al_2O_3 , играя роль спекающего компонента.

Разброс значений микротвердости (рис. 7.17) для образцов исследуемой биокерамики минимален. Образец, полученный при температуре 900 °C с содержанием 20 мас.% ГАП, имеет величину микротвердости ниже предела обнаружения, в этой связи эти значения не учтены на диаграмме (рис. 7.17а). Это означает, что спекание образца находится на начальной стадии. При повышении температуры спекания микротвердость также увеличивается. Содержание ГАП повышает эффективность спекания, так как

микротвердость для образцов с 50 мас.% ГАП выше в интервале до 1100 °С (рис. 7.17б). Al_2O_3 -фосфатная биокерамика обоих рассматриваемых составов имеет максимальную плотность при температуре спекания ≥ 1100 °С. Увеличение микротвердости по Виккерсу, наблюдаемое при 1200 °С, вызвано интенсивным спеканием Al_2O_3 . Образцы с меньшим количеством фосфатов кальция демонстрируют более высокую микротвердость, что свидетельствует о доминирующей роли Al_2O_3 в формировании прочности керамики. Кроме того, повышенная микротвердость образцов, синтезированных при указанной температуре, обусловлена их более плотной и менее пористой структурой, что подтверждается результатами, полученными с помощью РЭМ (рис. 7.13 и 7.14).

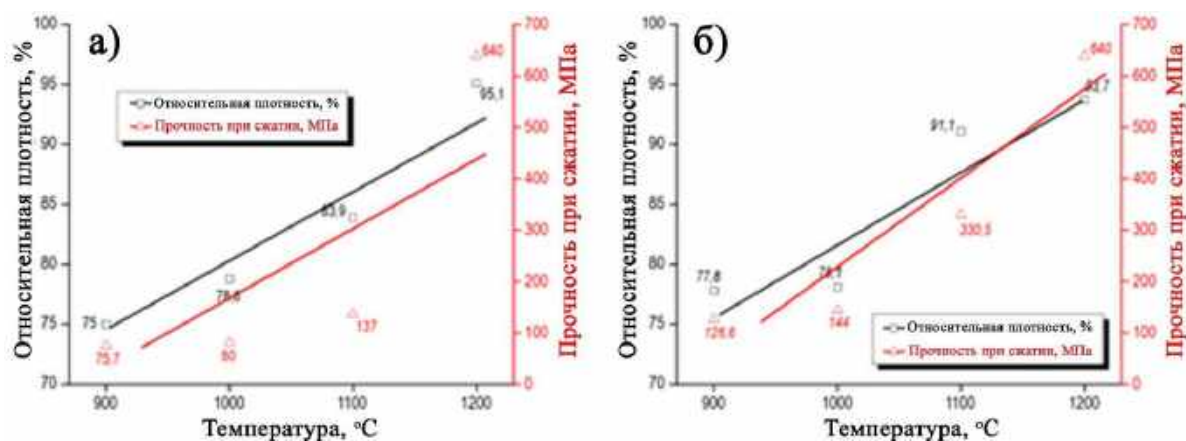


Рисунок 7.16 - Зависимости относительной плотности и прочности при сжатии от температуры реакционного ИПС для образцов Al_2O_3 -фосфатной биокерамики, содержащих: (а)- 20 мас.% ГАП; (б)- 50 мас.% ГАП

Исследование морфологии поверхности образцов ZrO_2 -фосфатной биокерамики показало, что их микроструктура сформирована плотно упакованными частицами ZrO_2 , средний размер которых составляет 1–5 мкм (рис. 7.18). Частицы спекаются с образованием прочных мостиковых контактов между ними (рис. 7.18а*). Размер частиц в образцах, содержащих ГАП (рис. 7.18б, б*, в, в*), значительно меньше по сравнению с образцом без данной добавки (рис. 7.18а, а*). Причина заключается в измельчении частиц спекаемого порошка ZrO_2 в ходе его механического перемешивания в шаровой мельнице при введении РС в его объем. Синтез ГАП в объеме ZrO_2 керамики при реакционном ИПС сопровождается образованием крупных агломератов (рис. 7.18б, б*). При увеличении количества РС до 50 мас.%, формируемый ГАП покрывает частицы ZrO_2 монолитным слоем и включает их в свой объем (рис. 7.18в, в*).

По результатам ЭДС анализа (табл. 7.2), количественное содержание Р, Са и О преобладает в областях монолитного типа, которые занимают большую часть поверхности

керамики (рис. 7.18в*). Остальная часть кальций-фосфатных соединений распределяется слоем по поверхности частиц ZrO_2 .

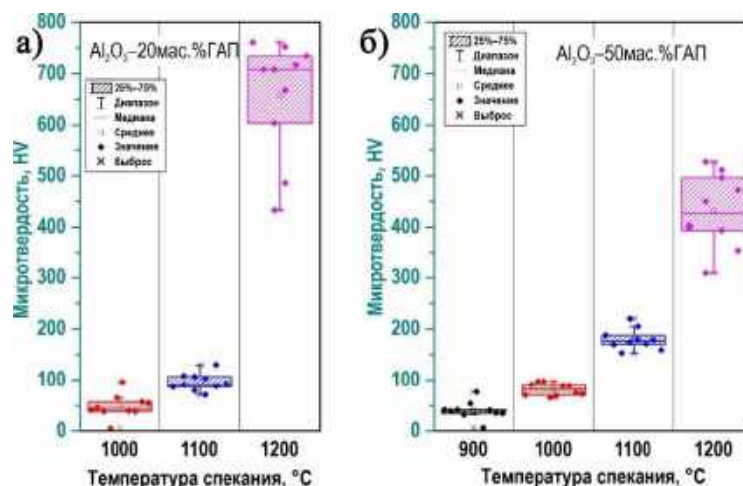


Рисунок 7.17 - Микротвердость по Виккерсу образцов Al_2O_3 -фосфатной биокерамики, измеренная при нагрузке HV 0,1 (980,7 мН), полученных при различных температурах реакционного ИПС, содержащих: (а)- 20 мас.% ГАП; (б)- 50 мас.% ГАП

Таблица 7.2 - Количественный ЭДС анализ с поверхности образца ZrO_2 -фосфатной биокерамики, полученного при 1000 °С реакционным ИПС (образец № 10, табл. 7.1)

№ п/п*	Элементный состав, мас. %					
	Zr	Ca	P	Mg	O	C
1	61,27	3,81	1,46	1,64	14,24	17,58
2	15,95	16,22	10,53	4,79	33,63	18,87
3	1,27	19,86	13,89	0,31	54,64	10,03
Примечание: порядковый номер соответствует точке на рисунке 7.18в						

Ранее было выявлено, что введение дисперсного углерода (ДУ) в исходную порошковую смесь обеспечивает формирование пористого каркаса биокерамики. Данный подход был успешно применен в наших работах по синтезу керамических материалов с пористой структурой, обладающих биоинертностью, на основе моносиликата кальция [234, 502]. В настоящем исследовании влияние порообразователя изучали на примере образцов, полученных при 1300 °С. Температурный режим был выбран исходя из необходимости достижения наиболее высокой механической прочности (~560 МПа) для исследуемых образцов (табл. 7.1). Предложенный метод позволяет изменять размер, форму и объем пор образцов биокерамики, но требует дополнительной термообработки в окислительной газовой среде. Данное обстоятельство обусловлено спецификой механизма искрового плазменного спекания, который реализуется в среде вакуума, который препятствует возгоранию и разрушению керамики. Отсутствие кислорода в газовой

атмосфере препятствует удалению углеродного порообразующего компонента. Дополнительное окислительное прокаливание консолидированных образцов позволяет исключить данную проблему.

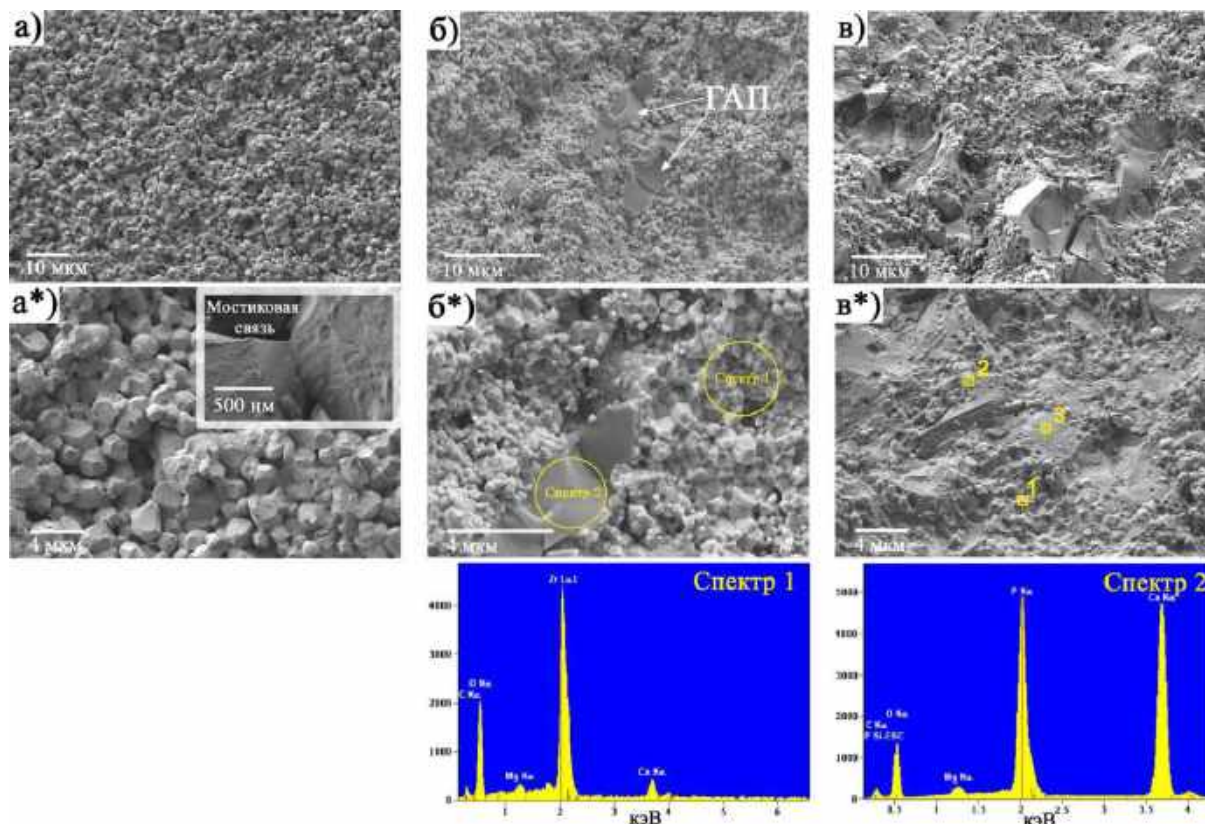


Рисунок 7.18 - РЭМ изображения образцов ZrO_2 -фосфатной биокерамики, полученных реакционным ИПС при 1000 °С: (а, а*)- без добавки; (б, б*)- с добавкой 15 мас.% ГАП, в том числе ЭДС-спектры с поверхности образца (образец № 2); (в, в*)- с добавкой 50 мас.% ГАП (образец № 10). Описание образцов представлено в таблице 7.1

Согласно РЭМ изображениям (рис. 7.19), образец ZrO_2 -фосфатной биокерамики, полученный с добавкой ДУ 15 мас.% (образец № 9, табл. 7.1) имеет макропоры. Микроструктура состоит из плотной упаковки консолидированных частиц ZrO_2 , а также крупных бесформенных агломератов из фосфатов кальция, идентифицированных по РФА как ОФК (рис. 7.7). Микроскопический анализ доступной для исследования внутренней поверхности поры (рис. 7.19б, б*) показал наличие слоя второй фазы. По результатам ЭДС анализа (табл. 7.3) определено, что Р, Са и О количественно преобладают в составе данного слоя. В области упакованных частиц ZrO_2 , где слой фосфатов кальция отсутствует, Р и Са присутствует в минимальном количестве.

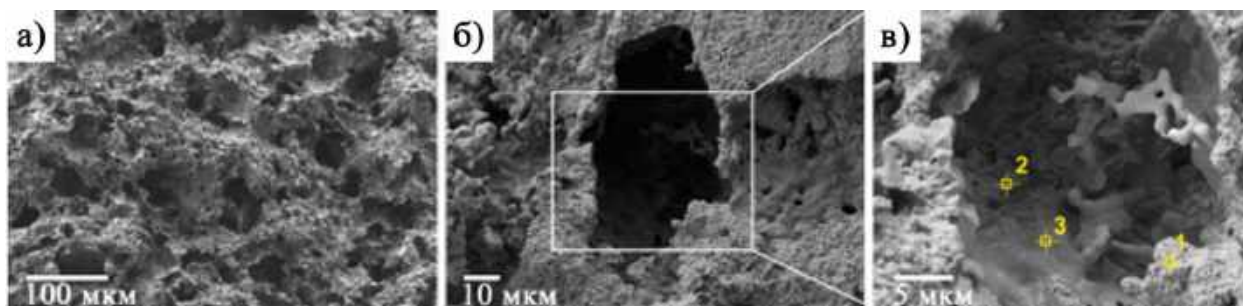


Рисунок 7.19 - РЭМ снимки ZrO_2 -фосфатной биокерамики, полученной реакционным ИПС при 1300 °С с использованием 15 мас.% порообразователя (образец № 9, табл. 7.1)

Таблица 7.3 - ЭДС анализ с поверхности поры ZrO_2 -фосфатной биокерамики, полученной реакционным ИПС при 1300 °С, с использованием 15 мас.% добавки порообразователя (образец № 9, табл. 7.1)

№*	Элементный состав, мас. %					
	Zr	Ca	P	Mg	O	C
1	56,71	3,16	1,38	1,85	21,27	15,63
2	6,17	14,55	12,68	3,50	46,69	16,40
3	2,37	23,04	16,49	0,29	47,34	10,46

Примечание: порядковый № соответствует области на рисунке 7.19б

Анализ кривых интрузии ртути (рис. 7.20) показывает, что порообразователь оказывает прямое влияние на микроструктуру биокерамики. Увеличение пористого объема в материале наблюдается при добавлении порообразователя в различных количествах (2, 5 и 15%). Образцы биокерамики, не содержащие порообразователь, имеют структуру с микро- и мезопорами размером 5–50 нм, что подтверждается данными ртутной порометрии (рис. 7.20а, б, крив. 1). Кроме того, были обнаружены макропоры размером 500 нм. Объем данных пор в полученной керамике определяется не только степенью связности частиц, но и деформацией, деструкцией, ростом, плотностью их упаковки.

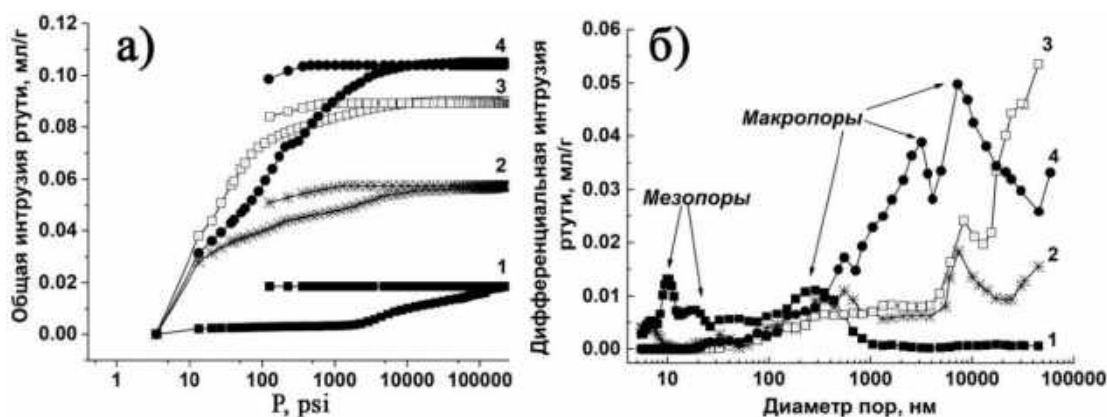


Рисунок 7.20 - Зависимость общей (а) и дифференциальной (б) интрузии ртути в образцы ZrO_2 -фосфатной биокерамики, полученные реакционным ИПС при 1300 °С: (1)- без добавки ДУ (образец № 5); (2)- с 2 мас.% ДУ (образец № 6); (3)- 5 мас.% ДУ (образец № 7); (4)- 15 мас. % ДУ (образец № 9). Описание образцов представлено в таблице 7.1

Применение порообразователя приводит к удалению микро- и мезопор, что в свою очередь сокращает удельную площадь поверхности (см. табл. 7.1). В результате этого формируются макропоры, превышающие по размеру 1 мкм (рис. 7.20б). На формирование пор в составе получаемых биокерамик, кроме порообразователя, также влияет процесс взаимодействия компонентов РС, при котором наряду с образованием ГАП и ОФК выделяются газообразные продукты реакции. Возникновение дефектов в структуре биокерамики может быть следствием этого процесса. Несомненно, поверхность таких дефектов характеризуется повышенной концентрацией кальций фосфатных фаз, которые скапливаются на их поверхности (рис. 7.19б*).

Эффективность биокерамики не зависит только от ее химического состава и структуры. Важной характеристикой является ее механическая прочность. Полученная ZrO_2 -фосфатная биокерамика демонстрирует показатели прочности при сжатии, которые сопоставимы с прочностью естественных костей, в пределах от 88 до 350 МПа. [503–505]. Традиционные методы синтеза (ГП или ГИП), позволяют получать композитную керамику на основе ZrO_2 с механической прочностью 120–900 МПа, в зависимости от режимов спекания [480, 481]. Следует учитывать, что высокие значения механических характеристик достигаются путем высоко затратных технологических режимов (высокая температура и длительность выдержки при разогреве), которые приводят к необратимой деструкции пористого объема в материале. Поэтому синтез структурированной керамики осуществляется с соблюдением оптимума между пористостью и прочностью, с достижением щадящих режимов процесса.

Исследование показало, что реакционный метод синтеза позволяет получать ZrO_2 -фосфатную биокерамику с макропористой структурой, имеющую поры в диапазоне от 1 до 100 мкм и выше, при этом сохраняя высокую прочность, достигающую 560 МПа. Спекание материала занимает не более 10 мин при разогреве и выдержке при 1300 °С. При этом предлагаемый способ формирования пористого объема биокерамики в условиях реакционного ИПС с применением углеродного порообразователя следует проводить с учетом влияния его количества на механическую прочность сформированного каркаса. Увеличение пористого объема снижает механическую прочность биокерамики. Несмотря на это, полученная ZrO_2 -фосфатная керамика соответствует требованиям класса биокерамических материалов [503, 506]. Вне зависимости от формируемой кальций-фосфатной фазы (ГАП или ОФК), ее наличие является преимуществом для биокерамики, из-за биологической совместимости данных компонентов с живым организмом.

7.4 Исследование биосовместимых свойств биокерамических имплантатов

7.4.1 Оценка антибактериальной активности

Микробиологические исследования включали оценку образования биопленок на основе бактерий *Pseudomonas aeruginosa* на поверхности биокерамических образцов. Используемый в исследовании вид бактерий - частый возбудитель инфекционных процессов, особенно в хирургической практики [323]. Методика эксперимента культивирования образцов биокерамики в питательной среде описана в гл. 2 п. 2.17. Морфологию сформированных бактериальных пленок, в том числе динамику их образования на поверхности образцов биокерамики, изучали методом РЭМ.

В ходе проведенных исследований установлено очевидное различие в динамике образования биопленки на образцах различного состава. Так, на поверхности образцов Al_2O_3 -фосфатной биокерамики после инкубации в течение 18 ч выявлено наличие одиночных бактериальных клеток, которые не связаны между собой (рис. 7.21а-г).

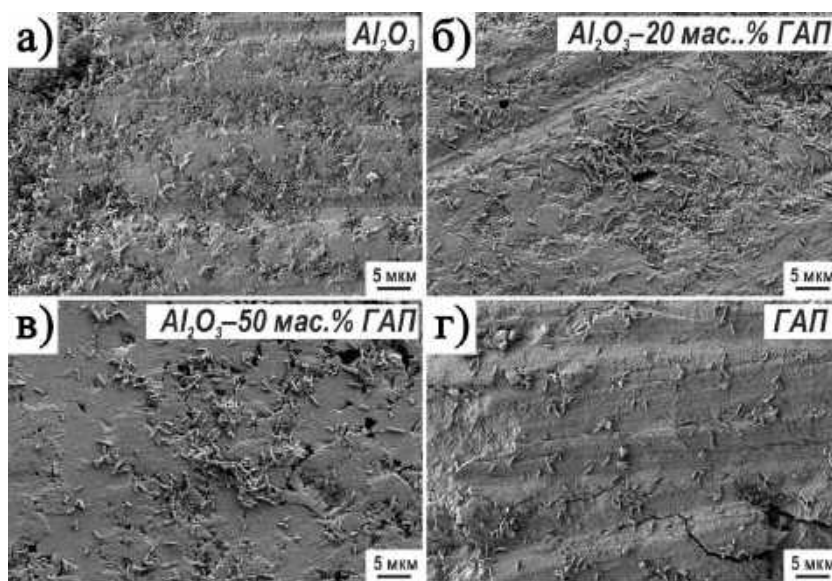


Рисунок 7.21 - РЭМ изображение бактериальной пленки (18 ч культивирования) на поверхности образцов биокерамики различного состава, полученных ИПС

Инкубация после 24 ч стимулирует интенсивный рост биопленки, однако на данном этапе она представлена отдельными бактериальными клетками. Образование биопленки наблюдалось на образцах Al_2O_3 , содержащих 20 и 50 мас.% ГАП, а также на синтетическом ГАП (см. рис. 7.22а*-г*). После 48 часов инкубации на поверхности всех образцов, за исключением Al_2O_3 без добавок, сформировалась плотная биопленка, богатая внеклеточным матриксом (см. рис. 7.22а**-в**). Бактерии образуют прочную структуру, погруженную в плотный матрикс, что свидетельствует о высокой устойчивости биопленки

и ее способности противостоять негативным факторам окружающей среды. Наибольшую плотность внеклеточного матрикса удалось наблюдать на поверхности образца Al_2O_3 , не содержащего ГАП (см. рис. 7.22а). Поверхность образца синтетического ГАП покрыта тонким и рыхлым бактериальным слоем (рис. 7.21г). После 24 ч наблюдаются единичные бактериальные клетки и их количество чуть более обильное по сравнению с 18 ч инкубации (рис. 7.22г*).

Спустя 48 ч инкубации сформированная биопленка на синтетическом ГАП (рис. 7.22г**) имеет меньшее количество внеклеточного матрикса в сравнении с другими образцами (рис. 7.22а**). Формирование биопленки с высоким содержанием внеклеточного матрикса наблюдается преимущественно на поверхностях Al_2O_3 без добавок и на Al_2O_3 в составе с 20 и 50 % ГАП. Исследования показали, что синтетический ГАП обладает более сильным антибактериальным эффектом по сравнению с Al_2O_3 без добавок. Таким образом, включение ГАП в состав биокерамики представляется перспективным шагом для минимизации рисков инфекционных осложнений, связанных с имплантационными процедурами.

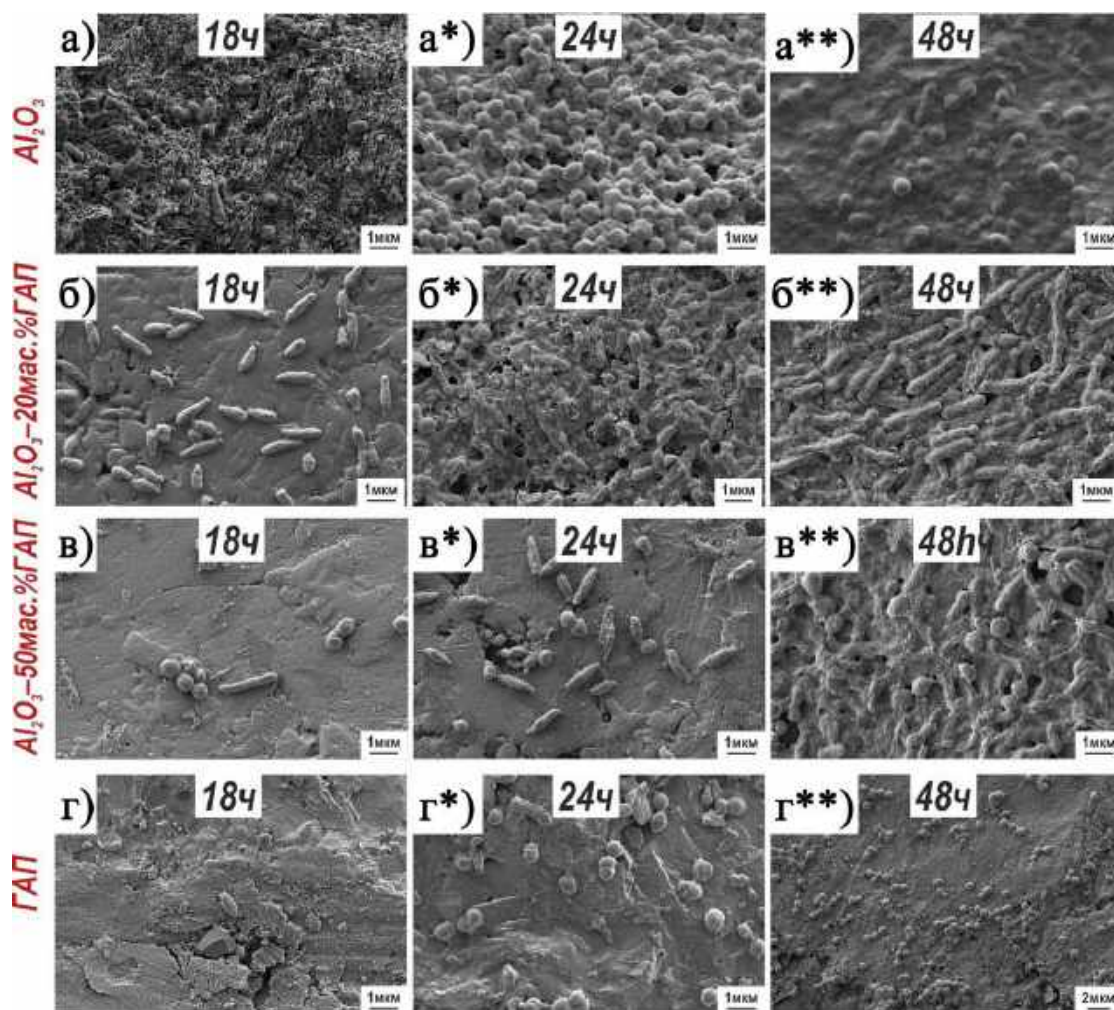


Рисунок 7.22 - РЭМ изображения динамики формирования бактериальной пленки на поверхности образцов биокерамики в зависимости от времени культивирования

Заселенность поверхности ZrO_2 -фосфатной биокерамики бактериями проводили путем анализа РЭМ изображений согласно методике, представленной в гл. 2 п. 2.17. Был применен классификатор, базирующийся на концепции локального бинарного шаблона (ЛБШ), который задает представление отдельного пикселя посредством сравнения его яркостных характеристик с восемью соседними пикселями. Исследование было проведено с использованием черно-белых изображений, где каждый пиксель характеризовался тремя числовыми параметрами, отражающими его оттенок серого. Для определения отношения пикселя к соседям применялась следующая логика: если яркость центрального пикселя была ниже, чем у его соседей, то ему присваивался код "1", иначе - "0". Полученная последовательность "1" и "0" затем конвертировалась в бинарное число, которое ассоциировалось с центральным пикселем (см. рис. 7.23).

В начале работы над каждым пикселем исходного изображения было назначено 8-битное двоичное значение. Обучение модели осуществлялось путем разграничения областей, характерных для трех текстурных типов: «образец», «микроорганизм» и «пора». Во время обучения, для каждой текстуры, частоты встречаемости локальных бинарных шаблонов, которые изначально были равны нулю, корректировались: при попадании шаблона в выделенную зону, его частота увеличивалась. Затем была осуществлена нормализация частот, в результате чего для каждого значения ЛБШ удалось рассчитать вероятности принадлежности к определенным категориям текстур.

Для создания текстурированной фотографии исходное изображение обрабатывалось случайной текстуризацией, где вероятность применения определенной текстуры зависела от ее частоты для значения ЛБШ соответствующего пикселя. Далее для каждого пикселя подсчитывалось количество его соседей, имеющих ту же текстуру. В случае если один тип текстуры преобладал среди соседей, пиксель переназначался этой текстуре, в противном случае его текстура оставалась неизменной. Процесс продолжался до тех пор, пока не была достигнута стабильная текстуризация. Уровень заселенности поверхности бактериями вычислялся путем сравнения количества пикселей, отображающих «микроорганизм (бактерию)», с общим количеством пикселей. Предложенная методика была протестирована на десяти снимках РЭМ, полученных для каждого типа биокерамики. Для обучения модели использовался один снимок, а при переходе к исследованию новых образцов биокерамики процесс обучения повторялся заново.

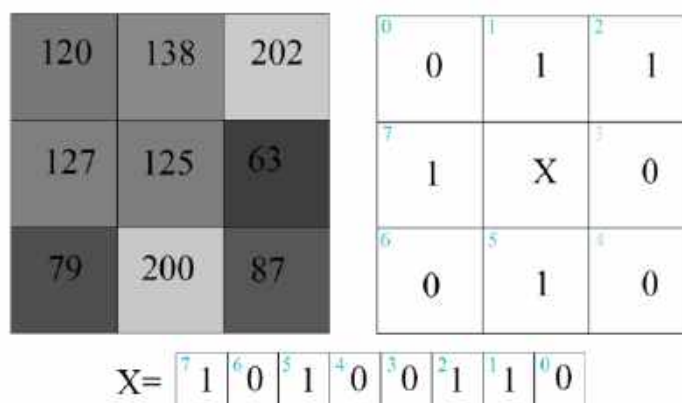


Рисунок 7.23 - Схема построения представления пикселя с применением локального бинарного шаблона

РЭМ изображения (рис. 7.24) указывают на то, что на всех образцах биокерамики имеется зрелая биопленка. Анализ интенсивности образования биопленки, представленной как процентное покрытие поверхности испытуемых образцов, выявил следующие тенденции (см. рис. 7.24): на образце ZrO_2 без добавок биопленка составила 28,13 %; для биокерамики в составе с 15 мас.% ГАП этот показатель достиг 28,33 мас.%, а при содержании 50 мас.% ГАП величина достигла 88,46 %. В структуре сформированных биопленок всех образцов отчетливо виден внеклеточный матрикс, окружающий и фиксирующий бактериальные клетки. Этот матрикс выступает барьером для бактерий, ограждая их от негативного влияния внешней среды, например, препятствуя проникновению антибиотиков. Внутри живого организма он также защищает бактерии от атак иммунной системы. На поверхности биоплёнок видны отпочковывающиеся планктонные формы микроорганизмов, что так же является признаком зрелости биопленки и степени ее опасности для организма. Некоторые из них имеют коккобациллярную форму, которая типична для их обитания в естественной внешней среде. Менее интенсивно биопленка формируется на образцах биокерамики без добавок (рис. 7.24а, а*) и в составе с 15 мас.% ГАП (рис. 7.24б, б*). В данном случае биопленка более тонкая и рыхлая, менее равномерная. Образец с 50 мас.% ГАП демонстрирует наибольшую плотность биопленки (рис. 7.24в, в*), что свидетельствует о высокой способности этого материала к интеграции с биологическими системами. Учитывая потенциальные риски инфицирования при применении такого биоматериала для регенерации костных дефектов, наиболее подходящим вариантом является биокерамика с содержанием 15 мас.% ГАП.

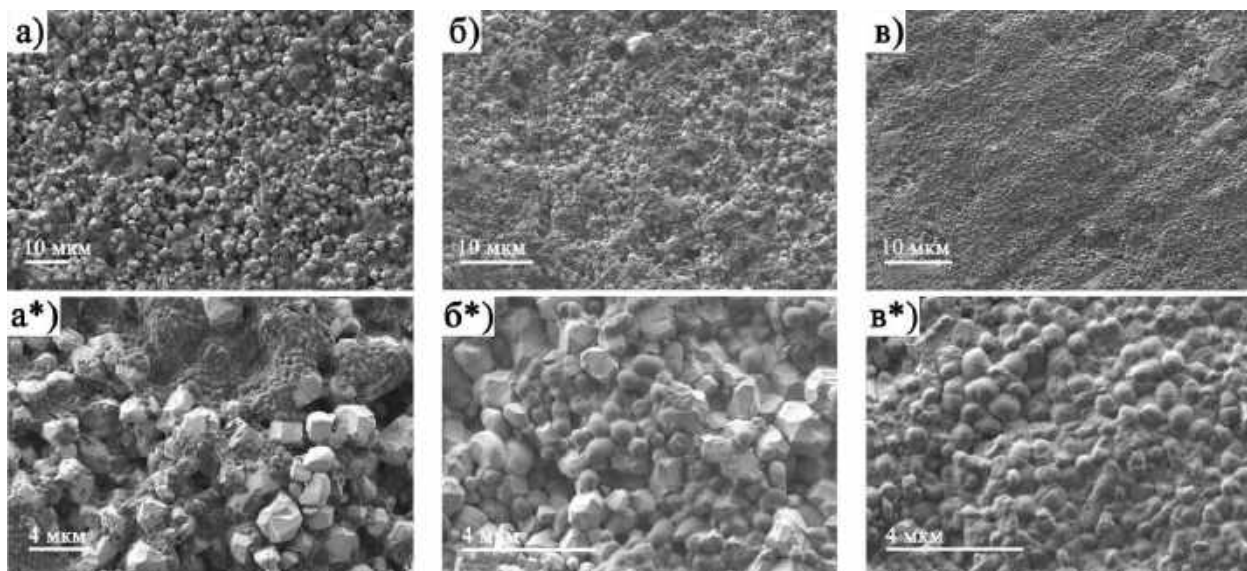


Рисунок 7.24 - РЭМ изображения бактериальной пленки на образцах ZrO_2 -фосфатной биокерамики, полученных реакционным ИПС: (а, а*)– без ГАП; (б, б*)– с добавкой 15 мас.% ГАП (образец № 2); (в, в*)– с добавкой 50 мас.% ГАП (образец № 10). Описание образцов представлено в таблице 7.1

7.4.2 Исследования биосовместимости костно-керамических имплантатов в условиях контакта с мягкими тканями

Исследование биосовместимых свойств образцов костно-керамических имплантатов проводили на модели *in vivo* в условиях контакта их с мягкими тканями при имплантации в область холки подопытного животного - кроль самка, порода «Новозеландский белый» весом 3 кг, возраст 1,5 года. Методика эксперимента описана в гл. 2 п. 2.18.1, которая реализовывалась согласно нормативным требованиям о гуманном обращении с подопытными животными.

Для исследования использовали 4 образца имплантов одинакового цилиндрического типа (размер $15,3 \times 10$ мм) на основе Al_2O_3 в составе с 20 и 50 мас.% ГАП (по два образца для каждого состава), образцы получены реакционным ИПС в рамках данной работы при температуре $1000^\circ C$. Общий вид образцов имплантатов после их вживления представлен на рисунке 7.25. Вживление имплантатов проводили в мягкие ткани под поверхностную фасцию грудной клетки подопытного животного в области грудной части трапецевидной мышцы и широчайшей мышцы спины. В ходе исследования оценивали реакцию окружающих тканей при контакте с образцами имплантатов.

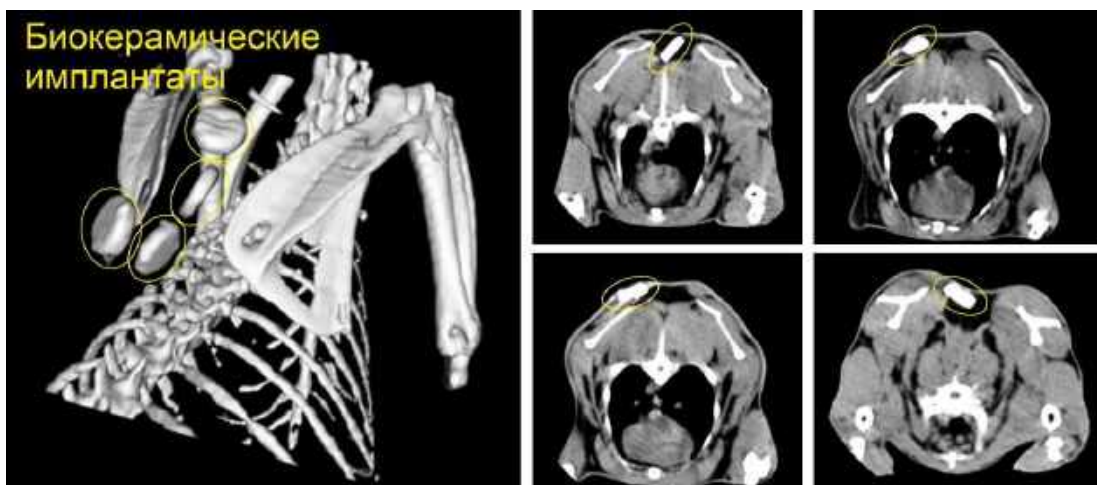


Рисунок 7.25 - Компьютерные томограммы образцов Al_2O_3 -фосфатных биокерамических имплантатов, вживленных в мягкие ткани подопытного животного

Установлено, что образцы имплантатов в течение всего эксперимента не изменили своего расположения и остались зафиксированными в области вживления – в объеме мягких тканей в виде сформированных капсул из соединительной ткани (рис. 7.25). Процесс формирования соединительной ткани для данного типа имплантатов очевиден и согласуется с литературными данными, где отмечено, что имплантаты на основе Al_2O_3 характеризуются формированием более толстой соединительно - тканной капсулой вокруг себя по сравнению с титановыми и иттрий-содержащими имплантатами [507]. Визуальный осмотр области вживления имплантатов не выявил каких-либо отклонений и воспалительных образований в тканях. Образовавшиеся капсулы из соединительной ткани имели оттенок серо-бежевого цвета и стандартную для данного этапа заживления толщину. В объеме соединительной ткани присутствовали отдельные фрагменты имплантатов.

Изучение сформированных капсул из соединительной ткани показало общую тенденцию их строения: все образцы имплантатов имели три отчетливых слоя. Внутренний слой капсул, отличающийся низкой плотностью клеток и наличием псевдворсинок на волокнах, демонстрировал утолщение в зонах тесного прилегания к имплантатам (рис. 7.26а, б). Средняя часть капсул преимущественно была представлена однородной соединительной тканью, пронизанной капиллярными сосудами. Внешняя оболочка капсул была сформирована соединительно-тканными волокнами, содержащими умеренное количество клеток, которые постепенно переходили в жировую ткань (рис. 7.26в).

Внутренний слой капсулы, образованной при взаимодействии с имплантатом из Al_2O_3 с 20 мас.% ГАП, включал присутствие многоядерных клеток (см. рис. 7.26г). Анализ гистологических срезов капсул соединительной ткани всех исследованных имплантатов позволяет сделать вывод о том, что наблюдаемые процессы соответствуют асептическому

воспалению продуктивного типа, сопровождающемуся неспецифической гигантоклеточной реакцией. Формирование гигантских клеток, как реакция на капсулирование инородных тел, является общей особенностью, наблюдаемой при взаимодействии с различными видами биокерамики, независимо от их состава [508]. Эта реакция, проявляющаяся в виде гигантоклеточной реакции тканей организма, была отмечена при исследовании биокерамики, основанной на ГАП, TiO_2 , ZrO_2 и других материалах.

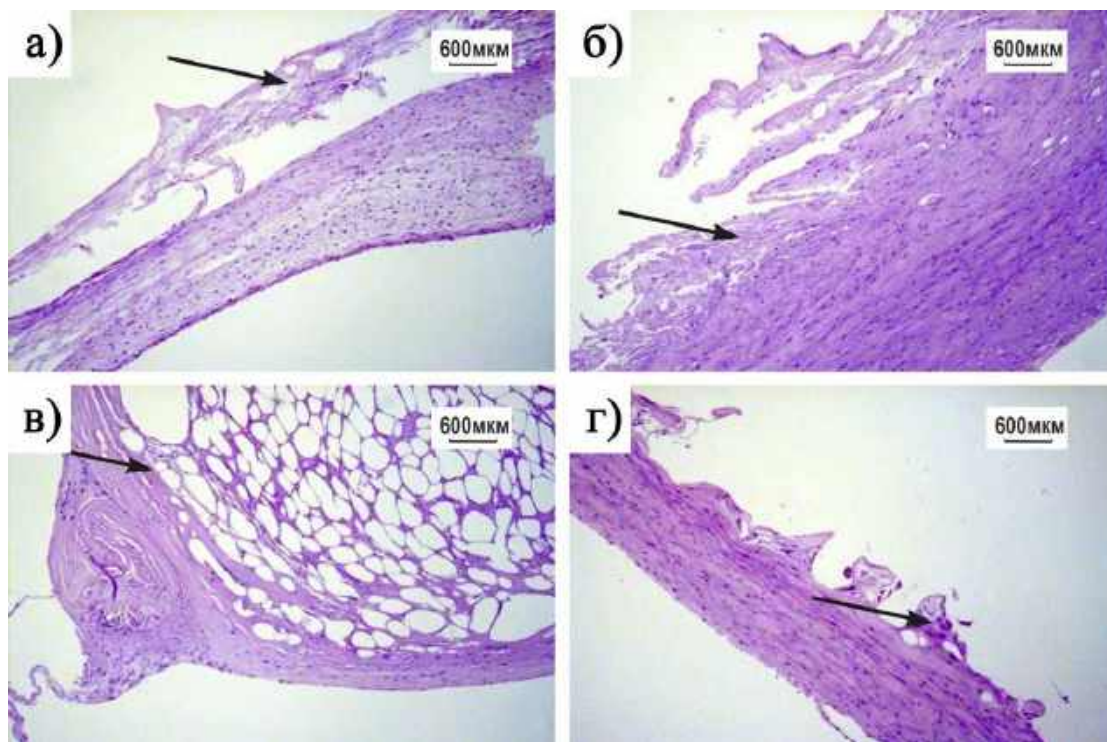


Рисунок 7.26 - Гистологические снимки соединительных капсул, сформированных в контакте с образцами имплантатов Al_2O_3 -фосфатной биокерамики, содержащей 20 мас.% ГАП: (а)- участок капсулы с умеренным фиброзом, утолщение внутренней оболочки капсулы за счет псевдоворсинок (показано стрелкой); (б)- утолщение внутренней оболочки капсулы в месте интимного прикрепления имплантата (показано стрелкой); (в)- имплант, окруженный фиброзной капсулой с переходом в жировую ткань (показано стрелкой); (г)- псевдоворсинки внутренней оболочки капсулы с формированием гигантоклеточной реакции. Окраска гематоксилином и эозином. Увеличение $\times 100$

7.4.3 Исследование регенерации костной ткани в присутствии костно-керамических имплантатов

Исследование основано на изучении механизма остеоинтеграции разработанного образца костно-керамического имплантата в условиях восстановления целостности кости черепа подопытного животного (кроль самка, порода «Новозеландский белый» вес 3 кг, возраст 1,5 года), реализуемое комплексом методов гистологического, морфометрического,

рентгенологического и гематологического анализа. Исследование проводили согласно методике, описанной в гл. 2 в п. 2.18.2, с соблюдением нормативных требований о гуманном обращении с подопытными животными. В исследовании использовали образец костно-керамического имплантата на основе ZrO_2 в составе с 15 мас.% ГАП цилиндрического типа размером $8 \times 7 \times 3$ мм, полученного согласно разработанному в работе способу реакционного ИПС и охарактеризованного выше (рис. 7.27).

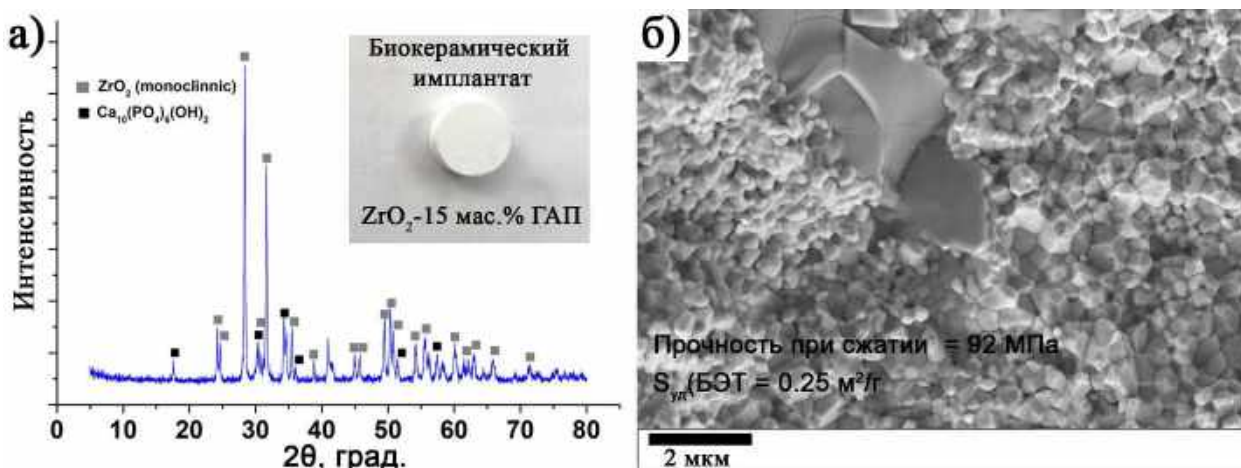


Рисунок 7.27 - Общий вид, фазовый состав (а) и структура (б) образца биокерамического имплантата на основе ZrO_2 в составе с 15 мас.% ГАП, полученного реакционным ИПС

Результат хирургического эксперимента по имплантации изучаемого образца имплантата на основе ZrO_2 -(15 мас.%)ГАП в область дефекта черепа лабораторного животного был оценен МСКТ на 3е сутки после операции. Данный метод был выбран из-за его достаточной точности оценки динамики регенерации костной ткани у лабораторного животного (кролика), что было доказано нами ранее на примере подобных биоисследований [509]. Согласно томографическим снимкам (рис. 7.28) зоны интереса показано, что имплантат высокой плотности (+20043 ЕН) располагался в объеме трепанационного отверстия лобной области. Латеральный край имплантата и трепанационного отверстия по одной грани не совпадали, образуя зазор в пределах 1,5–2 мм. На остальном протяжении трепанационного отверстия края ровные и совпадают с поверхностью имплантата. Отмечено отсутствие выбухания мозгового вещества в трепанационное отверстие, срединные структуры не смещены, вещество мозга интактно с сохранением дифференцировки. Имплантат сверху прикрыт кожно-апоневротическим лоскутом и имелся отек мягких тканей над ним, что обусловлено последствиями операционного вмешательства на ранней стадии заживления.

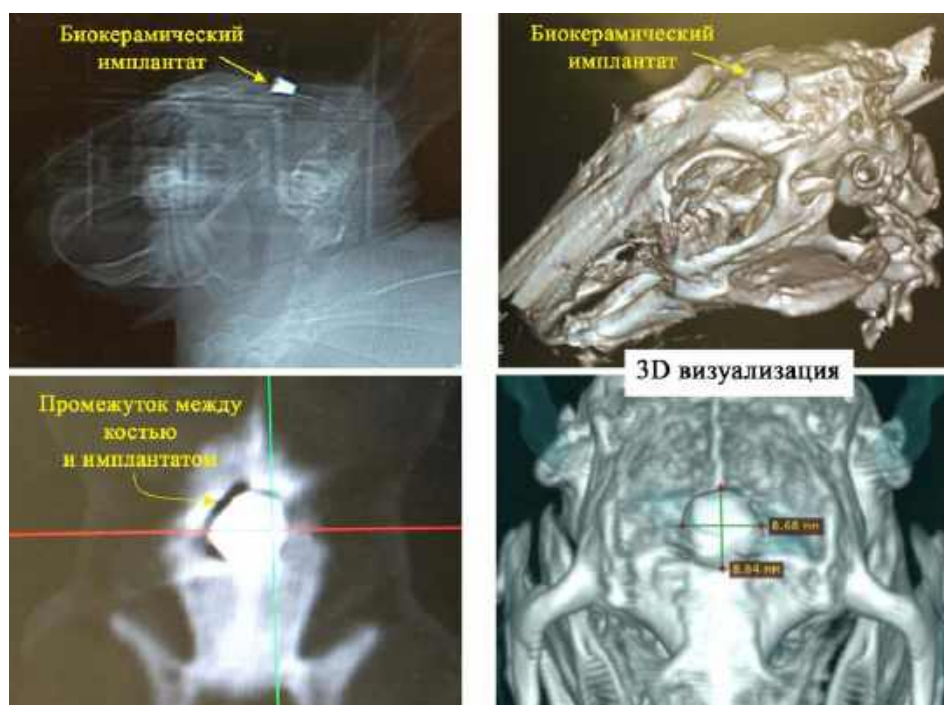


Рисунок 7.28 - Компьютерные томограммы черепа лабораторного животного (кролика) с биокерамическим имплантатом, установленным в область дефекта

В ходе изучения динамики регенеративного процесса при заживлении дефекта кости черепа лабораторного животного в области установки биокерамического имплантата были получены МСКТ снимки на 7, 40 и 210 сутки (рис. 7.29). Согласно полученным данным установлено, что имплантат на протяжении всего периода располагался в зоне установки в области дефекта и костные структуры на протяжении всего времени эксперимента были интактны и не имели признаков остеолита. На 7е сутки после операции был отмечен отек мягких тканей, как следствие операционного вмешательства, и далее отек не наблюдался. Костно-деструктивные изменения на момент исследований не были выявлены. Плотность кости по краю трепанационного отверстия в контакте с имплантатом составляла +223 ЕН. Последующие снимки на 40е сутки показали, что образец незначительно сместился открытым углом латерально влево менее чем на 4 градуса, по сравнению с его положением на ранних снимках. По краю трепанационного отверстия вокруг имплантата было отмечено появление растущего контура костной ткани с уменьшением ширины зазора между имплантатом и костью. Плотность кости по краю трепанационного отверстия на 40е сутки составила более +400 ЕН. На снимках, полученных на 210е сутки, положение имплантата не изменяется и ранее имеющийся зазор в месте контакта имплантата и кости полностью отсутствует, что свидетельствует об образовании равномерного по плотности костного вещества (кортикальной пластинки). Плотность по краю трепанационного отверстия увеличилась до +970 ЕН. Это свидетельствует о прочной фиксации имплантата и

интеграции его в кость. Таким образом, можно утверждать, что фиксация имплантата, за счет начала процесса интеграции с костью, наступает не ранее чем через 4–6 недель после его вживления в область дефекта. Полученные данные по срокам фиксации имплантата на основе ZrO_2 керамики согласуются с известными литературными данными. Так, например, в работе R. Depprich, et all. 2008 [510] наблюдали формирование тесного контакта циркониевого имплантата на 4 неделе, а полная его интеграция при которой не наблюдалось межфазного (переходного) слоя была зафиксирована на 12 неделе после вживления. Кроме этого, в исследованиях отмечено, что на скорость интеграции имплантата с костью влияет не только его химический состав, но и характер поверхности [511]. Шероховатая поверхность используемого биокерамического имплантата мелкозернистой структуры, как показано на РЭМ снимке (рис. 7.27), также способствует ускорению его остеоинтеграции.

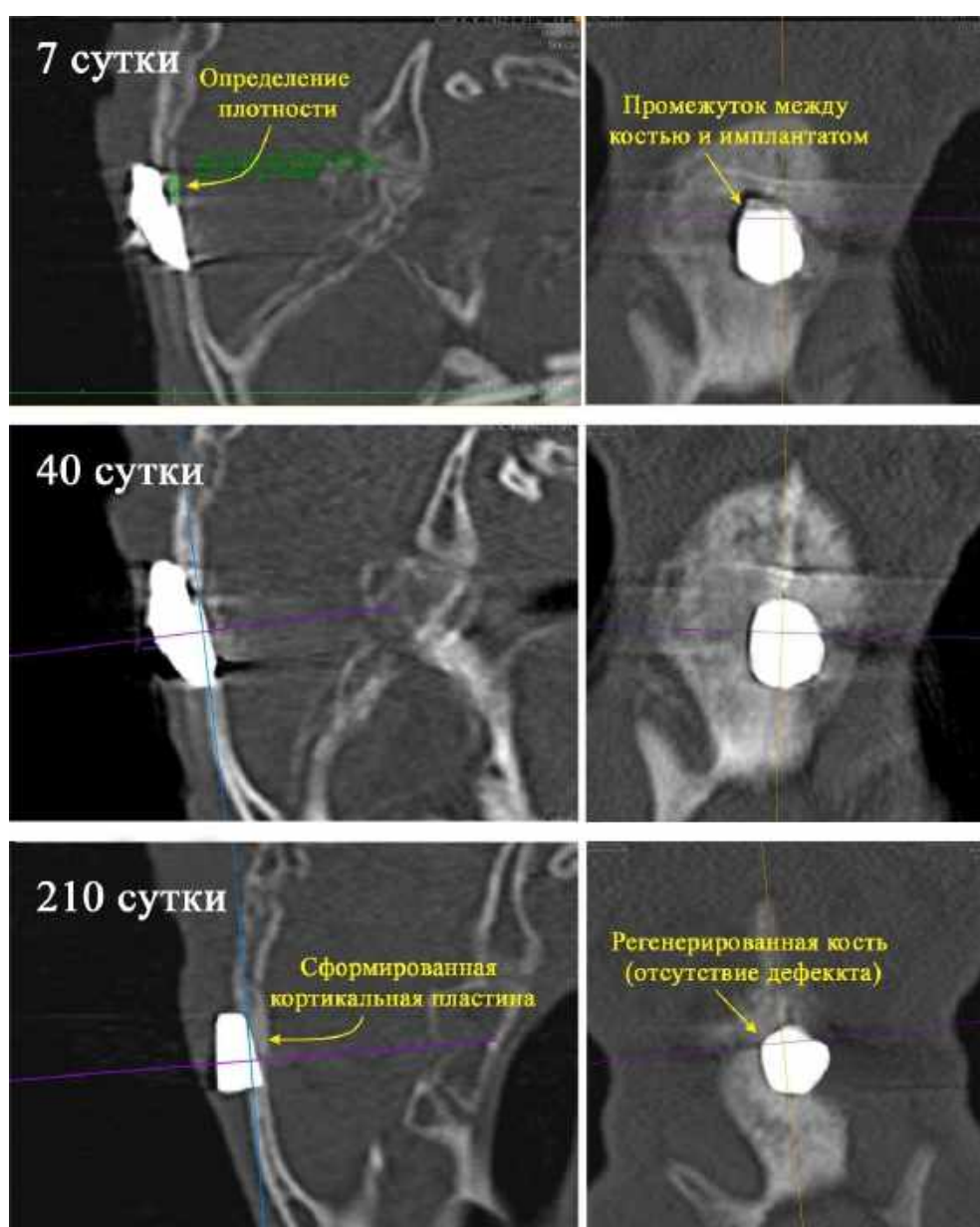


Рисунок 7.29 - Компьютерные томограммы черепа лабораторного животного (кролика) с биокерамическим имплантатом, установленным в область дефекта (анализ 7, 40, 210 сут)

В нашем исследовании синтопическое расположение имплантата в костных структурах черепа было стереотипным (рис. 7.30а). На микрофотографии поперечного среза извлеченного фрагмента кости черепа в составе с имплантатом (рис. 7.30б) видно, что в области контакта имплантат/кость какие-либо видимые дефекты отсутствуют. Края имплантата и кости не деформированы и плотно прилегают друг к другу. На РЭМ изображении (рис. 7.30в) наружной части имплантата, контактировавшей с мягкими тканями (кожно-апоневротическим лоскутом) видно, что после их механического удаления часть тканевых фрагментов остается прочно прикрепленными к поверхности имплантата, что указывает на их эффективное срастание с керамикой за счет проникновения в ее объем.

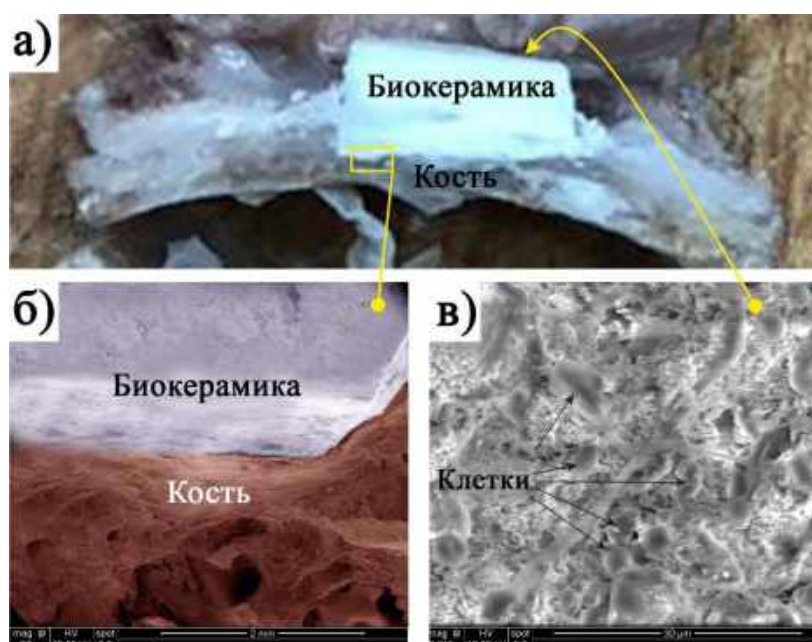


Рисунок 7.30 - Общий вид (а) продольного среза фрагмента кости черепа в составе с имплантатом; (б)- микрофотография границы контакта имплантат/кость на поперечном срезе; (в)- РЭМ изображение поверхности имплантата после удаления мягких тканей

На реконструированном 2D макропрепарате (рис. 7.31) четко различаются зона апоневроза (I), мозговая поверхность черепа (II), зона имплантации на черепе после декортикации и удаления имплантата (III), и зона взятия материала для контроля (IV). При этом имплантат находился между декортицированной костью черепа и апоневрозом. По результатам исследования выявлено, что в различных зонах контакта имплантата и тканей изменения носили различный характер. Определено, что поверхность от имплантата в сторону кожного покрова заполнялась хрящевой тканью с разной степенью дифференцировки. Хрящевая ткань была покрыта фиброзными структурами, среди которых регистрировались фокусы неоангиогенеза, составлявшие основу грануляций (рис. 7.32). Такая реакция в области фиброзного апоневроза черепа возможна только в

случае стимуляции стволовых клеток. В литературе подобное явление было подтверждено наблюдениями за активностью стволовых клеток в зоне контакта с ZrO_2 керамикой [512].

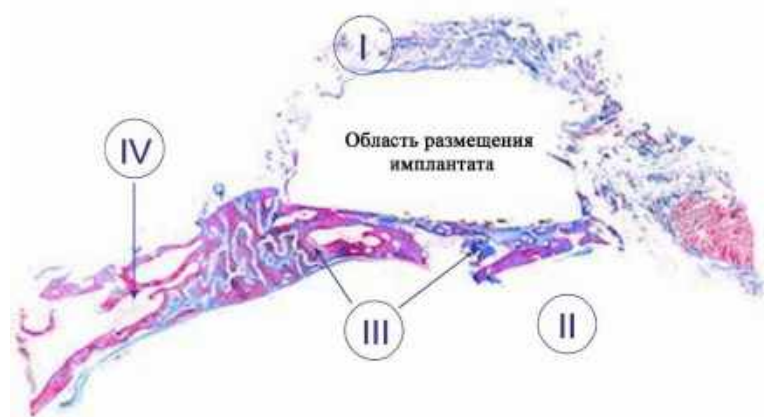


Рисунок 7.31 - Реконструкция фрагмента кости свода черепа при стоянии имплантата: I– зона апоневроза; II– поверхность мозгового черепа; III- участки кости для исследования; IV - участок кости для контроля. Увеличение $\times 10$, окраска по Массону

Полученные в нашем исследовании данные свидетельствуют о том, что апоневроз черепа вокруг имплантата состоял из следующих структур: центральная часть дефекта костного свода апоневроза заполнялась хрящом, вокруг которого выявлялись фокусы перихондральной оссификации (рис. 7.32а). По мере приближения к зоне III (рис. 7.31) происходила полная дифференцировка хряща в кость (рис. 7.32б). В прилежащей костной ткани наряду с пластинчатой компактной и губчатой костью выявлялись фокусы реактивного фиброматоза (рис. 7.32а, б).

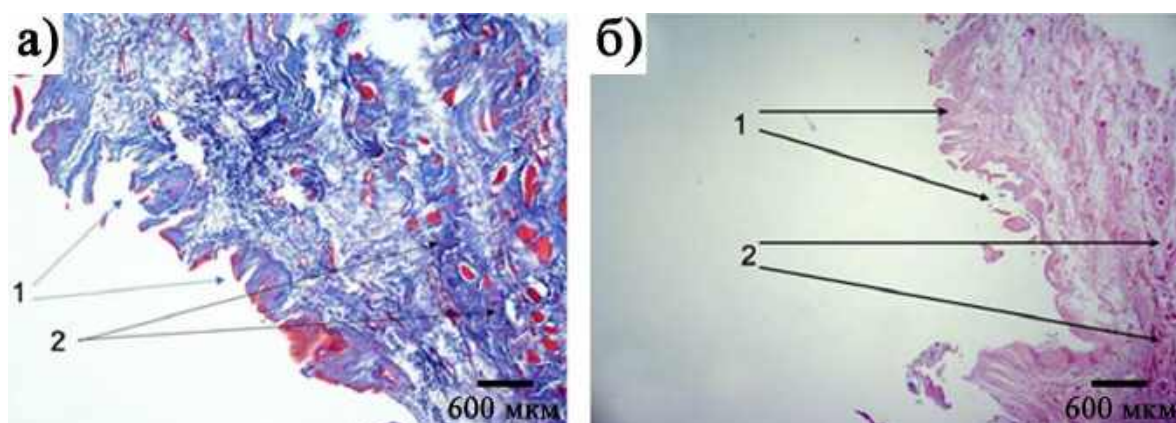


Рисунок 7.32 - Микрофотографии гистологических срезов: (а)- внешняя поверхность апоневроза, обращенная к имплантату, покрыта зрелым хрящом (показано стрелками 1).

На поверхности хряща зрелые грануляции с ангиогенезом (показано стрелкой 2).

Увеличение $\times 200$. Окраска по Массону; (б)- внутренняя поверхность апоневроза над имплантатом, представленная хрящом (показано стрелками 1); зрелая фиброзная ткань сосудами капиллярного типа (показано стрелками 2). Увеличение $\times 100$. Окраска

гематоксилином и эозином

Остеогенез в зоне контакта керамического имплантата и кости протекает по определенному сценарию, который является отражением стандартных процессов репарации костной ткани. Так, при гистологическом исследовании зоны контакта между керамическим имплантом и костью, визуализируются зоны образования хрящевой ткани чередующаяся с зонами фиброретикулярной ткани, расположенной между костными балками (рис. 7.33а). В данном случае хрящевая ткань является временными, замещаемым в последствии субстратом ремоделирования кости, который должен быть замещён костной тканью. Аналогичный процесс наблюдается как при остеогенезе трубчатых костей, так и при ремоделировании костной мозоли при переломах. Ремоделирование костной ткани сопровождается появлением на поверхности костных балок зон резорбции (рис. 7.33б). Отмечено появление активных остеокластов с формированием лакун Гаушипа. Источником остеокластов являются моноциты крови имеющие на поверхности активатор рецептора NF-kB (RANK) [513], которые за счет слияния или abortивного деления образуют их. Фиброзирование межбалочного периимплантного пространства необходимо рассматривать как компенсаторно-приспособительный фактор. Во-первых, мезенхима является источником стволовых клеток для дифференцировки последних в остеобласты. Во-вторых, основу фиброретикулярной ткани составляли сосуды капиллярного типа, у которых адвентиция также становилась источником остеобластов (рис. 7.33в). Наряду с этим выявлялись активные клетки остеобластного ряда, преимущественно многоугольной формы. Последние формировали полосы неминерализованного костного матрикса (рис. 7.33в). Наличие значительного числа активированных остеокластов на поверхности костных балок (рис. 7.33г) свидетельствует об активном процессе ремоделирования костной ткани в зоне контакта имплантат-костная ткань.

Описанные факторы в комплексе способствовали активному остеогенезу вокруг имплантата, что было подтверждено морфометрическими данными (табл. 7.4). В частности, было отмечено увеличение количества активных остеобластов. Нарастающая толщина пластов остеоида подвергалась последующей минерализации, что приводило к нарастанию объемной плотности минерализованной костной ткани. О наличии активированных остеокластов можно было судить по высокой объемной плотности эрозированной поверхности и количеству самих клеток. Это способствовало остеогенезу в зоне вокруг имплантата. Перестройка костных балок и появление контакта по принципу кость/имплантат без формирования прослойки фиброзной ткани является закономерной реакцией на контакт с керамикой на основе ZrO_2 , что подтверждено в работе [514].

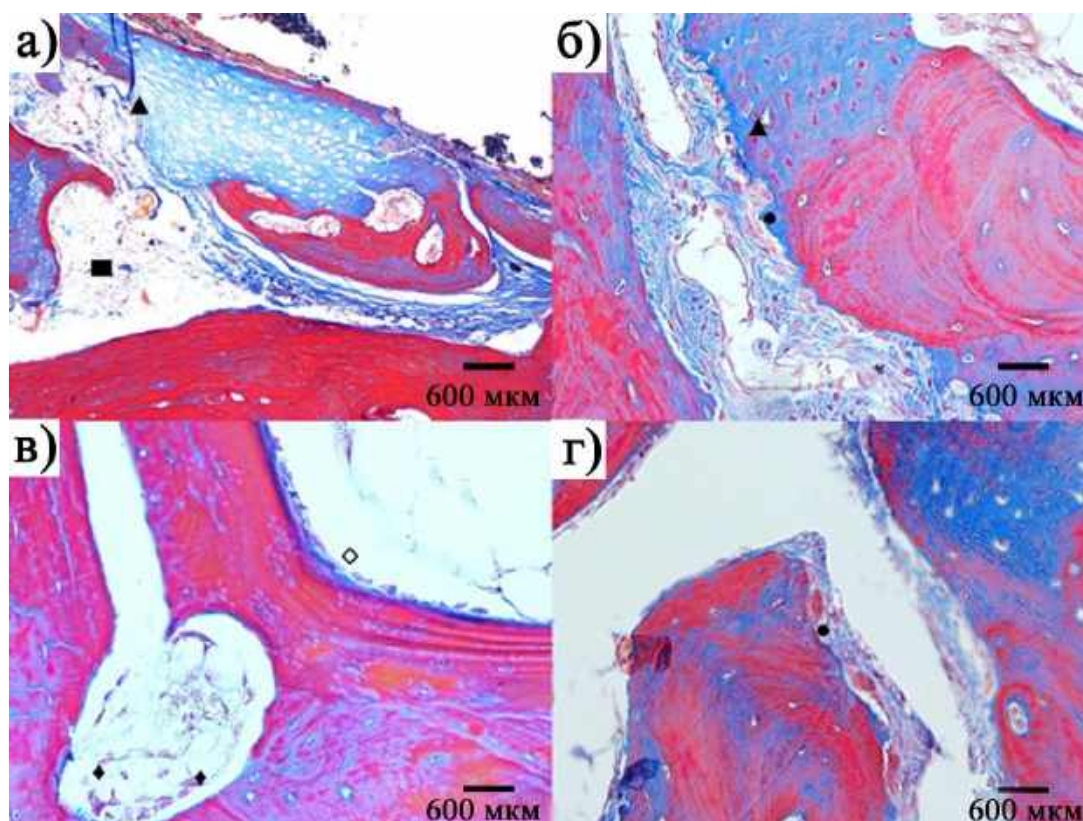


Рисунок 7.33 - Микрофотографии гистологических срезов в области зоны III с рисунка 6:

(а)– участок перихондрального остеогенеза (▲) в зоне стояния имплантата. Между костными балками имеется фиброретикулярная ткань (■) (увеличение $\times 100$); (б)- участок перихондрального остеогенеза в зоне стояния имплантата (▲). На поверхности костных балок отмечаются зоны резорбции, а в лакунах Гаушипа остеокласты в активной фазе (●) (увеличение $\times 200$); (в)- дифференцировка перицитов сосуда Гаверсова канала в остеобласты (◆). На поверхности костной балки цепочка остеобластов с формирующимся остеοидом (◇) (увеличение $\times 200$); (г)- активные остеокласты, формирующие зоны резорбции (●) на поверхности кости (увеличение $\times 200$). Окраска по Массону

Как видно из таблицы 7.4, толщина трабекул в зоне имплантата составляла $109,1 \pm 20,9$ мкм, а в зоне контроля $230,8 \pm 44,5$ мкм. Различие статистически достоверно ($t=25,13$ при $p=0,041089$). Количество остеобластов на одном квадратном миллиметре в зоне имплантации составило $23,1 \pm 4,0$, а в контрольной зоне $12,5 \pm 1,9$. Различие было статистически достоверно ($t=2,39$ при $p=0,047909$). Это свидетельствует об активном остеогенезе, что является показателем реконструкции кости в зоне дефекта. Это также согласуется с литературными данными, где показано высокое стимулирующее влияние даже небольшой концентрации ионов Zr^{4+} на рост и дифференцировку остеобластов человека [515]. Средняя толщина пластов остеοида составляли в зоне контроля $1,6 \pm 0,9$ мкм, а в зоне имплантации $9,2 \pm 1,6$ мкм соответственно. Различие по этому параметру между

зоной контроля и в непосредственной близости от имплантата статистически достоверно ($t=4,14$ при $\alpha=0,05$). Уменьшение толщины остеоида свидетельствует об активности остеокластов и ремоделировании костных балок в соответствие с вновь возникшими костными нагрузками. Это доказывает, что оксид циркония в составе с ГАП не нарушает продуцирования синтеза щелочной фосфатазы и минерализации матрикса. Это также согласуется с недавними результатами, полученными учеными на культурах остеобластоподобных клеток Saos-2 в работе [516], а также с изменениями скорости дифференцировки остеобластов в культуре клеток MC3T3-E1 [517].

Таблица 7.4 - Морфометрические показатели исследования кости в зоне имплантата и контроле (1 см от зоны имплантации)

Исследуемые показатели	Контроль (область IV, рис. 7.40)	Зона исследования (область III, рис. 7.40)
ТТ (толщина трабекул, мкм)*	230,8±44,5	109,1±20,9
N.Ob (количество остеобластов, мм ²)*	12,5±1,9	23,1±4,0
ОTh (средняя толщина пластов остеоида, мкм)*	1,6±0,9	9,2±1,6
ES (эрозированная поверхность, %)*	1,8±0,6	16,3±4,6
N.Ос (количество остеокластов, мм ²)	0,6±0,1	1,9±0,9
TbV (минерализованный объем, %)*	27,9±2,9	13,1±4,2
*Примечание: статистически значимые различия по отношению к группе контроля		

В ходе проведенной морфометрии было произведено измерение % эрозированной поверхности, указывающей на активность остеокластов. Определено, что в зоне имплантата она составляла 16,3±4,6 %, а в зоне контроля 1,8±0,6 %. Различие было статистически достоверным ($t=3,13$ при $p=0,016710$). Однако число остеокластов составляло 0,6±0,1 и 1,9±0,9 на 1 мм² в контроле и в зоне имплантата соответственно. Различие между показателями статистически незначимо ($t=1,44$ при $p=0,194252$), поэтому можно говорить скорее о тенденции увеличения числа остеокластов. Эти показатели, вероятно, указывают на процесс перестройки костной ткани и увеличении функциональной активности остеокластов. Установлено, что минерализованный объем составил 27,9±2,9 % в зоне контроля (интактная кость) и 13,1±4,2 % в зоне имплантата. Различие по исследуемому параметру между зоной контроля и зоной имплантата статистически достоверно ($t=2,9$ при $p=0,022995$). Это также свидетельствует об активной перестройке костных балок в

соответствие с вновь появившейся костной нагрузкой. Таким образом, данные гистологического исследования и морфометрии свидетельствуют об увеличении числа остеобластов в зоне имплантации, активной перестройке костного матрикса в связи с интеграцией имплантата в состав костной ткани и неоостеогенеза путем оссификации вновь образованной хрящевой ткани.

Согласно данным гематологических показателей крови лабораторных животных (рис. 7.34, прил. В, табл. В.1) гемоглобин имел тенденцию к понижению на 7 сутки до 96 ± 27 г/л, что объясняется кровопотерей во время операции и последующей компенсаторной гемоделирующей. К 14 суткам эксперимента уровень гемоглобина нормализовался и уже не выходил за границы нормы до конца эксперимента. Об этом также свидетельствует и понижение уровня содержания эритроцитов в крови на 7 сутки эксперимента, одновременно с уровнем гемоглобина. Уровень лейкоцитов колебался в референсных пределах. Уровень тромбоцитов показал повышение выше нормы на 3 сутки после операции, что связано со стимуляцией костного мозга в ответ на механическую травму теменной кости. Качественный состав лейкоцитов так же реагировал на операцию с размещением биоактивного имплантата. Отмечалось увеличение содержания сегментоядерных нейтрофилов на 3 сутки эксперимента до $79,8 \pm 23,2 \times 10^9$ /л с дальнейшей нормализацией показателей, что обусловлено реакцией организма на операционную травму. На 14–45 сутки отмечалось повышение эозинофилов до $10,1 \pm 3,1 \times 10^9$ /л на 14 день и $8,7 \pm 2,4 \times 10^9$ /л на 45 день эксперимента соответственно (рис. 7.34а). В дальнейшем этот показатель нормализовался. Такое повышение может свидетельствовать о возможной аллергической реакции организма на имплантат. Однако состояние животных в это время не указывало на наличие такой реакции. Уровень моноцитов имел тенденцию находиться на нижних границах нормы и дважды (на 7 и 45 день эксперимента) понижался ниже границы нормы до $2,6 \pm 1,8 \times 10^9$ /л и $2,2 \pm 0,2 \times 10^9$ /л соответственно. Эти колебания можно объяснить тем, что именно моноциты за счет abortивного деления или слияния являются источниками остеокластов в костной ткани. Ремоделирование костной ткани вызвало необходимость рекрутизации моноцитов в зону формирования новой кости [513]. Одновременно с моноцитами наблюдалось и снижение уровня лимфоцитов на 3 и 45 сутки эксперимента до $14,0 \pm 7,4 \times 10^9$ /л и $15,8 \pm 5,1 \times 10^9$ /л соответственно. Объяснение лимфопении при повреждении и регенерации костной ткани носит системный характер. Как правило лимфопения возникает как ответная реакция организма независимо от тяжести и исхода травмы [518].

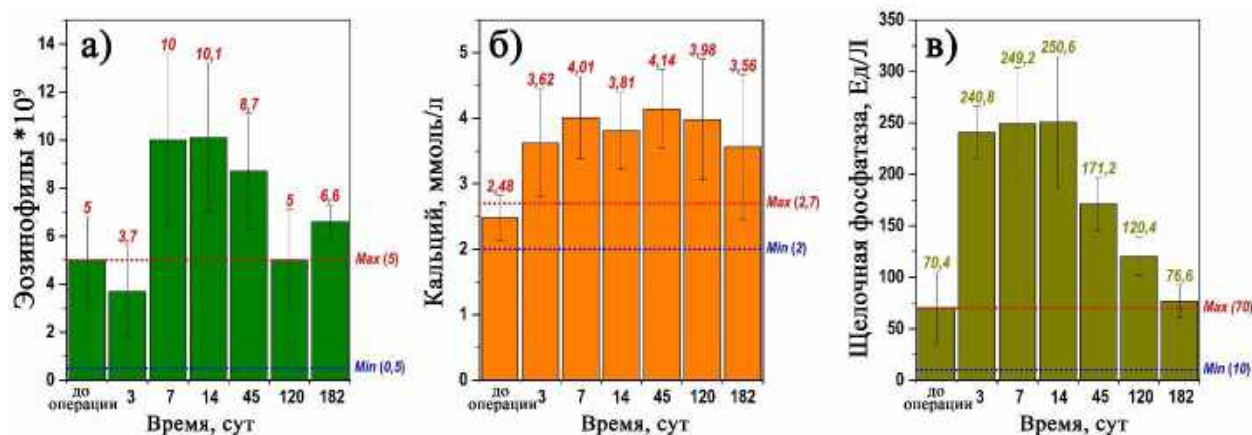


Рисунок 7.34 - Результаты гематологических и биохимических показателей крови экспериментального животного, отклоняющиеся от нормированных значений

По данным биохимических параметров крови уровень фосфора, магния и билирубина в крови на протяжении всего времени эксперимента находился в референсных пределах. При этом уровень кальция плазмы крови был высоким на протяжении всего эксперимента и уже на 3 сутки превышал верхнюю границу нормы и составлял от $3,62 \pm 1,38$ до $4,14 \pm 1,56$ ммоль/л (рис. 7.34б), что было ожидаемо в связи с частичной резорбцией ГАП, входящего в состав имплантата. Различия уровней кальция в начале эксперимента и на 45 сутки достоверны ($t=2,41$ при $p=0,046976$). Уровень щелочной фосфатазы уже на 3 сутки эксперимента был значительно высок $240,8 \pm 25,2$ (рис. 7.34в, прил. В, табл. В.2), что более чем в три раза превышает верхнюю границу нормы и статистически значимо отличался от исходного уровня ($t=3,59$ при $p=0,008815$). Такой высокий уровень держался вплоть до 14 дня эксперимента ($250,6 \pm 64,1$ Ед/л) и только на 45 сутки эксперимента была отмечена тенденция к снижению $171,2 \pm 25,8$ Ед/л, а в конце эксперимента он практически приблизился к верхней границе нормы $76,6 \pm 15,9$ Ед/л. Повышенные значения щелочной фосфатазы являются отражением активности остеобластов и свидетельствуют об активной интеграции имплантата в костную ткань. Это подтверждается литературными данными, свидетельствующими о повышенном синтезе щелочной фосфатазы в клеточных культурах при инкубации с ZrO_2 -фосфатной биокерамикой [516, 517, 519].

7.5 Заключение к главе 7

1. Впервые установлено, что формирование биоактивных кристаллических фаз ГАП и ОФК (15, 20 и 50 мас.% в пересчете на ГАП) достигается твердофазным взаимодействием реакционной смеси (CaO и $CaHPO_4$) в составе Al_2O_3 и(или) ZrO_2 , по реакции *in situ* непосредственно в момент искрового плазменного спекания оксидов.

Показано, что термическая устойчивость ГАП в условиях ИПС наблюдается в пределе до 1000 °С с последующим образованием фазы ОФК. При этом продукты деструкции ГАП инициируют образование фазы CaAl_2O_4 при ≥ 1100 °С в составе Al_2O_3 и CaZrO_3 при ≥ 1100 °С в составе ZrO_2 . С точки зрения биомедицинских приложений биоактивные кристаллические фазы ГАП и ОФК одинаково функционально важны.

2. Согласно дилатометрическим зависимостям выявлена двухстадийная кинетика консолидации спекаемых оксидов в составе с реакционной смесью в условиях ИПС, где первая стадия (до 680 °С) с низкой скоростью усадки обусловлена перегруппировкой и упаковкой частиц спекаемой смеси при прессовании, а также *in situ* взаимодействием компонентов с образованием биоактивных фаз (ГАП и ОФК) и, вторая (≥ 850 °С), основная стадия, определяющая спекание при термическом воздействии с приложенным давлением прессования, в том числе, с учетом деструкции биоактивных фаз в случае высоких температур.

3. Показана принципиальная возможность направленного формирования мезо- и макро пористой структуры биокерамики, получаемой в условиях реакционного ИПС, где диапазон пор размером 10–300 нм зависит от количества образующихся фосфатов кальция (ГАП и ОФК), а поры большего размера от углеродного порообразователя. Оптимально развитая и конструкционно прочная пористая структура бимодального типа достигается при количественном содержании фосфатов кальция 15 и 20 мас.% и порообразователя не более 2 мас.%. Общий объем и размер пор зависят от температуры реакционного спекания, повышение которой выше 1000 °С приводит к схлопыванию пор с образованием монолитного объема биокерамики.

4. Определены физико-механические характеристики полученной Al_2O_3 - и ZrO_2 -фосфатной биокерамики, которые представлены высокой относительной плотностью (до 95,1 % и до 96 %), прочностью при сжатии (до 640 МПа и до 560 МПа) и микротвердостью по Виккерсу (до 700 и 730 HV), в зависимости от температуры процесса и количества порообразователя.

5. По результатам микробиологических исследований показано, что эффективность формирования бактериальных пленок *Pseudomonas aeruginosa* на поверхности Al_2O_3 - и ZrO_2 -фосфатной биокерамики зависит от содержания фосфатных фаз (ГАП и ОФК). Биопленка формируется активно на образцах без добавок фосфатов, а их наличие снижает количество образующихся бактерий, при этом повышение количества ГАП с 15 и 20 до 50 мас.% способствует развитию биопленки. Максимальное покрытие поверхности керамик биопленкой составило 88,46 % для образца с 50 мас.% ГАП, по

сравнению с образцом с 15 мас.% ГАП – 28,33 %. Последний, с точки зрения оценки риска формирования инфекционного процесса, является наиболее приемлемым при имплантации.

6. По результатам впервые проведенных исследований биосовместимых свойств разработанных имплантатов на основе Al_2O_3 -фосфатной биокерамики на модели *in vivo* в условиях их имплантации в области трапецевидной мышцы и широчайшей мышцы спины лабораторного животного (кроль-самка) было выявлено формирование плотной капсулы из соединительной ткани, как результат асептической воспалительной реакции продуктивного характера с неспецифической гигантоклеточной реакцией. Доказано отсутствие специфических воспалений, некроза и опухолевых образований в мышечных тканях за период имплантации образцов, который составил 90 суток. Испытуемые образцы имплантов не токсичны и биосовместимы, вне зависимости от содержания (20 или 50 мас.%) ГАП в их составе.

7. Впервые изучен механизм остеоинтеграции разработанного имплантата на основе ZrO_2 -фосфатной биокерамики на модели *in vivo* в условиях направленной костной регенерации при трепанации черепа лабораторного животного (кроль-самка). В результате доказана высокая эффективность остеоинтеграции имплантата, реализующаяся по пути оссификации новообразованной хрящевой ткани и перестройки костного матрикса в области трепанационного дефекта. Установлено, что костные структуры интактны и не имеют признаков остеолита в местах контакта с имплантатом, а его полная интеграция с костью наступает не ранее чем через 4–6 недель после вживления. Активизация остеогенеза подтверждена системной реакцией организма, проявившегося в виде транзиторного увеличения уровня кальция в плазме крови, а также эозинофилии и повышении уровня щелочной фосфатазы.

Принципиально новые результаты исследования доказывают очевидную перспективу технологии ИПС для изготовления биокерамики высокого эксплуатационного качества и ее использования в виде костно-керамических имплантатов для регенеративной и реконструктивной хирургии.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основные выводы по результатам диссертационного исследования:

1. Впервые исследована кинетика консолидации синтетических алюмосиликатов (микрокристаллических цеолитов натриевой формы А, Y, и магнитного нозеана), содержащих 24,3–26,1 мас.% цезия, при искровом плазменном спекании. Установлено, что механизм их уплотнения (усадки) аналогичен спеканию высокодисперсных (наноразмерных) систем и протекает в одну стадию, объединяющую все твердофазные изменения, вызванные механическим и термическим воздействием. Показано, что повышение температуры спекания до 900 °С при времени выдержки не более 3 минут обеспечивает формирование керамики на основе кристаллического поллуцита (CsAlSiO_4) и его магнитной формы ($\text{CsFeSi}_2\text{O}_6$) монолитной структуры с высокой относительной плотностью (до 99,8 %), прочностью при сжатии (до 732 МПа) и микротвердостью (до 1019 HV), пригодной для иммобилизации цезия.

2. Установлено, что консолидация реакционной смеси (SrCO_3 и TiO_2) в условиях искрового плазменного разогрева имеет многостадийный механизм уплотнения (усадки), включающий стадии деструктивных, реакционных (фазовых) и диффузионных процессов в твердой фазе. На основе впервые полученных данных синхротронной рентгеновской дифракции в условиях *in situ* нагрева реакционной смеси определено, что образование перовскитоподобной кристаллической фазы SrTiO_3 инициируется при 850 °С и протекает с образованием промежуточной фазы Sr_2TiO_4 при 900 °С, а в присутствии допантов Y^{3+} и Zr^{4+} , моделирующих продукты распада стронция, образуются фазы пироклора ($\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ и $\text{Y}_2(\text{Zr}_{0.6}\text{Ti}_{0.4})_2\text{O}_{6.99}$), но наличие Zr^{4+} требует более высокой температуры для указанного фазообразования (~1300 °С). Показано, что в пределах 900–1300 °С повышается относительная плотность (85–96 %), прочность при сжатии (104–279 МПа) и микротвердость (100–650 HV) керамики с достижением ее монолитной структуры. Наличие менее плотных фаз пироклора в составе керамики снижает ее относительную плотность.

3. Экспериментально определена высокая гидролитическая стойкость керамик на основе поллуцита ($R_{\text{Cs}} = 10^{-7}$ – 10^{-8} г/см²·сут), титаната стронция структуры перовскита ($R_{\text{Sr}} = 10^{-5}$ – 10^{-6} г/см²·сут) и их композитов, содержащих до 26,1 мас.% цезия и до 32,59 мас.% стронция – показатели соответствуют ГОСТ Р 50926-96 для отвержденных ВАО. Установлен механизм выщелачивания ионов цезия и стронция, который характеризуется преимущественно диффузией данных ионов с поверхности керамики без разрушения ее структуры, при минимальной глубине их диффузии из объема к поверхности керамики, а также при минимальном проникновении раствора в ее объем. Показано, что

гидролитическая стойкость повышается с ростом температуры спекания, что обусловлено формированием бездефектной монокристаллической структуры и фазового состава, где ионы цезия прочно связаны электростатически в каркасной структуре поллуцита, а ионы стронция в кристаллической структуре перовскита (изоморфное замещение Ca^{2+} в CaTiO_3) и Y^{3+} , Zr^{4+} в структуре пироклора (изоморфное замещение Ca^{2+} , Na^+ и Nb^{3+} в $(\text{NaCa})_2\text{Nb}_2\text{O}_7$).

4. На основании результатов впервые проведенного сравнительного исследования экспериментально доказано преимущество искрового плазменного спекания перед традиционными методами холодного прессования и спекания, микроволнового спекания, горячего прессования, которое обеспечивает более эффективное получение относительно плотной, механически прочной, бездефектной и монокристаллической керамики на основе поллуцита с высокой гидролитической стойкостью (скорость выщелачивания цезия $<10^{-8}$ г/см²·сут), что соответствует ГОСТ Р 50926-96 для отвержденных ВАО.

5. Разработан способ изготовления опытных изделий ИИИ закрытого и открытого типа с применением ИПС. Впервые описаны физико-химические основы консолидации алюмосиликатной шихты, адсорбционно насыщенной цезием в составе с CsCl , а также реакционной шихты, содержащей стронций в объеме герметичного стального контейнера и армирующей матрицы из титанового сплава, с получением керамик на основе поллуцита и титаната стронция структуры перовскита в качестве активных зон в конструкциях данных источников. Показано, что способ реализуется в одну стадию при относительно низкой температуре и коротком времени процесса (минуты) с достижением высокой эксплуатационной безопасности и свойств изделий согласно ГОСТ Р 50926–96.

6. Впервые установлены физико-химические закономерности формирования ФГМ дискретного (слоистого) типа, в том числе с профилем лопатки газотурбинного двигателя, на основе SiC-керамики, включая ее армированную SiC/SiCw форму, и высоколегированной стали (X18H15) или жаропрочного сплава (ЖС6У-ВИ) по технологии ИПС с использованием металлического связующего Ti-Ag (или дополнительно Ni-Ag для ЖС6У-ВИ) и демпфера Mo для компенсации ТКЛР. Установлен механизм формирования неразъемного прочного соединения в конструкции ФГМ, описывающий межфазные взаимодействия на границах контакта соединяемых поверхностей, включающих объемную миграцию Ag и атомную диффузию Ti, Mo и C, с образованием связующих микрослоев на основе сплава полиморфных модификаций α -Ti и β -Ti и сложного карбида MoTiC_2 , дисперсионно упрочненных Ag.

7. Установлено влияние температуропонижающей спекающей добавки (0,1-0,4 мас.%) LiF на процесс консолидации порошка Ta_2O_5 в условиях искрового плазменного спекания, использование которой позволяет формировать керамику высокой

относительной плотности ($\geq 98,3\%$) и микротвердости 465 HV при более низкой температуре (1000 °C) по сравнению со спеканием без добавки (1200 °C). Разработан способ и изготовлен опытный образец радиозащитного изделия для глаз на основе Ta₂O₅ с нанесенным полимер-биосовместимым покрытием с применением ИПС для медицинской клинической практики. Определена эксплуатационная эффективность керамики и радиозащитного изделия в условиях облучения рентгеновским излучением, которая достигает рекордной поглощающей способности (94–100 %) в диапазоне энергий 60–120 кВ. По результатам впервые проведенных биоиспытаний *in vivo* доказана высокая эффективность радиозащитного изделия в предотвращении морфологических повреждений структур глаза (роговицы и хрусталика) у подопытных животных в условиях близкофокусной лучевой терапии пара- и периорбитальной области.

8. Установлено, что формирование биоактивных фаз кристаллического ГАП и ОФК в составе биокерамики на основе Al₂O₃ и ZrO₂ обеспечивается твердофазным взаимодействием компонентов реакционной смеси (CaO и CaHPO₄) по реакции *in situ* в составе оксидов при искровом плазменном спекании. Определено, что термодеструкция ГАП происходит выше 1000 °C и приводит к образованию ОФК, а также вторичных фаз CaAl₂O₄ и CaZrO₃ при ≥ 1100 °C в условиях ИПС. Показано, что направленное формирование бимодальной мезо- и макропористой структуры биокерамики достигается с использованием дисперсного углерода в качестве порообразователя и зависит от его количества и температуры спекания. На моделях *in vivo* впервые доказана биосовместимость разработанных биокерамических имплантатов и установлен механизм их остеоинтеграции после трепанации черепа подопытного животного, где процесс регенерации костного дефекта сопровождается оксификацией новообразованной хрящевой ткани и перестройкой костного матрикса.

СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи в рецензируемых научных изданиях, индексируемых в базах данных

Scopus/Web of Science

1. Papynov, E.K. Preparation of pollucite ceramic matrices as ^{137}Cs ionizing radiation source by spark plasma sintering technology / E. K. Papynov, O. O. Shichalin, I. Yu. Buravlev, A.A. Belov, A. N. Fedorets, A. I. Ivanets, I. G. Tananaev // *Ceramics International*. – 2024. – Vol. 50. – P. 2759-2771.
2. Papynov, E.K. Sustainable synthesis of composite ceramics using *in situ* synchrotron X-ray diffraction for effective immobilization of Sr-90 and its fission products / E. K. Papynov, A. A. Belov, O. O. Shichalin, A. P. Zavjalov, I. Yu. Buravlev, A. N. Drankov, S. A. Azon, A. N. Fedorets, A. A. Buravleva, S. B. Yarusova, V. Yu. Mayorov, N. B. Kondrikov, I. G. Tananaev, V. I. Sergienko // *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. – 2024. – DOI: 10.1007/s10967-024-09954-0.
3. Papynov, E.K. Production of X-ray Absorbing Ceramics and Products Based on Them for Radiotherapy of the Periorbital Eye Region / E. K. Papynov, O. O. Shichalin, V. I. Apansevich, N. O. Nikiforova, A. A. Belov, I. Yu. Buravlev, S. A. Azon, A. A. Buravleva, E. A. Gnilyak, I. V. Pankratov, K. V. Stegnyy // *Ceramics International*. – 2024. – Vol. 50. – P. 41581–41589.
4. Shichalin, O.O. Immobilization of ^{137}Cs in NaY type zeolite matrices using various heat treatment methods / O. O. Shichalin, E. K. Papynov, A. A. Belov, N. P. Ivanov, I. Yu. Buravlev, A. O. Lembikov, M. I. Dvornik, P. G. Chigrin, N. M. Vlasova, Yu. A. Mirovoy, N. D. Kulagin, E. S. Mirovay, A. V. Syuy, T. A. Borisenko, A. V. Ukhina, V. O. Kaptakov, A. P. Zavjalov, Yun Shi, A. I. Ivanets // *Solid State Sciences*. – 2024. – Vol. 154. – Art. numb. 107619.
5. Shichalin, O.O. Study of adsorption and immobilization of Cs^+ , Sr^{2+} , Co^{2+} , Pb^{2+} , La^{3+} ions on Na-Faujasite zeolite transformed in solid state matrices / O. O. Shichalin, E. K. Papynov, N. P. Ivanov, M. I. Balanov, A. N. Dran'kov, A. L. Shkuratov, N. V. Zarubina, A. N. Fedorets, V. Yu. Mayorov, A. O. Lembikov, Yun Shi, I. G. Tananaev, A. I. Ivanets // *Separation and Purification Technology*. – 2024. – Vol. 332. – Art. numb. 125662.
6. Papynov, E.K. Spark plasma sintering for cesium containing magnetic zeolite spent sorbent solidification / E. K. Papynov, O. O. Shichalin, A. A. Belov, V. S. Pechnikov, A. V. Ognev, A. L. Shkuratov, I. Yu. Buravlev, M. I. Dvornik, P. G. Chigrin, N. M. Vlasova, A. N. Fedorets, S. A. Azon, O. V. Kapustina, A. O. Lembikov, V. A. Nepomnyushchaya, Z. E. Kornakova, E. A. Gridasova, I. G. Tananaev, Yun Shi, A. I. Ivanets // *Materials Chemistry and Physics*. – 2023. – Art. numb. 127648.

7. Papynov, E.K. Perovskite/Pyrochlore Composite Mineral-Like Ceramic Fabrication for $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ Immobilization Using SPS-RS Technique / E. K. Papynov, O. O. Shichalin, A. A. Belov, I. Yu. Buravlev, A. P. Zavjalov, S. A. Azon, A. N. Fedorets, Z. E. Kornakova, A. O. Lembikov, E. A. Gridasova, A. I. Ivanets, I. G. Tananaev // *Coatings*. – 2023. – Vol. 13. – Art. numb. 2027.
8. Papynov, E.K. Al_2O_3 -Phosphate Bioceramic Fabrication via Spark Plasma Sintering-Reactive Synthesis: In Vivo and Microbiological Investigation / E. K. Papynov, O. O. Shichalin, V. I. Apanasevich, N. G. Plekhova, A. A. Belov, I. Yu. Buravlev, A. S. Portnyagin, V. Yu. Mayorov, Yu. E. Skurikhina, A. N. Fedorets, A. A. Buravleva, E. A. Gridasova, Yun Shi // *Journal of Composites Science*. – 2023. – Vol. 7 – Art. numb. 409.
9. Belov, A.A. Hybrid Sol–Gel and Spark Plasma Sintering to Produce Perovskite-like SrTiO_3 Ceramics for Radioactive Waste Isolation / A. A. Belov, O. O. Shichalin, E. K. Papynov, I. Yu. Buravlev, E. S. Kolodeznikov, O. V. Kapustina, S. A. Azon, N. B. Kondrikov, A. N. Fedorets, I. G. Tananaev // *Journal of Composites Science*. – 2023. – Vol. 7 – Art. numb. 421.
10. Papynov, E.K. Ionizing radiation source-open type fabrication using additive technology and spark plasma sintering / E. K. Papynov, O. O. Shichalin, A. A. Belov, I. Yu. Buravlev, A. S. Portnyagin, A. G. Kozlov, E. A. Gridasova, I. G. Tananaev, V. I. Sergienko // *Ceramics International*. – 2023. – Vol. 49 – P. 3083–3087.
11. Evdokimov, I.O. Influence of a highly porous ceramic implant based on zirconium oxide (ZrO_2) on bone tissue regeneration / I. O. Evdokimov, E. K. Papynov, O. O. Shichalin, I. S. Afonin, V. I. Apanasevich, V. E. Tolmachev, Yu. A. Krasnikov, Yu. I. Gainullina, G. V. Reva, I. V. Reva, V. V. Usov // *Archive euromidica*. – 2023. – Vol. 13. – № 1. – P.1–6.
12. Papynov, E.K. Rabbit's cranial defect regeneration using a fine-grained ZrO_2 - (15 mas.%)HAp ceramic implant fabricated by SPS-RS technique / E. K. Papynov, V. I. Apanasevich, N. G. Plekhova, S. V. Zinoviev, E. A. Kotciurbii, O. O. Shichalin, E. B. Modin, O. V. Korshunova, I. S. Afonin, I. O. Evdokimov, A. A. Bardin, I. Yu. Buravlev, A. S. Portnyagin // *Ceramics International*. – 2022. – Vol. 48. – P. 13817–13825.
13. Shichalin, O.O. Hydrothermal synthesis and spark plasma sintering of NaY zeolite as solid-state matrices for cesium-137 immobilization / O. O. Shichalin, E. K. Papynov, V. A. Nepomnyushchaya, A. I. Ivanets, A. A. Belov, A. N. Dran'kov, S. B. Yarusova, I. Yu. Buravlev, A. E. Tarabanova, A. N. Fedorets, S. A. Azon, Z. E. Kornakova, S. Yu. Budnitskiy, I. G. Tananaev, Yun Shi, Yifei Xiong, Haibo Wang // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2022. – Vol. 42. – P. 3004–3014.
14. Dran'kov, A.N. Hydrothermal synthesis, structure and sorption performance to cesium and strontium ions of nanostructured magnetic zeolite composites / A. N. Dran'kov, O. O.

Shichalin, E. K. Papynov, A. N. Nomerovskii, V. Yu. Mayorov, V. S. Pechnikov, A. I. Ivanets, I. Yu. Buravlev, S. B. Yarusova, A. P. Zavjalov, A. V. Ognev, V. A. Balybina, A. O. Lembikov, I. G. Tananaev, N. P. Shapkin // Nuclear Engineering and Technology. – 2022. – Vol. 54. – P. 1991–2003.

15. Shichalin, O.O. Reaction synthesis of SrTiO₃ mineral-like ceramics for strontium-90 immobilization via additional in-situ synchrotron studies / O. O. Shichalin, A. A. Belov, A. P. Zavyalov, E. K. Papynov, S. A. Azon, A. N. Fedorets, I. Yu. Buravlev, M. I. Balanov, I. G. Tananaev, Yun Shi, Q. Zhang, M. Niu, W. Liu, A. S. Portnyagin // Ceramics International. – 2022. – Vol. 48. – P. 19597–19605.

16. Papynov, E.K. ZrO₂-phosphates porous ceramic obtained via SPS-RS “in situ” technique: Bacteria test assessment / E. K. Papynov, O. O. Shichalin, Yu. E. Skurikhina, V. B. Turkutyukov, M. A. Medkov, D. N. Grishchenko, A. S. Portnyagin, E. B. Merkulov, V. I. Apanasevich, B. I. Geltser, I. O. Evdokimov, I. S. Afonin, A. M. Zaharenko, I. G. Tananaev, I. G. Agafonova // Ceramics International. – 2019. – Vol. 45. – P. 13838–13846.

Статьи в российских изданиях, входящих в перечень ВАК

17. Папынов, Е.К. Получение металл-керамических композитов с неразъемным соединением с применением искрового плазменного спекания / Е. К. Папынов, С. В. Чуклинов, О. О. Шичалин, В. И. Сергиенко, Е. Ю. Марчуков, А. Н. Мухин, А. А. Белов, С. Г. Чистяков // Журнал неорганической химии. – 2025. – Т. 70. – № 3. – С. 455–467.

18. Папынов, Е.К. Формирование неразъемного соединения карбидокремниевой керамики и жаропрочного сплава с применением искрового плазменного спекания / Е. К. Папынов, С. В. Чуклинов, О. О. Шичалин, В. И. Сергиенко, Е. Ю. Марчуков, А. Н. Мухин, А. А. Белов // Авиационные двигатели. – 2024. – №3(24). – С. 3–14.

19. Папынов, Е. К. Получение высокотемпературной армированной SiC/SiCw-керамики по технологии искрового плазменного спекания для задач авиадвигателестроения / Е. К. Папынов, О. О. Шичалин, С. В. Чуклинов, В. И. Сергиенко, Е. Ю. Марчуков, А. А. Белов, И. Ю. Буравлев // Авиационные двигатели. – 2024. – №1(22). – С. 11–26.

20. Чуклинов, С. В. Получение функционально-градиентных материалов на основе карбида кремния и высоколегированной стали по технологии искрового плазменного спекания / С. В. Чуклинов, В. И. Сергиенко, Е. К. Папынов, О. О. Шичалин, А. А. Белов, Е. Ю. Марчуков, А. Н. Мухин // Журнал неорганической химии. – 2023. – Т. 68. – № 1. – С. 115–132.

Патенты на изобретения и полезные модели

1. Патент №2831498 Российская Федерация. C04B 35/19 (2024.08); C04B 35/624 (2024.08); G21F 9/162 (2024.08). Способ иммобилизации радионуклидов цезия в керамике // Е. К. Папынов, О. О. Шичалин, И. Ю. Буравлев, А. А. Белов, И. Г. Тананаев, заявитель и патентообладатель ФГАОУ ВО «Дальневосточный федеральный университет» (ДВФУ); №2023134237; заявл. 21.12.2023, опубл. 09.12.2024, Бюл. 34, 19 с.
2. Патент №2835004 Российская Федерация. C04B 35/117 (2024.08); C04B 35/447 (2024.08); C04B 35/645 (2024.08); A61L 27/12 (2024.08); A61L 27/427 (2024.08). Способ изготовления биокерамики с использованием соединений кальция / Е. К. Папынов, О. О. Шичалин, И. Ю. Буравлев, В. И. Апанасевич, И. С. Афонин, заявитель и патентообладатель ФГАОУ ВО «Дальневосточный федеральный университет» (ДВФУ); №2023110524; заявл. 25.04.2023, опубл. 20.02.2025, Бюл. 5, 25 с.
3. Патент №2826702 Российская Федерация. C04B 35/117 (2024.08); C04B 35/447 (2024.08); A61L 27/12 (2024.08); A61L 27/105 (2024.08); A61L 27/42 (2024.08); A61L 27/58 (2024.08). Способ изготовления биокерамики с использованием соединений кальция / Е. К. Папынов, О. О. Шичалин, И. Ю. Буравлев, В. И. Апанасевич, И. С. Афонин, заявитель и патентообладатель ФГАОУ ВО «Дальневосточный федеральный университет» (ДВФУ); №2023110525; заявл. 25.04.2023, опубл. 16.09.2024, Бюл. 26, 25 с.
4. Патент №2825254 Российская Федерация. B01J 20/30 (2006.01), B01J (2006.01). Способ получения алюмосиликатного сорбента / Е. К. Папынов, О. О. Шичалин, А. Н. Драньков, В. А. Непомнющая, А. А. Белов, А. С. Азон; заявитель и патентообладатель ФГАОУ ВО «Дальневосточный федеральный университет» (ДВФУ); №2022123018; заявл. 29.08.2022, опубл. 22.08.2024, Бюл. № 24, 13 с.
5. Патент №2826365 Российская Федерация. B01J 20/30 (2024.01), B01J 20/04 (2024.01), B01J 20/28 (2024.01). Способ получения магнитного композитного сорбента / Е. К. Папынов, О. О. Шичалин, А. Н. Драньков, В. А. Непомнющая, А. А. Белов, Н. П. Иванов; заявитель и патентообладатель ФГАОУ ВО «Дальневосточный федеральный университет» (ДВФУ); №2022123019; заявл. 29.08.2022, опубл. 29.02.2024, Бюл. № 25, 27 с.
6. Патент №2682634 Российская Федерация. B01D 71/02 (2019.02); B01D 67/00 (2019.02). Способ получения формованной керамической мембраны / Н. П. Шапкин, Е. К. Папынов, И. Г. Хальченко, А. Л. Шкуратов, О. О. Шичалин; заявитель и патентообладатель ФГАОУ ВО «Дальневосточный федеральный университет» (ДВФУ); №2018129661; заявл. 15.08.2018, опубл. 19.03.2019, Бюл. №8, 8 с.
7. Патент №2682512 Российская Федерация. B22F 3/08 (2018.08), B22F 2003/033 (2018.08). Устройство для получения изделий из композиционных порошков искровым

плазменным спеканием / Е. К. Папынов, А. Н. Драньков, О. О. Шичалин, В. Ю. Майоров; заявитель и патентообладатель ФГАОУ ВО «Дальневосточный федеральный университет» (ДВФУ); №2018123838; заявл. 02.07.2018, опубл. 19.03.2019, Бюл. № 8, 9 с.

8. Патент №185572 Российская Федерация. В22F 2003/031 (2018.08), В22F 3/14 (2018.08), В22F 3/087 (2018.08). Устройство для получения изделий типа полых цилиндрических обечаек из композиционных порошков искровым плазменным спеканием / Е. К. Папынов, А. Н. Драньков, О. О. Шичалин, И. Ю. Буравлев; заявитель и патентообладатель ФГАОУ ВО «Дальневосточный федеральный университет» (ДВФУ); №2018130643; заявлено 24.08.2018, опубл. 11.12.2018, Бюл. № 35, 6 с.

Главы в монографиях

1. Папынов Е. К. Дальневосточная секция Научного совета РАН по керамическим материалам: итоги пятилетней работы / Е. К. Папынов [и др.] // Керамика и композиты: направленный синтез, функциональные свойства, практическое применение: монография / под ред. Е. К. Папынова. – Владивосток : Изд-во ВВГУ, 2024. – С. 309–318.

2. Папынов Е. К. Магнитный сорбент на основе цеолита структуры нозеана для очистки водных сред от радионуклидов цезия и стронция / Е. К. Папынов [и др.] // Экологические исследования на Дальнем Востоке России: история и современность: монография / под ред. Ю. В. Цыганкова [и др.]. – Владивосток : Изд-во ВВГУ, 2023. – С. 254–273.

3. Папынов Е. К. Минералоподобная керамика структуры перовскита для иммобилизации высокоэнергетического радионуклида стронция-90 и прототип радиоизотопной продукции на его основе / Е. К. Папынов [и др.] // Функциональные керамические и композитные материалы практического назначения: синтез, свойства, применение: монография / под ред. В. И. Сергиенко, Е. К. Папынова, С. Б. Ярусовой. – Владивосток : Изд-во ВВГУ, 2022. – С. 70–91.

Статьи в прочих изданиях

1. Папынов, Е. К. Передовые возможности электрофизического спекания функциональных керамик и изделий / Е. К. Папынов, О. О. Шичалин, И. Ю. Буравлев, А. А. Белов, И. Г. Тананаев, В. И. Сергиенко // XXII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии, 7-12 октября 2024 г., Федеральная территория «Сириус», Россия : сборник тезисов докладов : в 7 т. – Т. 5. – С. 341.

2. Сергиенко, В. И. Современное состояние и перспективы развития исследований в области керамических и стеклоподобных материалов на Дальнем Востоке / В. И. Сергиенко, Е. К. Папынов, С. Б. Ярусова // XXII Менделеевский съезд по общей и

прикладной химии, 7-12 октября 2024 г., Федеральная территория «Сириус», Россия : сборник тезисов докладов : в 7 т. – Т. 5. – С. 334.

3. Шичалин, О. О. Сравнение различных методов термической консолидации цеолита NaY-faujasite для иммобилизации ^{137}Cs в стабильных керамических матрицах / О. О. Шичалин, Н. П. Иванов, А. О. Лембиков, Е. К. Папынов // XIV Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии, 9-12 апреля 2024 г., Москва, Россия : тезисы докладов конференции. – С. 74.

4. Белов, А. А. Синтез перовскитоподобной SrTiO_3 керамики для иммобилизации радиоактивного стронция и его дочерних радионуклидов по технологии реакционного искрового плазменного спекания / А. А. Белов, О. О. Шичалин, И. Ю. Буравлев, С. А. Азон, Е. К. Папынов // VIII Международный симпозиум «Химия и химическое образование» и Молодежная школа по радиоэкологии, 4-6 октября 2024 г., Владивосток, Россия : тезисы докладов. – С. 186–187.

5. Папынов, Е. К. Минералоподобные керамические материалы для технологий иммобилизации радионуклидов и радиоизотопной продукции (развитие научного направления члена-корреспондента РАН В. А. Авраменко) / Е. К. Папынов, О. О. Шичалин, А. А. Белов, И. Г. Тананаев, В. И. Сергиенко, В. А. Авраменко // Всероссийский симпозиум с международным участием, посвященный памяти чл.-корр. РАН В.А. Авраменко, 17-21 октября 2022 г., Москва : сборник докладов. – С. 239–240.

6. Сергиенко, В. И. Высокоскоростной реакционный синтез минералоподобных керамических и стеклокерамических материалов на основе $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ для иммобилизации радионуклидов и производства радиоизотопной продукции / В. И. Сергиенко, Е. К. Папынов, О. О. Шичалин, А. А. Белов // Международный год стекла в России, 17 марта 2022 г., Санкт-Петербург, Россия : материалы научной конференции. – С. 27–38.

7. Папынов, Е. К. Перспективы электрофизических методов спекания функциональных керамик для прикладной радиохимии / Е. К. Папынов, О. О. Шичалин, А. А. Белов, И. Г. Тананаев, В. И. Сергиенко // Радиохимия-2022, 26–30 сентября 2022 г., Санкт-Петербург, Россия : сборник докладов. – С. 435.

8. Шичалин, О. О. Сверхбыстрое спекание керамики $\text{Sr}_{1-1.5x}\text{Y}_x\text{TiO}_3$ методом реакционного искрового плазменного спекания / О. О. Шичалин, А. А. Белов, А. Н. Федорец, И. Ю. Буравлев, Е. К. Папынов // XXV Всероссийская конференция молодых учёных-химиков (с международным участием), 19–21 апреля 2022 г., Нижний Новгород, Россия : сборник докладов. – С. 294.

9. Папынов, Е. К. О создании и деятельности дальневосточной секции научного совета РАН по керамическим материалам / Е. К. Папынов, С. Б. Ярусова, И. Ю. Буравлев,

О. О. Шичалин // Новые материалы и технологии в условиях Арктики, 27–29 ноября 2023 г., Якутск, Россия : сборник докладов. – С. 215–217.

10. Белов, А. А. Сверхбыстрое получение *in situ* керамики SrTiO_3 методом реакционного искрового плазменного спекания / А. А. Белов, О. О. Шичалин, А. Н. Федорец, И. Ю. Буравлев, Е. К. Папынов // XXIII Международная научно-практическая конференция студентов и молодых ученых имени выдающихся химиков Л.П. Кулёва и Н.М. Кижнера, 16-19 мая 2022 г., Томск, Россия : сборник докладов : в 2 ч. – Ч. 1. – С. 33–34.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Tokita, M. Trends in advanced SPS spark plasma sintering systems and technology / M. Tokita // *Journal of the Society of Powder Technology*. – 1993. – Vol. 30, № 11. – P. 790–804.
2. Munir, Z. A. Electric current activation of sintering: A review of the pulsed electric current sintering process / Z. A. Munir, D. V. Quach, M. Ohyanagi // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2011. – Vol. 94, № 1. – P. 1–19.
3. Fundamental investigations on the spark plasma sintering/synthesis process. I. Effect of dc pulsing on reactivity / U. Anselmi-Tamburini, J. E. Garay, J. R. Groza [et al.] // *Materials Science and Engineering A*. – 2005. – Vol. 394. – P. 132–138.
4. Anselmi-Tamburini, U. Fundamental investigations on the spark plasma sintering/synthesis process. II. Modeling of current and temperature distributions / U. Anselmi-Tamburini, J. E. Garay, Z. A. Munir // *Materials Science and Engineering A*. – 2005. – Vol. 407. – P. 139–148.
5. Anselmi-Tamburini, U. Fundamental investigations on the spark plasma sintering/synthesis process. III. Current effect on reactivity / U. Anselmi-Tamburini, J. E. Garay, Z. A. Munir // *Materials Science and Engineering A*. – 2005. – Vol. 407. – P. 24–30.
6. Field-assisted sintering technology/spark plasma sintering: Mechanisms, materials, and technology developments / O. Guillon, J. Gonzalez-Julian, B. Dargatz [et al.] // *Advanced Engineering Materials*. – 2014. – Vol. 16, № 7. – P. 830–849.
7. Consolidation/synthesis of materials by electric current activated/assisted sintering / R. Orru, R. Licheri, A. M. Locci [et al.] // *Materials Science and Engineering R*. – 2009. – Vol. 63 – № 4–6. – P. 127–287.
8. Theoretical and experimental investigations of local overheating at particle contacts in spark plasma sintering / C. Collard, Z. Trzaska, L. Durand [et al.] // *Powder Technology*. – 2017. – Vol. 321. – P. 458–470.
9. Михайлович, А. Ю. Физический механизм искрового плазменного спекания керамики / А. Ю. Михайлович, А. С. Анатольевич // *Бутлеровские сообщения*. – 2012. – Т. 31, № 9. – С. 130–137.
10. Анненков, Ю. М. Физическая модель искрового плазменного спекания керамики / Ю. М. Анненков, С. А. Акарачкин, А. С. Ивашутенко // *Бутлеровские сообщения*. – 2012. – Т. 31 – № 9 – С. 130–137.
11. Temperature and current density distributions at spark plasma sintering of inhomogeneous samples / L. P. Bulat, A. V. Novotel'nova, D. A. Pshenai-Severin [et al.] // *Technical Physics* – 2016. – Vol. 61 – № 1. – P. 68–75.
12. Bulat L. P. Simulation of Thermal Fields in SPS Fabrication of Segmented Thermoelectric Legs / L. P. Bulat, A. V. Novotel'nova, A. Asach // *Journal of Electronic Materials*. – 2016. – Vol. 45, № 6. – P. 2891–2894.
13. Федосова, Н. А. Численное моделирование процесса искрового плазменного спекания керамического композита / Н. А. Федосова, А. Э. Варданян, Э. М. Кольцова // *Успехи в химии и химической технологии*. – 2015. – № 4. – С. 33–35.
14. Smaller crystallites in sintered materials? A discussion of the possible mechanisms of crystallite size refinement during pulsed electric current-assisted sintering / D. V. Dudina, A. G. Anisimov, V. I. Mali [et al.] // *Materials Letters*. – 2015. – Vol. 144. – P. 168–172.
15. Olevsky, E. A. Field-Assisted Sintering / E. A. Olevsky, D. V. Dudina. – Cham: Springer International Publishing, 2018. – 425p.
16. Direct observation of processes at particle-to-particle contacts during electric pulse consolidation of a titanium powder / A. S. Rogachev, S. G. Vadchenko, V. A. Kudryashov [et al.] // *Doklady Physical Chemistry*. – 2019. – Vol. 488, № 2. – P. 151–153.
17. Towards in-situ electron microscopy studies of flash sintering / D. Schwarzbach, J. Gonzalez-Julian, O. Guillon [et al.] // *Ceramics*. – 2019. – Vol. 2, № 3. – P. 472–487.
18. Chaim, R. Electric field effects during spark plasma sintering of ceramic nanoparticles

- / R. Chaim // *Journal of Materials Science*. – 2013. – Vol. 48. – P. 502–510.
19. Godec, Y. Le Recent developments of high-pressure spark plasma sintering: An overview of current applications, challenges and future directions / Y. Le. Godec, S. Le. Floch // *Materials*. – 2023. – Vol. 16. – № 3.
 20. In-situ 3D X-ray investigation of ceramic powder sintering at the particle length-scale / A. M. Venkatesh, D. Bouvard, P. Lhuissier [et al.] // *Ceramics International*. – 2024. – Vol. 50, № 3. – P. 4715–4728.
 21. Fundamental aspects of spark plasma sintering: II. Finite element analysis of scalability / E. A. Olevsky, C. Garcia-Cardona, W. L. Bradbury [et al.] // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2012. – Vol. 95, № 8. – P. 2414–2422.
 22. Дудина, Д. В. Закономерности формирования фазового состава и структуры композиционных материалов и покрытий в условиях неравновесного компактирования и импульсных воздействий: дис. ...доктора технических наук: 05.16.09 / Дудина Дина Владимировна. – Новосибирск, 2017. – 305 с.
 23. Orlova, A. I. Ceramic Mineral Waste-Forms for Nuclear Waste Immobilization / A. I. Orlova, M. I. Ojovan // *Materials*. – 2019. – Vol. 12, № 16. – P. 1–45.
 24. Orlova, A. I. Crystalline phosphates for HLW immobilization - composition, structure, properties and production of ceramics. Spark Plasma Sintering as a promising sintering technology / A. I. Orlova // *Journal of Nuclear Materials*. – 2022. – Vol. 559. – Art. numb. 153407.
 25. Sun, S. K. Reactive spark plasma synthesis of $\text{CaZrTi}_2\text{O}_7$ zirconolite ceramics for plutonium disposition / S. K. Sun, M. C. Stennett, C. L. Corkhill [et al.] // *Journal of Nuclear Materials*. – 2018. – Vol. 500 – P. 11–14.
 26. Synthesis and characterisation of $\text{Ca}_{1-x}\text{Ce}_x\text{ZrTi}_{2-2x}\text{Cr}_{2x}\text{O}_7$: analogue zirconolite wasteform for the immobilisation of stockpiled UK plutonium / L. R. Blackburn, S. Sun, S. M. Lawson [et al.] // *Journal of the European Ceramic Society* – 2020. – Vol. 40, № 15. – P. 5909–5919.
 27. Rapid synthesis of high densified single phase ceramic $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ by spark plasma sintering / L. Wang, X. Shu, X. Lu [et al.] // *Materials Letters*. – 2017. – Vol. 196. – P. 403–405.
 28. Reactive spark plasma sintering of Cs-exchanged chabazite: characterisation and durability assessment for Fukushima Daiichi NPP clean-up / L. C. Harnett, L. J. Gardner, S. K. Sun [et al.] // *Journal of Nuclear Science and Technology*. – 2019. – Vol. 56, № 9–10. – P. 891–901.
 29. Spark plasma sintering of iodine-bearing apatite / S. Le. Gallet, L. Campayo, E. Courtois [et al.] // *Journal of Nuclear Materials*. – 2010. – Vol. 400, № 3. – P. 251–256.
 30. Densification of additive-free polycrystalline β -SiC by spark-plasma sintering / Lara A., Ortiz A.L., Muñoz A. [et al.] // *Ceramics International* – 2012. – Vol. 38 – № 1 – P. 45–53.
 31. Zhang, W. Recent progress in B_4C -SiC composite ceramics: processing, microstructure, and mechanical properties / W. Zhang // *Materials Advances*. – 2023. – Vol. 4, № 15. – P. 3140–3191.
 32. Effects of different sintering methods on the properties of SiC-TiC, SiC-TiB₂ composites / M. Khodaei, O. Yaghobizadeh, H. R. Baharvandi [et al.] // *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. – 2018. – Vol. 70. – P. 19–31.
 33. Spark plasma sintering of TiC-SiCw ceramics / M. Shahedi Asl, Z. Ahmadi, A. Sabahi Namini [et al.] // *Ceramics International*. – 2019. – Vol. 45, № 16. – P. 19808–19821.
 34. Preparation of porous SiC-ceramics by sol-gel and spark plasma sintering / E. P. Simonenko, N. P., Simonenko, E. K. Papynov [et al.] // *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. – 2017. – Vol. 82, № 3. – P. 748–759.
 35. Production of HfB_2 -SiC (10–65 vol.% SiC) Ultra-High-Temperature Ceramics by Hot Pressing of HfB_2 -(SiO_2 -C) Composite Powder Synthesized by the Sol-Gel Method / E. P. Simonenko, N. P. Simonenko, E. K. Papynov [et al.] // *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. – 2018. – Vol. 63, № 1. – P. 1–15.
 36. Behavior of HfB_2 -SiC (10, 15, and 20 vol.%) ceramic materials in high-enthalpy air

flows / E. P. Simonenko, A. N. Gordeev, N. P. Simonenko [et al.] // Russian Journal of Inorganic Chemistry. – 2016. – Vol. 61, № 10. – P. 1203–1218.

37. Метод гибридного искрового плазменного спекания: принцип, возможности, перспективы применения / О. Ю. Сорокин, С. С. Солнцев, С. А. Евдокимов [и др.] // Авиационные материалы и технологии – 2014. – № S6 – С. 11–16.

38. Житнюк, С. В. Керамика на основе карбида кремния, полученная спеканием гранулированного порошка / С. В. Житнюк, О. Ю. Сорокин, П. Л. Журавлева // Труды ВИАМ – 2020. – № 2 – С. 50–59.

39. Production of ultrahigh temperature composite materials $\text{HfB}_2\text{-SiC}$ and the study of their behavior under the action of a dissociated air flow / N. P. Simonenko, A. N. Gordeev, A. F. Kolesnikov [et al.] // Russian Journal of Inorganic Chemistry. – 2013. – Vol. 58, № 11. – P. 1269–1276.

40. Effect of nanocrystalline SiC addition on reactive SPS and oxidation resistance of Ta_4HfC_5 ceramics / E. P. Simonenko, N. P. Simonenko, E. K. Papynov [et al.] // Ceramics International. – 2023. – Vol. 49, № 6. – P. 9691–9701.

41. Effect of Supersonic Nitrogen Flow on Ceramic Material $\text{Ta}_4\text{HfC}_5\text{-SiC}$ / E. P. Simonenko, N. P. Simonenko, A. F. Kolesnikov [et al.] // Russian Journal of Inorganic Chemistry. – 2023. – Vol. 68, № 4. – P. 479–486.

42. Microstructure, mechanical properties, and in vitro biocompatibility of spark plasma sintered hydroxyapatite-aluminum oxide-carbon nanotube composite / S. Kalmodia, S. Goenka, T. Laha [et al.] // Materials Science and Engineering C. – 2010. – Vol. 30, № 8. – P. 1162–1169.

43. Kumar R. Spark plasma sintering and in vitro study of ultra-fine HA and $\text{ZrO}_2\text{-HA}$ powders / R. Kumar, P. Cheang, K. A. Khor // Journal of Materials Processing Technology – 2003. – Vol. 140, № 1- 3 SPEC. – P. 420–425.

44. Dense hydroxyapatite-zirconia ceramic composites with high strength for biological applications / Z. J. Shen, E. Adolfsson, M. Nygren [et al.] // Advanced Materials. – 2001. – Vol. 13, № 3 – P. 214–216.

45. Li, W. Rapid sintering of nanocrystalline $\text{ZrO}_2(3\text{Y})$ by spark plasma sintering / W. Li, L. Gao // Journal of the European Ceramic Society. – 2000. – Vol. 20, № 14–15. – P. 2441–2445.

46. Microstructural and mechanical investigation of hydroxyapatite-zirconia nanocomposites prepared by spark plasma sintering / G. Gergely, F.C. Sahin, G. Göller [et al.] // Journal of the European Ceramic Society. – 2013. – Vol. 33, № 12. – P. 2313–2319.

47. A review of multi-physical fields induced phenomena and effects in spark plasma sintering: Fundamentals and applications / Z. Y. Hu, Z. H. Zhang, X. W. Cheng, [et al.] // Materials and Design. – 2020. – Vol. 191. – Art. numb. 108662.

48. Tokita, M. Spark plasma sintering (SPS) method, systems, and applications / M. Tokita // Handbook of Advanced Ceramics / edit. S. Somiya. – Elsevier Inc., 2013. – P. 1149–1178.

49. Development of master sintering curve for field-assisted sintering of $\text{HfB}_2\text{-20SiC}$ / R. K. Enneti, M. G. Bothara, S. Park [et al.] // Ceramics International. – 2012. – Vol. 38, № 5. – P. 4369–4372.

50. Sintering behavior of nanocrystalline silicon carbide using a plasma pressure compaction system: master sintering curve analysis / M. G. Bothara, S. V. Atre, S.-J. Park [et al.] // Metallurgical and Materials Transactions A. – 2010. – Vol. 41, № 12. – P. 3252–3261.

51. Su, H. Master sintering curve: A practical approach to sintering / H. Su, D. L. Johnson // Journal of the American Ceramic Society. – 1996. – Vol. 79, № 12. – P. 3211–3217.

52. On Joule heating during spark plasma sintering of metal powders / N. Chawake, L. D. Pinto, A. K. Srivastav [et al.] // Scripta Materialia. – 2014. – Vol. 93. – P. 52–55.

53. Effects of local Joule heating during the field assisted sintering of ionic ceramics / T. B. Holland, U. Anselmi-Tamburini, D. V. Quach [et al.] // Journal of the European Ceramic Society. – 2012. – Vol. 32, № 14. – P. 3667–3674.

54. Effect of electric current on densification behavior of conductive ceramic powders consolidated by spark plasma sintering / G. Lee, E. A. Olevsky, C. Manière [et al.] // Acta

Materialia. – 2018. – Vol. 144. – P. 524–533.

55. Болдин, М. С. Физические основы технологии электроимпульсного плазменного спекания / М. С. Болдин. – Нижний Новгород: Нижегородский госуниверситет, 2012. – 59 с.

56. Olevsky, E.A. Consolidation enhancement in spark-plasma sintering: Impact of high heating rates / E. A. Olevsky, S. Kandukuri, L. Froyen // *Journal of Applied Physics*. – 2007. – Vol. 102. – P. 114913.

57. Sintering: mechanisms of convention nanodensification and field assisted processes / edit. R. H. R. Castro, K. van Benthem. – Berlin, Heidelberg: Springer, 2013. – 240 p.

58. Munir, Z. A. The effect of electric field and pressure on the synthesis and consolidation of materials: A review of the spark plasma sintering method / Z. A. Munir, U. Anselmi-Tamburini, M. Ohyanagi // *Journal of Materials Science*. – 2006. – Vol. 41, № 3. – P. 763–777.

59. Fundamental investigations on the spark plasma sintering/synthesis process: I. Effect of dc pulsing on reactivity / W. Chen, U. Anselmi-Tamburini, J. E. Garay [et al.] // *Materials Science and Engineering A*. – 2005. – Vol. 394, № 1–2. – P. 132–138.

60. Chaim, R. Densification maps for spark plasma sintering of nanocrystalline MgO ceramics / R. Chaim, M. Margulis // *Materials Science and Engineering A*. – 2005. – Vol. 407, № 1–2. – P. 180–187.

61. Olevsky, E. Constitutive modeling of spark-plasma sintering of conductive materials / E. Olevsky, L. Froyen // *Scripta Materialia*. – 2006. – Vol. 55, № 12. – P. 1175–1178.

62. Experimental Investigation of Electric Contact Resistance in Spark Plasma Sintering Tooling Setup / X. Wei, D. Giuntini, A. L. Maximenko [et al.] // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2015. – Vol. 98, № 11. – P. 3553–3560.

63. Fundamental aspects of spark plasma sintering: I. Experimental analysis of scalability / E. A. Olevsky, W. L. Bradbury, C. D. Haines [et al.] // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2012. – Vol. 95, № 8. – P. 2406–2413.

64. Tan C.M. Electromigration in ULSI interconnects / C.M. Tan, A. Roy // *Materials Science and Engineering R: Reports*. – 2007. – Vol. 58, № 1–2. – P. 1–75.

65. Conrad, H. Electroplasticity in metals and ceramics / H. Conrad // *Materials Science and Engineering: A*. – 2000. – Vol. 287, № 2. – P. 276–287.

66. The effect of Peltier heat during current activated densification / A. Becker, S. Angst, A. Schmitz [et al.] // *Applied Physics Letters*. – 2012. – Vol. 101, № 1. – P. 1–5.

67. Rybakov, K. I. The microwave ponderomotive effect on ceramic sintering / K. I. Rybakov, E. A. Olevsky, V. E. Semenov // *Scripta Materialia*. – 2012. – Vol. 66, № 12. – P. 1049–1052.

68. Byeon, S. C. Electric field assisted bonding of ceramics / S. C. Byeon, K. S. Hong // *Materials Science and Engineering: A*. – 2000. – Vol. 287, № 2. – P. 159–170.

69. Local field strengths during early stage field assisted sintering (FAST) of dielectric materials / T. B. Holland, U. Anselmi-Tamburini, D. V. Quach [et al.] // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2012. – Vol. 32, № 14. – P. 3659–3666.

70. Experimental evidence of the interference between ionic and electronic flows in an oxide with prevailing electronic conduction / H. I. Yoo, J. H. Lee, M. Martin [et al.] // *Solid State Ionics*. – 1994. – Vol. 67, № 3–4 – P. 317–322.

71. Zhang, J. Field activated sintering techniques a comparison and contrast / J. Zhang, A. Zavaliangos, J. R. Groza // *P/M science & technology briefs*. – 2003. – Vol. 5, № 3. – P. 5–8.

72. Development of electric resistance sintering process for the fabrication of hard metals: Processing, microstructure and mechanical properties / M.A. Lagos, I. Agote, T. Schubert [et al.] // *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. – 2017. – Vol. 66. – P. 88–94.

73. A One-Dimensional Model of the Electrical Resistance Sintering Process / J. M. Montes, F. G. Cuevas, J. Cintas [et al.] // *Metallurgical and Materials Transactions A*. – 2015. – Vol. 46, № 2. – P. 963–980.

74. Consolidation by electrical resistance sintering of Ti powder / J. M. Montes, J. A.

- Rodríguez, F. G. Cuevas [et al.] // *Journal of Materials Science*. – 2011. – Vol. 46, № 15. – P. 5197–5207.
75. Effect of direct current patterns on densification and mechanical properties of binderless tungsten carbides fabricated by the spark plasma sintering system / W. Tang, L. Zhang, J. Zhu [et al.] // *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. – 2017. – Vol. 64. – P. 90–97.
76. Densification, mechanical and tribological properties of ZrB₂ by SPS: Effect of pulsed current / S. Chakraborty, A. R. Mallick, D. Debnath [et al.] // *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. – 2015. – Vol. 48. – P. 150–156.
77. Electric current activated sintering (ECAS) of undoped and titanium-doped BiFeO₃ bulk ceramics with homogeneous microstructure / M. S. Bernardo, T. Jardiel, A. C. Caballero [et al.] // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2019. – Vol. 39, № 6. – P. 2042–2049.
78. Mechanical properties of environmental-electro-discharge-sintered porous Ti implants / Y. B. An, N. H. Oh, Y. W. Chun [et al.] // *Materials Letters*. – 2005. – Vol. 59, № 17. – P. 2178–2182.
79. AC vs. DC electrophoretic deposition of hydroxyapatite on titanium / V. Ozhukil Kollath, Q. Chen, R. Closset [et al.] // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2013. – Vol. 33, № 13–14. – P. 2715–2721.
80. Effects of pulsed current waveforms on sample temperature and sintering behavior in PECS of alumina / K. Quoc Dang, M. Kawahara, S. Takei [et al.] // *Journal of the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy*. – 2009. – Vol. 56, № 12. – P. 780–787.
81. Frequency effect on pulse electric current sintering process of pure aluminum powder / G. Xie, O. Ohashi, K. Chiba [et al.] // *Materials Science and Engineering: A*. – 2003. – Vol. 359, № 1–2. – P. 384–390.
82. Pulse analysis and electric contact measurements in spark plasma sintering / C. Maniere, A. Pavia, L. Durand [et al.] // *Electric Power Systems Research*. – 2015. – Vol. 127. – P. 307–313.
83. Song, S.-X. Heating mechanism of spark plasma sintering / S.-X. Song, Z. Wang, G.-P. Shi // *Ceramics International*. – 2013. – Vol. 39, № 2. – P. 1393–1396.
84. Garay, J. E. Current-activated, pressure-assisted densification of materials / J. E. Garay // *Annual Review of Materials Research*. – 2010. – Vol. 40. – P. 445–468.
85. Song, X. Neck formation and self-adjusting mechanism of neck growth of conducting powders in spark plasma sintering / X. Song, X. Liu, J. Zhang // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2006. – Vol. 89, № 2. – P. 494–500.
86. Modelling of the temperature distribution during field assisted sintering / K. Vanmeensel, A. Laptev, J. Hennicke [et al.] // *Acta Materialia*. – 2005. – Vol. 53, № 16. – P. 4379–4388.
87. A Huge effect of weak dc electrical fields on grain growth in zirconia / S. Ghosh, A. H. Chokshi, P. Lee [et al.] // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2009. – Vol. 92, № 8. – P. 1856–1859.
88. Räthel, J. Temperature distribution for electrically conductive and non-conductive materials during Field Assisted Sintering (FAST) / J. Räthel, M. Herrmann, W. Beckert // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2009. – Vol. 29, № 8. – P. 1419–1425.
89. Guillon, O. A Perspective on Emerging and Future Sintering Technologies of Ceramic Materials / O. Guillon, W. Rheinheimer, M. Bram // *Advanced Engineering Materials*. – 2023. – Vol. 25, № 18. – Art. numb. 2201870.
90. Plasma in spark plasma sintering of ceramic particle compacts / R. Marder, C. Estournès, G. Chevallier [et al.] // *Scripta Materialia*. – 2014. – Vol. 82. – P. 57–60.
91. A discussion on the absence of plasma in spark plasma sintering / D.M. A. Hulbert, Anders, J. Andersson [et al.] // *Scripta Materialia*. – 2009. – Vol. 60, № 10. – P. 835–838.
92. Chaim, R. Densification mechanisms in spark plasma sintering of nanocrystalline ceramics / R. Chaim // *Materials Science and Engineering: A*. – 2007. – Vol. 443, № 1–2. – P. 25–

32.

93. Tokita, M. Development of large-size ceramic/metal bulk FGM fabricated by spark plasma sintering / M. Tokita // *Materials Science Forum*. – 1999. – Vol. 308–311. – P. 83–88.

94. Goetzel, C. G. Electrically activated pressure sintering (spark sintering) of titanium-aluminium-vanadium alloy powders / C. G. Goetzel, V. S. De. Marchi // *Modern Developments in Powder Metallurgy*. – 1971. – Vol. 4. – P. 127–150.

95. Frequency effect on pulse electric current sintering process of pure aluminum powder / G. Xie, O. Ohashi., K. Chiba [et al.] // *Materials Science and Engineering: A*. – 2003. – Vol. 359. – P. 384–390.

96. The sintering mechanism in spark plasma sintering – Proof of the occurrence of spark discharge / Z.-H. Zhang, Z.-F. Liu, J.-F. Lu [et al.] // *Scripta Materialia*. – 2014. – Vol. 81. – P. 56–59.

97. Microstructural characteristics of large-scale ultrafine-grained copper / Z. H. Zhang, F. C. Wang, L. Wang [et al.] // *Materials Characterization*. – 2008. – Vol. 59, № 3. – P. 329–333.

98. Microstructure characteristic, mechanical properties and sintering mechanism of nanocrystalline copper obtained by SPS process / Z. H. Zhang, F. C. Wang, S. K. Lee [et al.] // *Materials Science and Engineering: A*. – 2009. – Vol. 523, № 1–2. – P. 134–138.

99. Microstructures and mechanical properties of the in situ TiB–Ti metal–matrix composites synthesized by spark plasma sintering process / X. Shen, Z. Zhang, S. Wei [et al.] // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2011. – Vol. 509, № 29. – P. 7692–7696.

100. Spark and plasma in spark plasma sintering of rigid ceramic nanoparticles: A model system of YAG / R. Marder, C. Estournès, G. Chevallier [et al.] // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2015. – Vol. 35, № 1. – P. 211–218.

101. Trzaska Z. Spark plasma sintering mechanisms at the necks between TiAl powder particles / Z. Trzaska, A. Couret, J.-P. Monchoux // *Acta Materialia*. – 2016. – Vol. 118. – P. 100–108.

102. Effect of current on the sintering of pre-oxidized copper powders by SPS / C. Romaric, L. G. Sophie, N. Foad [et al.] // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2017. – Vol. 692. – P. 478–484.

103. Consolidation and DC magnetic properties of nanocrystalline Superalloy/iron composite cores prepared by spark plasma sintering / B. V. Neamțu, I. Chicinaș, O. Isnard [et al.] // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2014. – Vol. 353. – P. 6–10.

104. Effects of Pulse Current on an Aluminum Powder Oxide Layer During Pulse Current Pressure Sintering / T. Nagae, M. Yokota, M. Nose [et al.] // *Materials transactions*. – 2002. – Vol. 43, № 6. – P. 1390–1397.

105. The critical role of heating rate in enabling the removal of surface oxide films during spark plasma sintering of Al-based bulk metallic glass powder / X. P. Li, M. Yan, H. Imai [et al.] // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 2013. – Vol. 375. – P. 95–98.

106. Reaction diffusion rate coefficient derivation by isothermal heat treatment in spark plasma sintering system / C. Yang, D. G. Mo, H. Z. Lu [et al.] // *Scripta Materialia*. – 2017. – Vol. 134. – P. 91–94.

107. Nucleation and growth mechanism of crystalline phase for fabrication of ultrafine-grained Ti₆₆Nb₁₃Cu₈Ni_{6.8}Al_{6.2} composites by spark plasma sintering and crystallization of amorphous phase / Y. Y. Li, C. Yang, S. G. Qu [et al.] // *Materials Science and Engineering: A*. – 2010. – Vol. 528, № 1. – P. 486–493.

108. A Review of transmission electron microscopy of quasicrystals—how are atoms arranged? / R. Li, Z. Li, Z. Dong [et al.] // *Crystals*. – 2016. – Vol. 6, № 9. – P. 105.

109. A rapid route for synthesizing Ti-(Al_xTi_y/UFG Al) core-multishell structured particles reinforced Al matrix composite with promising mechanical properties / Z.-Y. Hu, Z.-H. Zhang, H. Wang [et al.] // *Materials Science and Engineering: A*. – 2018. – Vol. 721. – P. 61–64.

110. Kinetics of current-enhanced dissolution of nickel in liquid aluminum / J. F. Zhao, C. Unuvar, U. Anselmi-Tamburini [et al.] // *Acta Materialia*. – 2007. – Vol. 55, № 16. – P. 5592–

5600.

111. Electric current-induced phenomena in metallic materials / M. Kim, T. Bui-Thi, S. Kang [et al.] // *Current Opinion in Solid State and Materials Science*. – 2024. – Vol. 32. – Art. numb. 101190.

112. Troitskii, O. A. Electromechanical effect in metals / O. A. Troitskii // *JETP Letters*. – 1969. – Vol. 10. – P. 11–13.

113. Narayan J. A new mechanism for field-assisted processing and flash sintering of materials / J. Narayan // *Scripta Materialia*. – 2013. – Vol. 69, № 2. – P. 107–111.

114. Gendre, M. A study of the densification mechanisms during spark plasma sintering of zirconium (oxy-)carbide powders / M. Gendre, A. Maître, G. Trolliard // *Acta Materialia*. – 2010. – Vol. 58, № 7. – P. 2598–2609.

115. Sintering boron carbide ceramics without grain growth by plastic deformation as the dominant densification mechanism / W. Ji, S. S. Rehman, W. Wang [et al.] // *Scientific Reports*. – 2015. – Vol. 5, № 1. – P. 15827.

116. A Review of electrically-assisted manufacturing with emphasis on modeling and understanding of the electroplastic effect / B. J. Ruszkiewicz, T. Grimm, I. Ragai [et al.] // *Journal of Manufacturing Science and Engineering*. – 2017. – Vol. 139, № 11.

117. Conrad, H. Effects of electric current on solid state phase transformations in metals / H. Conrad // *Materials Science and Engineering: A*. – 2000. – Vol. 287, № 2. – P. 227–237.

118. Takemoto, R. Effects of passing electric current on the elastic property of amorphous $\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{50}$ and $\text{Cu}_{50}\text{Ti}_{50}$ / R. Takemoto, M. Nagata, H. Mizubayashi // *Acta Materialia*. – 1996. – Vol. 44, № 7. – P. 2787–2795.

119. Formation of anomalously large Al single crystals at triple points during pulsed electric current sintering (PECS) of $\text{Al}_{86}\text{Ni}_6\text{Y}_{4.5}\text{Co}_2\text{La}_{1.5}$ metallic glass / X. P. Li, J. Q. Wang, M. Yan [et al.] // *Materials Letters*. – 2014. – Vol. 132. – P. 196–199.

120. Electric current induced precipitation in maraging steel / R. Kapoor, S. Sunil, G. Bharat Reddy [et al.] // *Scripta Materialia*. – 2018. – Vol. 154. – P. 16–19.

121. Liu, W.-C. The Al/Ni interfacial reactions under the influence of electric current / W.-C. Liu, S.-W. Chen, C.-M. Chen // *Journal of Electronic Materials*. – 1998. – Vol. 27, № 1. – P. L6–L9.

122. Chen S.-W. Electric current effects upon the Sn/Cu and Sn/Ni interfacial reactions / S.-W. Chen, C.-M. Chen, W.-C. Liu // *Journal of Electronic Materials*. – 1998. – Vol. 27, № 11. – P. 1193–1199.

123. Chiu, T.-C. Current induced rapid phase transformation in Au/Sn reaction couple / T.-C. Chiu, K.-L. Lin // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2017. – Vol. 712. – P. 111–120.

124. Fast recrystallization and phase transformation in ECAP deformed Ti–6Al–4V alloy induced by pulsed electric current / Z. Zhao, G. Wang, Y. Zhang [et al.] // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2019. – Vol. 786. – P. 733–741.

125. Sze S.M. Physics and properties of semiconductors-A review / S.M. Sze, K.N. Kwok // *Lebensmittel-Wissenschaft & Technologie*. – 2006. – Vol. 40. – P. 900–907.

126. Ion migration of neutral phases in ionic conductors / I.-W. Chen, S.-W. Kim, J. Li [et al.] // *Advanced Energy Materials*. – 2012. – Vol. 2, № 11. – P. 1383–1389.

127. Conrad H. Dependence of the sintering rate and related grain size of yttria-stabilized polycrystalline zirconia (3Y-TZP) on the strength of an applied DC electric field / H. Conrad, D. Yang // *Materials Science and Engineering: A*. – 2011. – Vol. 528, № 29–30. – P. 8523–8529.

128. Starnes, S. Grain size distribution in ultrafine-grained yttria-stabilized zirconia deformed without and with an electric field / S. Starnes, H. Conrad // *Scripta Materialia*. – 2008. – Vol. 59, № 10. – P. 1115–1118.

129. Conrad, H. Effect of the strength of an AC electric field compared to DC on the sintering rate and related grain size of zirconia (3Y-TZP) / H. Conrad, D. Yang // *Materials Science and Engineering: A*. – 2013. – Vol. 559. – P. 591–594.

130. Conrad, H. Equivalence of AC and DC electric field on retarding grain growth in

- yttria-stabilized zirconia / H. Conrad, J. Wang // *Scripta Materialia*. – 2014. – Vol. 72–73. – P. 33–34.
131. Enhanced particle rearrangement during liquid phase spark plasma sintering of silicon nitride-based ceramics / P. Miranzo, J. González-Julián, M. I. Osendi [et al.] // *Ceramics International*. – 2011. – Vol. 37, № 1. – P. 159–166.
 132. Densification of zirconium nitride by spark plasma sintering and high voltage electric discharge consolidation: A comparative analysis / G. Lee, M.S. Yurlova, D. Giuntini [et al.] // *Ceramics International*. – 2015. – Vol. 41, № 10. – P. 14973–14987.
 133. Removal of radiocobalt from aqueous solutions by kaolinite affected by solid content, pH, ionic strength, contact time and temperature / K. Li, J. Hu, Z. Liu [et al.] // *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. – 2013. – Vol. 295, № 3. – P. 2221–2228.
 134. Nieh, T.G. The role of liquid phase on superplasticity in metals and ceramics / T.G. Nieh, J. Wadsworth // *Materials Science Forum*. – 1997. – Vol. 233–234. – P. 383–398.
 135. Conrad, H. Space charge and the dependence of the flow stress of ceramics on an applied electric field / H. Conrad // *Scripta Materialia*. – 2001. – Vol. 44, № 2. – P. 311–316.
 136. Langer, J. Electric field-assisted sintering and hot pressing of semiconductive zinc oxide: A comparative study / J. Langer, M. J. Hoffmann, O. Guillon // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2011. – Vol. 94, № 8. – P. 2344–2353.
 137. Langer, J. Direct comparison between hot pressing and electric field-assisted sintering of submicron alumina / J. Langer, M. J. Hoffmann, O. Guillon // *Acta Materialia*. – 2009. – Vol. 57, № 18. – P. 5454–5465.
 138. Enokizono, M. Finite element analysis for discharge phenomenon / M. Enokizono, H. Tsutsumi // *IEEE Transactions on Magnetics*. – 1994. – Vol. 30, № 5. – P. 2936–2939.
 139. Room-Temperature Fabrication of Anodic Tantalum Pentoxide for Low-Voltage Electrowetting on Dielectric (EWOD) / L. Yifan, W. Parkes, L.I. Haworth [et al.] // *Journal of Microelectromechanical Systems*. – 2008. – Vol. 17, № 6. – P. 1481–1488.
 140. Belmonte, M. Modeling the effect of pulsing on the spark plasma sintering of silicon nitride materials / M. Belmonte, M.I. Osendi, P. Miranzo // *Scripta Materialia*. – 2011. – Vol. 65, № 3. – P. 273–276.
 141. Risbud, S. H. Preface and historical perspective on spark plasma sintering / S.H. Risbud, Y.-H. Han // *Scripta Materialia*. – 2013. – Vol. 69, № 2. – P. 105–106.
 142. Spark-plasma-sintering and finite element method: From the identification of the sintering parameters of a submicronic α -alumina powder to the development of complex shapes / C. Manière, L. Durand, A. Weibel [et al.] // *Acta Materialia*. – 2016. – Vol. 102. – P. 169–175.
 143. Thermal-electrical-mechanical simulation of the nickel densification by Spark Plasma Sintering. Comparison with experiments / C. Wolff, S. Mercier, H. Couque [et al.] // *Mechanics of Materials*. – 2016. – Vol. 100. – P. 126–147.
 144. Numerical modeling of spark plasma sintering—Discussion on densification mechanism identification and generated porosity gradients / J. Diatta, G. Antou, N. Pradeilles [et al.] // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2017. – Vol. 37, № 15. – P. 4849–4860.
 145. Ratzker, B. Exploring the capabilities of high-pressure spark plasma sintering (HPSPS): A review of materials processing and properties / B. Ratzker, M. Sokol // *Materials and Design*. – 2023. – Vol. 233. – P. 112238.
 146. High-pressure spark plasma sintering of silicon nitride with LiF additive / B. Ratzker, M. Sokol, S. Kalabukhov [et al.] // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2018. – Vol. 38, № 4. – P. 1271–1277.
 147. Consolidation of ultrafine alumina powders with SPS method / Y. Makino, M. Sakaguchi, J. Terada [et al.] // *Journal of the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy*. – 2007. – Vol. 54, № 4. – P. 219–225.
 148. Microstructures and wear behaviour of $(\text{FeCoCrNi})_{1-x}(\text{WC})_x$ high entropy alloy composites / R. Zhou, G. Chen, B. Liu [et al.] // *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. – 2018. – Vol. 75, № 11. – P. 56–62.

149. Fabrication and characterization of powder metallurgy tantalum components prepared by high compaction pressure technique / Y. Kim, D. Lee, J. Hwang [et al.] // *Materials Characterization*. – 2016. – Vol. 114. – P. 225–233.
150. Папынов, Е. К. Синтез высокоплотных таблеток из порошков диоксида урана методом электроимпульсного спекания под давлением в пресс-формах различного типа / Е. К. Папынов, О. О. Шичалин, А. Ю. Мироненко [и др.] // *Радиохимия*. – 2018. – Т. 60, № 4. – С. 311–318.
151. Phase transformation on spark plasma sintered dense polycarbosilane-derived SiC without additive / Y. Lee, J. H. Lee, D.-G. Shin [et al.] // *Scripta Materialia*. – 2018. – Vol. 143. – P. 188–190.
152. Dynamic grain growth during low-temperature spark plasma sintering of alumina / B.-N. Kim, K. Hiraga, K. Morita [et al.] // *Scripta Materialia*. – 2014. – Vol. 80. – P. 29–32.
153. Clark, M. Deformation enhanced grain growth in a superplastic Sn-1% Bi alloy / M. Clark, T. Alden // *Acta Metallurgica*. – 1973. – Vol. 21, № 9. – P. 1195–1206.
154. Boesel, R. W. Spark Sintering Tames Exotic P/M Materials / R. W. Boesel, M. I. Jacobson, I. S. Yoshioka // *Materials Engineering*. – 1969. – Vol. 70. – P. 32–35.
155. Pressure effects and grain growth kinetics in the consolidation of nanostructured fully stabilized zirconia by pulsed electric current sintering / D. V. Quach, H. Avila-Paredes, S. Kim [et al.] // *Acta Materialia*. – 2010. – Vol. 58, № 15. – P. 5022–5030.
156. *Spark Plasma Sintering of Materials: Advances in Processing and Application* / edit. P. Cavaliere. – Cham: Springer International Publishing, 2019. – 781 p.
157. Golla, B. R. Spark plasma sintering of nanoceramic composites / B. R. Golla, B. Basma // *Comprehensive Hard Materials* / edit. V.K. Sarin. – Elsevier Ltd, 2014. – P. 177–205.
158. Spark Plasma Sintering of simulated radioisotope materials within tungsten cermets / R. C. O'Brien, R. M. Ambrosi, N. P. Bannister [et al.] // *Journal of Nuclear Materials*. – 2009. – Vol. 393, № 1. – P. 108–113.
159. O'Brien, R. C. Spark plasma sintering of W-UO₂ cermets / R. C. O'Brien, N. D. Jerred // *Journal of Nuclear Materials*. – 2013. – Vol. 433, № 1–3. – P. 50–54.
160. Sintering behaviour and microstructures of carbides and nitrides for the inert matrix fuel by spark plasma sintering / H. J. Ryu, Y. W. Lee, S. I. Cha [et al.] // *Journal of Nuclear Materials*. – 2006. – Vol. 352, № 1–3. – P. 341–348.
161. Thermal Conductivity of Monazite-Type REPO₄ (RE=La, Ce, Nd, Sm, Eu, Gd) / A. Du, C. Wan, Z. Qu [et al.] // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2009. – Vol. 92, № 11. – P. 2687–2692.
162. Effects of processing parameters of SPS on the densification and texture of LaPO₄ ceramics / A. B. Du, Z. X. Qu, C. L. Wan [et al.] // *Key Engineering Materials*. – 2008. – Vol. 368–372. – P. 1059–1061.
163. CaTh(PO₄)₂ cheralite as a candidate ceramic nuclear waste form: Spark plasma sintering and physicochemical characterisation / K. Popa, M. Cologna, L. Martel [et al.] // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2016. – Vol. 36, № 16. – P. 4115–4121.
164. Orlova, A. I. A family of phosphates of langbeinite structure. Crystal-chemical aspect of radioactive waste immobilization / A. I. Orlova, A. K. Koryttseva, E. E. Loginova // *Radiochemistry*. – 2011. – Vol. 53, № 1. – P. 51–62.
165. Phosphate Ca_{1/4}Sr_{1/4}Zr₂(PO₄)₃ of the NaZr₂(PO₄)₃ structure type: synthesis of a dense ceramic material and its radiation testing / A. I. Orlova, V. Y. Volgutov, D. A. Mikhailov [et al.] // *Journal of Nuclear Materials*. – 2014. – Vol. 446, № 1–3. – P. 232–239.
166. Spark Plasma Sintering of fine-grained SrWO₄ and NaNd(WO₄)₂ tungstates ceramics with the scheelite structure for nuclear waste immobilization / E. A. Potanina, A. I. Orlova, D. A. Mikhailov [et al.] // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2019. – Vol. 774. – P. 182–190.
167. Spark Plasma Sintering of fine-grain ceramic-metal composites based on garnet-structure oxide Y_{2.5}Nd_{0.5}Al₅O₁₂ for inert matrix fuel / L. S. Golovkina, A. I. Orlova, A. V. Nokhrin [et al.] // *Materials Chemistry and Physics*. – 2018. – Vol. 214. – P. 516–526.

168. Ceramics based on the $\text{NaRe}_2(\text{PO}_4)_3$ phosphate with the kosnarite structure as waste forms for technetium immobilization / L. S. Alekseeva, A. V. Nokhrin, A. I. Orlova [et al.] // *Inorganic Materials*. – 2022. – Vol. 58, № 3. – P. 325–332.
169. Characterization of $\text{Na}_x(\text{Ca}/\text{Sr})_{1-2x}\text{Nd}_x\text{WO}_4$ complex tungstates fine-grained ceramics obtained by Spark Plasma Sintering / E. A. Potanina, A. I. Orlova, A. V. Nokhrin [et al.] // *Ceramics International*. – 2018. – Vol. 44, № 4. – P. 4033–4044.
170. Phosphorus-containing cesium compounds of pollucite structure. Preparation of high-density ceramic and its radiation tests / A. I. Orlova, A. N. Troshin, D. A. Mikhailov [et al.] // *Radiochemistry*. – 2014. – Vol. 56, № 1. – P. 98–104.
171. (Na, Zr) and (Ca, Zr) phosphate-molybdates and phosphate-tungstates: I–synthesis, sintering and characterization / M. E. Karaeva, D. O. Savinykh, A. I. Orlova [et al.] // *Materials*. – 2023. – Vol. 16, № 3. – Art. numb. 965.
172. Папынов, Е. К. Синтез перовскитоподобной керамики SrTiO_3 для иммобилизации радиоактивного стронция по технологии реакционного искрового плазменного спекания / Е. К. Папынов, А. А. Белов, О. О. Шичалин [и др.] // *Журнал неорганической химии*. – 2021. – Т. 66, № 5. – С. 592–600.
173. Белов, А. А. Реакционное искровое плазменное спекание минералоподобной керамики для безопасной иммобилизации радионуклидов стронция: дис. ...кандидата химических наук: 1.5.15 / Белов Антон Алексеевич. – Владивосток, 2023. – 128 с.
174. An SPS-RS Technique for the Fabrication of SrMoO_4 Powellite Mineral-like Ceramics for ^{90}Sr Immobilization / A. A. Belov, O. O. Shichalin, E. K. Papynov [et al.] // *Materials*. – 2023. – Vol. 16, № 17. – P. 1–13.
175. Rapid synthesis of $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ glass-ceramics using spark plasma sintering / X. Shu, S. Chen, C. Hou [et al.] // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2020. – Vol. 103, № 1. – P. 597–603.
176. Рахаман, М. Н. Технология получения керамик. Синтез. Консолидация. Спекание / М. Н. Рахаман / под ред. В.Н. Чувильдеев, М.С. Болдин, Д.А. Пермина. – Нижний Новгород: ННГУ им. Н.И. Лобачевского, 2022. – 741 с.
177. Phosphate-based glasses and glass ceramics for immobilization of lanthanides and actinides / S. V. Stefanovsky, O. I. Stefanovsky, S. S. Danilov [et al.] // *Ceramics International*. – 2019. – Vol. 45, № 7. – P. 9331–9338.
178. Papynov, E. K. Spark plasma sintering of ceramic and glass-ceramic matrices for cesium radionuclides immobilization // *Glass-Ceramics: Properties, Application and Technology* / edit. K. Narang. – New York: Nova Science Publishers, Inc., 2018. – P. 107–153.
179. Spark plasma sintering of aluminosilicate ceramic matrices for immobilization of cesium radionuclides / O. O. Shichalin, E. K. Papynov, V. Y. Maiorov [et al.] // *Radiochemistry*. – 2019. – Vol. 61, № 2. – P. 185–191.
180. Microstructures of melt-processed and spark plasma sintered ceramic waste forms / B. M. Clark, P. Tumurugoti, J.W. Amoroso [et al.] // *Metallurgical and Materials Transactions E*. – 2014. – Vol. 1, № 4. – P. 341–348.
181. Cesium incorporation in hollandite-rich multiphasic ceramic waste forms / P. Tumurugoti, B. M. D. J. Clark, Edwards [et al.] // *Journal of Solid State Chemistry*. – 2017. – Vol. 246. – P. 107–112.
182. Fabrication of fine-grained CeO_2 - SiC ceramics for inert fuel matrices by Spark Plasma Sintering / L. Alekseeva, A. Nokhrin, M. Boldin [et al.] // *Journal of Nuclear Materials*. – 2020. – Vol. 539. – Art. numb. 152225.
183. $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ ceramic matrices for ^{90}Sr immobilization obtained via spark plasma sintering-reactive synthesis / E.K., Papynov, A.A. Belov, O.O. Shichalin [et al.] // *Nuclear Engineering and Technology*. – 2021. – Vol. 53, № 7. – P. 2289–2294.
184. Spark plasma sintering-reactive synthesis of SrWO_4 ceramic matrices for ^{90}Sr immobilization / E. K. Papynov, O. O. Shichalin, I. Y. Buravlev [et al.] // *Vacuum*. – 2020. – Vol. 180. – Art. numb. 109628.

185. SPS technique for ionizing radiation source fabrication based on dense cesium-containing core / E. K. Papynov, O. O. Shichalin, V. Y. Mayorov [et al.] // *Journal of Hazardous Materials*. – 2019. – Vol. 369. – P. 25–30.
186. Synthesis of mineral-like SrWO_4 ceramics with the scheelite structure and a radioisotope product based on It / E. K. Papynov, O. O. Shichalin, A. A. Belov [et al.] // *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. – 2021. – Vol. 66, № 9. – P. 1434–1446.
187. Ultra-high temperature ceramics: materials for extreme environment applications / edit. W.G. Fahrenholtz, E.J. Wuchina, W.E. Lee, Y. Zhou. – Wiley-American Ceramic Society, 2021. – 464 p.
188. Получение пористых керамических материалов / Е. П. Симоненко, А. В. Дербенев, Н. П. Симоненко [и др.] // *Журнал неорганической химии*. – 2017. – Т. 62, № 7. – С. 879–886.
189. $\text{HfB}_2\text{-SiC}$ (45 vol %) ceramic material: manufacture and behavior under long-term exposure to dissociated air jet flow / V. G. Sevastyanov, E. P. Simonenko, A. N. Gordeev. [et al.] // *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. – 2014. – Vol. 59, № 11. – P. 1298–1311.
190. $\text{HfB}_2\text{-SiC}$ (10-20 vol.%) ceramic materials: manufacture and behavior under long-term exposure to dissociated air streams / V. G. Sevastyanov, E. P. Simonenko, A. N. Gordeev [et al.] // *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. – 2014. – Vol. 59, № 12. – P. 1361–1382.
191. Behavior of a sample of the ceramic material $\text{HfB}_2\text{-SiC}$ (45 vol %) in the flow of dissociated air and the analysis of the emission spectrum of the boundary layer above its surface / V. G. Sevastyanov, E. P. Simonenko, A. N. Gordeev [et al.] // *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. – 2015. – Vol. 60, № 11. – P. 1360–1373.
192. Study of the thermal behavior of wedge-shaped samples of $\text{HfB}_2\text{-45 vol.}\%$ SiC ultra-high-temperature composite in a high-enthalpy air flow / E. P. Simonenko, N. P. Simonenko, A. N. Gordeev [et al.] // *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. – 2018. – Vol. 63, № 4. – P. 421–432.
193. Воздействие сверхзвукового потока азота на керамический материал $\text{Ta}_4\text{HfC}_5\text{-SiC}$ / Е. П. Симоненко, Н. П. Симоненко, А. Ф. Колесников [и др.] // *Журнал неорганической химии*. – 2023. – Т. 68, № 4. – С. 551–559.
194. Bulk monolithic zirconium and tantalum diborides by reactive and non-reactive spark plasma sintering / R. Licheri, C. Musa, R. Orrù [et al.] // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2016. – Vol. 663. – P. 351–359.
195. Получение керамического материала состава $\text{HfB}_2\text{-SiC}$ (45об.%) и исследование его поведения под длительным воздействием потока диссоциированного воздуха / В. Г. Севастьянов, Е. П. Симоненко, А. Н. Гордеев [и др.] // *Журнал неорганической химии*. – 2014. – Т. 59, № 11. – С. 1542–1556.
196. Densification, microstructure and properties of ultra-high temperature HfB_2 ceramics by the spark plasma sintering without any additives / X. Yang, K. Wang, C. Dong [et al.] // *Ceramics International*. – 2023. – Vol. 49, № 7. – P. 10748–10755.
197. Zhang M. Ablation resistant behavior of silicide modified $\text{HfB}_2\text{-SiC}$ coating on graphite by spark plasma sintering: Role of MeSi_2 addition / M. Zhang, D. Hu, Q. Fu // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2024. – Vol. 44, № 11. – P. 6286–6297.
198. Mashayekh S. Effects of SiC or MoSi_2 second phase on the oxide layers structure of HfB_2 -based composites / S. Mashayekh, H. R. Baharvandi // *Ceramics International*. – 2017. – Vol. 43, № 17. – P. 15053–15059.
199. Hanifeh, Y. Oxidation Behavior of $\text{HfB}_2\text{-SiC-Nd}_2\text{O}_3$ Ultra-High Temperature Composite Sintered through SPS Process / Y. Hanifeh, M. Shojaie-Bahaabad, M. Molaei // *Advanced Ceramics Progress*. – 2022. – Vol. 8, № 2. – P. 1–11.
200. Monteverde, F. Ultra-high temperature $\text{HfB}_2\text{-SiC}$ ceramics consolidated by hot-pressing and spark plasma sintering / F. Monteverde // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2007. – Vol. 428, № 1–2. – P. 197–205.
201. Kawasaki, A. Concept and P/M fabrication of functionally gradient materials / A.

- Kawasaki, R. Watanabe // *Ceramics International* – 1997. – Vol. 23, № 1. – P. 73–83.
202. Madan, R. A review on application of FGM fabricated using solid-state processes / R. Madan, S. Bhowmick // *Advances in Materials and Processing Technologies*. – 2020. – Vol. 6, № 3. – P. 608–619.
203. Parihar, R. S. Recent advances in the manufacturing processes of functionally graded materials: a review / R. S. Parihar, S. G. Setti, R. K. Sahu // *Science and Engineering of Composite Materials*. – 2018. – Vol. 25, № 2. – P. 309–336.
204. Bending strength of zirconia/porcelain functionally graded materials prepared using spark plasma sintering / G. Tsukada, H. Sueyoshi, H. Kamibayashi [et al.] // *Journal of Dentistry*. – 2014. – Vol. 42, № 12. – P. 1569–1576.
205. Bahraminasab M. Al₂O₃-Ti functionally graded material prepared by spark plasma sintering for orthopaedic applications / M. Bahraminasab, S. Ghaffari, H. Eslami-Shahed // *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*. – 2017. – Vol. 72. – P. 82–89.
206. Strength-toughness matching mechanisms of a boride-reinforced Ti6Al4V compositionally graded material fabricated using spark plasma sintering / Y. J. Chen, F. X. Li, Y. C. Liu [et al.] // *Journal of Materials Research and Technology*. – 2024. – Vol. 29. – P. 3063–3073.
207. Spark plasma sintering of SiC/graphite functionally graded materials / M. Watanabe, K. Yokoyama, Y. Imai [et al.] // *Ceramics International*. – 2022. – Vol. 48, № 6. – P. 8706–8708.
208. Spark Plasma Sintering of AlN/Al Functionally Graded Materials / Z. Xiu, B. Ju, S. Liu [et al.] // *Materials*. – 2021. – Vol. 14, № 17. – Art. numb. 4893.
209. Effect of interdiffusion layer of functionally graded Al–Cu composites fabricated by spark plasma sintering on mechanical and thermal properties / D. Kim, Y. Lee, K. Kim [et al.] // *Journal of Materials Research and Technology*. – 2024. – Vol. 30. – P. 5278–5285.
210. Fabrication and characterization of W-Cu functionally graded material by spark plasma sintering process / A. K. Chaubey, R. Gupta, R. Kumar [et al.] // *Fusion Engineering and Design*. – 2018. – Vol. 135. – P. 24–30.
211. Investigation on 316L/316L-50W/W plate functionally graded materials fabricated by spark plasma sintering / C. Tan, C. Wang, S. Wang [et al.] // *Fusion Engineering and Design*. – 2017. – Vol. 125. – P. 171–177.
212. Boron-Based Ceramics and Composites for Nuclear and Space Applications: Synthesis and Consolidation / T. S. R. C. Murthy, J. K. Sonber, K. Sairam, S. Majumdar, V. Kain // *Handbook of Advanced Ceramics and Composites* / edit. Y. R. Mahajan, R. Johnson. – 2020. – P. 703–738.
213. Microstructures and properties of a multilayered Al/W composite fabricated for γ -ray-shielding applications / D. Lu, G. You, L. Peng [et al.] // *Radiation Physics and Chemistry*. – 2022. – Vol. 198, № 12. – Art. numb. 110209.
214. Microstructure and properties of WB/Al nuclear shielding composites prepared by spark plasma sintering / J. Qiao, Q. Zhang, Y. Zhou [et al.] // *Ceramics International*. – 2022. – Vol. 48, № 21. – P. 31952–31964.
215. Fabrication and properties of (W+B)/Al hybrid composites for nuclear radiation shielding / J. Qiao, L. Xu, Y. Wang [et al.] // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2023. – Vol. 969, № 8. – Art. numb. 172292.
216. Design and preparation of WBX/Al composites for nuclear radiation protection / J. Qiao, Q. Zhang, Y. Zhou [et al.] // *Ceramics International*. – 2024. – Vol. 50, № 13. – P. 23887–23895.
217. Design and mechanical properties of SiC reinforced Gd₂O₃/6061Al neutron shielding composites / X. Lian, W. Xu, P. Zhang [et al.] // *Ceramics International*. – 2023. – Vol. 49, № 17. – P. 27707–27715.
218. Neutron shielding and mechanical properties of short carbon fiber reinforced aluminium 6061-boron carbide hybrid composite / C. Jia, P. Zhang, W. Xu [et al.] // *Ceramics International*. – 2021. – Vol. 47, № 7. – P. 10193–10196.
219. Microstructural design to Al-6Mg-5Gd alloy for the unification of structural and

neutron shielding properties / C. Yang, J. Huang, K. Wang [et al.] // Journal of Alloys and Compounds. – 2024. – Vol. 988, № 1. – Art. numb. 174236.

220. Potential plasma facing materials: A case study on CeB₆ particulate reinforced W–1Ni matrix composites produced via different sintering techniques / B. Boztemur, A. Alkraid, M. Kaba [et al.] // Journal of Science: Advanced Materials and Devices. – 2024. – Vol. 9. – Art. numb. 100703.

221. Spark plasma sintering of hydroxyapatite powders / Y. W. Gu, N. H. Loh, K. A. Khor [et al.] // Biomaterials. – 2002. – Vol. 23, № 1. – P. 37–43.

222. Gu, Y. W. Bone-like apatite layer formation on hydroxyapatite prepared by spark plasma sintering (SPS) / Y. W. Gu, K. A. Khor, P. Cheang // Biomaterials. – 2003. – Vol. 25. – P. 4127–4134.

223. Kawagoe, D. Preparation of porous hydroxyapatite ceramics by spark plasma sintering / D. Kawagoe, R. Sawai, T. Ishiduka // Transactions of the Materials Research Society of Japan. – 2008. – Vol. 33, № 4. – P. 911–913.

224. Microstructure and mechanical properties of spark plasma sintered zirconia-hydroxyapatite nano-composite powders / R. Kumar, K. Prakash, P. Cheang [et al.] // Acta Materialia. – 2005. – Vol. 53, № 8. – P. 2327–2335.

225. Adolfsson, E. Densification of Zirconia–Hydroxyapatite Ceramics Without Phase Changes / E. Adolfsson, Z. Shen // Key Engineering Materials. – 2006. – Vol. 309–311. – P. 1141–1144.

226. Spark plasma sintered hydroxyapatite-yttria stabilized zirconia composites / X. Miao, Y. Chen, H. Guo [et al.] // Ceramics International. – 2004. – Vol. 30, № 7. – P. 1793–1796.

227. Hydroxyapatite/titania nanocomposites derived by combining high-energy ball milling with spark plasma sintering processes / W. Que, K. A. Khor, J. L. Xu [et al.] // Journal of the European Ceramic Society – 2008. – Vol. 28, № 16. – P. 3083–3090.

228. Mansoor, P. Synthesis and characterization of wollastonite (CaSiO₃)/titanium oxide (TiO₂) and hydroxyapatite (HA) ceramic composites for bio-medical applications fabricated by spark plasma sintering technology / P. Mansoor, S. M. Dasharath // Materials Today: Proceedings. – 2021. – Vol. 45. – P. 332–337.

229. Fabrication and optical properties of Ce, Pr Co-doped LuAG transparent ceramics / Z. Ding, S. Ying, F. Ling-Cong [et al.] // Journal of Inorganic Materials. – 2016. – Vol. 31, № 10. – P. 1099.

230. CaSiO₃-HAp structural bioceramic by sol-gel and SPS-RS techniques: bacteria test assessment / E. K. Papynov, O. O. Shichalin, I. Y. Buravlev [et al.] // Journal of Functional Bioceramic. – 2020. – Vol. 11, № 41. – P. 1–19.

231. CaSiO₃-HAp Metal-Reinforced Biocomposite Ceramics for Bone Tissue Engineering / E. K. Papynov, O. O. Shichalin, A. A. Belov [et al.] // Journal of Functional Biomaterials. – 2023. – Vol. 14, № 5. – P. 259.

232. Реакционный искровой плазменный синтез пористого биокерамического волластонита / Е. К. Папынов, О. О. Шичалин, И. Ю. Буравлев [и др.] // Журнал неорганической химии. – 2020. – Т. 65, № 2. – С. 261–270.

233. Sol-gel and SPS combined synthesis of highly porous wollastonite ceramic materials with immobilized Au-NPs / E. K. Papynov, O. O. Shichalin, V. Y. Mayorov [et al.] // Ceramics International. – 2017. – Vol. 43, № 11. – P. 8509–8516.

234. Wollastonite ceramics with bimodal porous structures prepared by sol-gel and SPS techniques / E. K. Papynov, O. O. Shichalin, E. B. Modin [et al.] // RSC Advances. – 2016. – Vol. 6, № 40. – P. 34066–34073.

235. Synthetic CaSiO₃ sol-gel powder and SPS ceramic derivatives: “In vivo” toxicity assessment / E. K. Papynov, O. O. Shichalin, V. I. Apanasevich [et al.] // Progress in Natural Science: Materials International. – 2019. – Vol. 29, № 5. – P. 569–575.

236. Synthetic nanostructured wollastonite: Composition, structure and “in vitro”

- biocompatibility investigation / E. K. Papynov, O. O. Shichalin, V. I. Apanasevich [et al.] // *Ceramics International*. – 2021. – Vol. 47, № 16. – P. 22487–22496.
237. Sol-gel (template) synthesis of osteoplastic $\text{CaSiO}_3/\text{HAp}$ powder biocomposite: “*in vitro*” and “*in vivo*” biocompatibility assessment / E. K. Papynov, O. O. Shichalin, V. I. Apanasevich [et al.] // *Powder Technology*. – 2020. – Vol. 367. – P. 762–773.
238. German, R. M. Sintering: from empirical observations to scientific principles. *Sintering With External Pressure* / R. M. German. – Oxford: Elsevier/Buttenworth-Heinemann, 2014. – 536 p.
239. Spark plasma sintering of alumina / Z. Shen, M. Johnsson, Z. Zhao [et al.] // *The American Ceramic Society*. – 2002. – Vol. 27, № 187381. – P. 1921–1927.
240. Densification mechanism and microstructure characteristics of nano- and micro-crystalline alumina by high-pressure and low temperature sintering / H. Xu, J. Zou, W. Wang [et al.] // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2021. – Vol. 41, № 1. – P. 635–645.
241. Anselmi-Tamburini, U. Fast low-temperature consolidation of bulk nanometric ceramic materials / U. Anselmi-Tamburini, J. E. Garay, Z. A. Munir // *Scripta Materialia*. – 2006. – Vol. 54, № 5. – P. 823–828.
242. Ultra high-pressure spark plasma sintered ZrC-Mo and ZrC-TiC composites / D.-L. Yung, S. Cygan, M. Antonov [et al.] // *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. – 2016. – Vol. 61. – P. 201–206.
243. Godec, Y. Le. Recent Developments of high-pressure spark plasma sintering: An overview of current applications, challenges and future directions / Y. Le. Godec, S. Le. Floch // *Materials*. – 2023. – Vol. 16, № 3. – Art. numb. 997.
244. High-pressure spark plasma sintering (SPS) of transparent polycrystalline magnesium aluminate spinel (PMAS) / M. Sokol, S. Kalabukhov, M. P. Dariel [et al.] // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2014. – Vol. 34, № 16. – P. 4305–4310.
245. Optical and mechanical properties of transparent alumina fabricated by high-pressure spark plasma sintering / B. Ratzker, A. Wagner, M. Sokol [et al.] // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2019. – Vol. 39, № 8. – P. 2712–2719.
246. Highly transparent α -alumina obtained by low cost high pressure SPS / S. Grasso, H. Yoshida, H. Porwal [et al.] // *Ceramics International*. – 2013. – Vol. 39, № 3. – P. 3243–3248.
247. High-Pressure Sintering of Rhombohedral Cr_2S_3 Using Titanium–Zirconium–Molybdenum Tools / D. Groeneveld, H. Groß, A. L. Hansen [et al.] // *Advanced Engineering Materials*. – 2019. – Vol. 21, № 11. – P. 1–7.
248. Spark plasma sintering of commercial zirconium carbide powders: Densification behavior and mechanical properties / X. Wei, C. Back, O. Izhvanov [et al.] // *Materials*. – 2015. – Vol. 8, № 9. – P. 6043–6061.
249. High pressure pulsed electric current activated equipment (HP-SPS) for material processing / F. Balima, F. Bellin, D. Michau [et al.] // *Materials & Design*. – 2018. – Vol. 139. – P. 541–548.
250. Radajewski, M. Direct temperature measurement via thermocouples within an SPS/FAST graphite tool / M. Radajewski, S. Decker, L. Krüger // *Measurement*. – 2019. – Vol. 147. – Art. numb. 106863.
251. Densification mechanism and microstructure characteristics of nano- and micro-crystalline alumina by high-pressure and low temperature sintering / H. Xu, J. Zou, W. Wang [et al.] // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2021. – Vol. 41, № 1. – P. 635–645.
252. Optical and mechanical properties of transparent alumina fabricated by high-pressure spark plasma sintering / B. Ratzker, A. Wagner, M. Sokol [et al.] // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2019. – Vol. 39, № 8. – P. 2712–2719.
253. A predictive signature for oxaliplatin and 5-fluorouracil based chemotherapy in locally advanced gastric cancer / Q. Wang, X. Liu, C. Chen [et al.] // *Translational Oncology*. – 2021. – Vol. 14, № 1. – P. 100901.
254. Sintering highly dense ultra-high temperature ceramics with suppressed grain growth

- / J. Gu, J. Zou, J. Liu [et al.] // Journal of the European Ceramic Society. – 2020. – Vol. 40, № 4. – P. 1086–1092.
255. Rahaman, M. N. Kinetics and mechanisms of densification // Sintering of Advanced Materials / edit. Z. Z. Fang. Oxford: Elsevier/ Woodhead Publishing, 2010. – P. 33–64.
256. Low-Temperature Spark Plasma Sintering of Pure Nano WC Powder / S. Grasso, J. Poetschke, V. Richter [et al.] // Journal of the American Ceramic Society. – 2013. – Vol. 96, № 6. – P. 1702–1705.
257. Tough and dense boron carbide obtained by high-pressure (300 MPa) and low-temperature (1600°C) spark plasma sintering / P. Badica, S. Grasso, H. Borodianska [et al.] // Journal of the Ceramic Society of Japan. – 2014. – Vol. 122, № 1424. – P. 271–275.
258. Microstructure characterization of high-pressure induced texture in fully densified zirconium diboride ceramics / Y. Li, J. Zou, Q. Zhu // Journal of the American Ceramic Society. – 2023. – Vol. 106, № 1. – P. 39–45.
259. Densification mechanism, microstructure and mechanical properties of ZrC ceramics prepared by high-pressure spark plasma sintering / B. Ke, W. Ji, J. Zou [et al.] // Journal of the European Ceramic Society. – 2023. – Vol. 43, № 8. – P. 3053–3061.
260. Enhancing Mechanical Properties via Grain Growth Suppression and High Densification in WC Compacts / J. M. Gwak, M. S. Park, G. H. Ha [et al.] // Metals and Materials International. – 2025. - <https://doi.org/10.1007/s12540-025-01975-y>.
261. Effect of High Pressure Spark Plasma Sintering on the Densification of a Nb-Doped TiO₂ Nanopowder / A. C. S. Verchère, G. Fantozzi, S. Mishra [et al.] // Ceramics. – 2020. – Vol. 3(4). – P. 507–520.
262. Sintering highly dense ultra-high temperature ceramics with suppressed grain growth / J. Gu, J. Zou, J. Liu [et al.] // Journal of the European Ceramic Society. – 2020. – Vol. 40, № 4. – P. 1086–1092.
263. Low-temperature spark plasma sintering of pure nano WC powder / S. Grasso, J. Poetschke, V. Richter [et al.] // Journal of the American Ceramic Society. – 2013. – Vol. 96, № 6. – P. 1702–1705.
264. Ultrafine-grained tungsten heavy alloy prepared by high-pressure spark plasma sintering / S. Zhang, Q. Zhu, Q. Li [et al.] // Materials. – 2022. – Vol. 15, № 17. – Art. numb. 6168.
265. Ultralow Temperature Densification of a Titanium Alloy by Spark Plasma Sintering / J. Bustillos, C. Zhang, A. Loganathan [et al.] // Advanced Engineering Materials. – 2020. – Vol. 22, № 6.
266. Masahashi, N. Fabrication of bulk anatase TiO₂ by the spark plasma sintering method / N. Masahashi // Materials Science and Engineering A. – 2007. – Vol. 452–453. – P. 721–726.
267. Tailoring Ti₃SiC₂ Ceramic via a Strong Magnetic Field Alignment Method Followed by Spark Plasma Sintering / C. Hu, Y. Sakka, S. Grasso [et al.] // Journal of the American Ceramic Society. – 2011. – Vol. 94, № 3. – P. 742–748.
268. Impact of reactive precursors on the sintering of tin monoxide / S. S. Bhoi, M. Duttine, U.-C. Chung [et al.] // Journal of the European Ceramic Society. – 2022. – Vol. 42, № 4. – P. 1493–1500.
269. Low temperature spark plasma sintering of 45S5 Bioglass® / S. Grasso, R. K. Chinnam, H. Porwal [et al.] // Journal of Non-Crystalline Solids. – 2013. – Vol. 362. – P. 25–29.
270. Li, R.T. Al–Cr–Fe quasicrystals as novel reinforcements in Ti based composites consolidated using high pressure spark plasma sintering / R. T. Li, Z. L. Dong, K. A. Khor // Materials & Design. – 2016. – Vol. 102. – P. 255–263.
271. Effects of pressure on poly(ether-ether-ketone) (PEEK) sintering mechanisms / J. Sébilleau, S. Lemonnier, E. Barraud [et al.] // Journal of Applied Polymer Science. – 2019. – Vol. 136, № 24.
272. Cool-SPS: An opportunity for low temperature sintering of thermodynamically fragile materials / T. Herisson De Beauvoir, A. Sangregorio, I. Cornu [et al.] // Journal of Materials Chemistry C. – 2018. – Vol. 6, № 9. – P. 2229–2233.

273. Nanostructured $\text{BiMnO}_{3+\delta}$ obtained at ambient pressure: analysis of its multiferroicity / A. Castro, C. Correias, O. Peña [et al.] // *Journal of Materials Chemistry*. – 2012. – Vol. 22, № 19. – Art. numb. 9928.
274. Densification of MnSO_4 ceramics by Cool-SPS: Evidences for a complex sintering mechanism and magnetoelectric coupling / T. Hérisson de Beauvoir, F. Molinari, U. C. Chung-Seu [et al.] // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2018. – Vol. 38, № 11. – P. 3867–3874.
275. Cool-SPS stabilization and sintering of thermally fragile, potentially magnetoelectric, $\text{NH}_4\text{FeP}_2\text{O}_7$ / T. Herisson de Beauvoir, A. Sangregorio, A. Bertrand [et al.] // *Ceramics International*. – 2019. – Vol. 45, № 7. – P. 9674–9678.
276. Synthesis, sintering by Cool-SPS and characterization of $\text{A}_2\text{Cu}(\text{CO}_3)_2$ (A=K, Na): evidence for multiferroic and magnetoelectric cupricarbonates / T. Herisson de Beauvoir, A. Sangregorio, I. Cornu [et al.] // *Dalton Transactions*. – 2020. – Vol. 49, № 23. – P. 7820–7828.
277. Herisson de Beauvoir, T. Cool-Spark plasma sintering: An opportunity for the development of molecular ceramics / T. Herisson de Beauvoir, V. M. Villemot, Josse // *Solid State Sciences*. – 2020. – Vol. 102. – P. 106171.
278. Yamanoglu, R. Pressureless spark plasma sintering: a perspective from conventional sintering to accelerated sintering without pressure / R. Yamanoglu // *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*. – 2019. – Vol. 57, № 9–10. – P. 513–525.
279. Dudina, D. Fabrication of Porous Materials by Spark Plasma Sintering: A Review / D. Dudina, B. Bokhonov, E. Olevsky // *Materials*. – 2019. – Vol. 12, № 3. – Art. numb. 541.
280. The Development and application of spark plasma sintering technique in advanced metal structure materials: A review / X. Y. Li, Z. H. Zhang, X. W. Cheng [et al.] // *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*. – 2021. – Vol. 60, № 7–8. – P. 410–438.
281. Lin, Y.-S. Microchannelled hydroxyapatite components by sequential freeze drying and free pressureless spark plasma sintering / Y.-S. Lin, M.A. Meyers, E. A. Olevsky // *Advances in Applied Ceramics*. – 2012. – Vol. 111, № 5–6. – P. 269–274.
282. Bradbury, W. L. Production of SiC–C composites by free-pressureless spark plasma sintering (FPSPS) / W. L. Bradbury, E. A. Olevsky // *Scripta Materialia*. – 2010. – Vol. 63, № 1. – P. 77–80.
283. Initial stage of free pressureless spark-plasma sintering of vanadium carbide: determination of surface diffusion parameters / D. Giuntini, X. Wei, A. L. Maximenko [et al.] // *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. – 2013. – Vol. 41 – P. 501–506.
284. Pressureless sintering of chromium diboride using spark plasma sintering facility / K. Sairam, J. K. Sonber, T. S. R. C. Murthy [et al.] // *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. – 2016. – Vol. 58 – P. 165–171.
285. Production of porous $\text{Ti}_5\text{Al}_{2.5}\text{Fe}$ alloy via pressureless spark plasma sintering / R. Yamanoglu, N. Gulsoy, E. A. Olevsky [et al.] // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2016. – Vol. 680. – P. 654–658.
286. Pressureless spark plasma-sintered Bioglass®45S5 with enhanced mechanical properties and stress-induced new phase formation / L. Bertolla, I. Dlouhý, P. Tatarko [et al.] // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2017. – Vol. 37, № 7. – P. 2727–2736.
287. Dzmitry, M. A porous materials production with an electric discharge sintering / M. Dzmitry, B. Klimenty // *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. – 2016. – Vol. 59. – P. 67–77.
288. Grigoriev, E. G. Electro-discharge compaction of WC–Co and W–Ni–Fe–Co composite materials / E. G. Grigoriev, A. V. Rosliakov // *Journal of Materials Processing Technology*. – 2007. – Vol. 191, № 1–3. – P. 182–184.
289. Electro-discharge sintering of nanocrystalline NdFeB magnets: process parameters, microstructure, and the resulting magnetic properties / L. Leich, A. Röttger, R. Kuchenbecker [et al.] // *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. – 2020. – Vol. 31, № 22. – P. 20431–20443.
290. Wu, X. Effect of liquid phase on densification in electric-discharge compaction / X.

- Wu., J. Guo // *Journal of Materials Science*. – 2007. – Vol. 42, № 18. – P. 7787–7793.
291. Spark plasma extrusion (SPE): Prospects and potential / K. Morsi, A. El-Desouky, B. Johnson [et al.] // *Scripta Materialia*. – 2009. – Vol. 61, № 4. – P. 395–398.
292. Spark Plasma Extrusion and the Thermal Barrier Concept / L. Čelko, M. Menelaou, M. Casas-Luna [et al.] // *Metallurgical and Materials Transactions B*. – 2019. – Vol. 50, № 2. – P. 656–665.
293. Densification of silicon nitride powder by spark plasma extrusion / S. B. Alemán-Córdova, L. Ceja-Cárdenas, J. C. Méndez-García [et al.] // *Ceramics International*. – 2021. – Vol. 47, № 6. – P. 7966–7973.
294. Composites : Part A Spark plasma extrusion (SPE) of ball-milled aluminum and carbon nanotube reinforced aluminum composite powders / K. Morsi, A. M. K. Esawi, S. Lanka [et al.] // *Composites Part A*. – 2010. – Vol. 41, № 2. – P. 322–326.
295. Properties of single and dual matrix aluminum–carbon nanotube composites processed via spark plasma extrusion (SPE) / K. Morsi, A. M. K. Esawi, P. Borah [et al.] // *Materials Science and Engineering: A*. – 2010. – Vol. 527, № 21–22. – P. 5686–5690.
296. Kritsuk, A. Current assisted extrusion of metallic alloys: insight into microstructure formation and mechanical properties / A. Kritsuk, J. T. Cahill, O. A. Graeve // *Materials Science & Engineering A*. – 2018. – Vol. 717. – P. 62–67.
297. El-asfoury, M. S. Unraveling the thermoelectric performance of Bismuth Antimony/graphene nanocomposite synthesized by spark plasma extrusion / M. S. El-asfoury, S. M. Abdou, A. Nassef // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2021. – Vol. 887. – Art. numb. 161399.
298. Review of flash sintering: materials, mechanisms and modelling / M. Yu, S. Grasso, R. Mckinnon [et al.] // *Advances in Applied Ceramics*. – 2017. – Vol. 116, № 1. – P. 24–60.
299. Hybrid Flash-SPS of TiNiCu_{0.05}Sn with reduced thermal conductivity / F. Gucci, T. G. Saunders, B. Srinivasan [et al.] // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2020. – Vol. 837. – Art. numb. 155058.
300. Flash spark plasma sintering (FSPS) of pure ZrB₂ / S. Grasso, T. Saunders, H. Porwal [et al.] // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2014. – Vol. 97, № 8. – P. 2405–2408.
301. Thermoelectric properties of higher manganese silicide consolidated by flash spark plasma sintering technique / S. Choi, K. Kubo, N. Uchiyama [et al.] // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2022. – Vol. 921. – Art. numb. 166104.
302. Fracture resistance of binderless tungsten carbide consolidated by spark plasma sintering and flash sintering / I. Mazo, M. A. Monclus, J. M. Molina-Aldareguia [et al.] // *Open Ceramics*. – 2024. – Vol. 17. – Art. numb. 100533.
303. Flash spark plasma sintering of 3YSZ: introducing structural and microstructural heterogeneity by high heating rates / T. Hérisson de Beauvoir, E. Benard, G. Chevallier [et al.] // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2024. – Vol. 44, № 1. – P. 579–584.
304. Flash spark plasma sintering of pure TiB₂ / S. Failla, S. Fu, D. Sciti [et al.] // *Open Ceramics*. – 2021. – Vol. 5, № 1. – Art. numb. 100075.
305. Tokita, M. Progress of spark plasma sintering (SPS) method, systems, ceramics applications and industrialization / M. Tokita // *Ceramics*. – 2021. – Vol. 4, № 2. – P. 160–198.
306. Manière, C. Simultaneous spark plasma sintering of multiple complex shapes / C. Manière, E. Torresani, E. A. Olevsky // *Materials*. – 2019. – Vol. 12, № 2. – P. 1–14.
307. A sacrificial material approach for spark plasma sintering of complex shapes / C. Manière, L. Durand, A. Weibel [et al.] // *Scripta Materialia*. – 2016. – Vol. 124. – P. 126–128.
308. Spark plasma sintering and complex shapes: The deformed interfaces approach / C. Manière, E. Nigito, L. Durand [et al.] // *Powder Technology*. – 2017. – Vol. 320. – P. 340–345.
309. Temperature control during spark plasma sintering and application to up-scaling and complex shaping / T. Voisin, L. Durand, N. Karnatak [et al.] // *Journal of Materials Processing Technology*. – 2013. – Vol. 213, № 2. – P. 269–278.
310. Ironman, T. Exploration of viability of spark plasma sintering for commercial fabrication of nuclear fuel pellets / T. Ironman, J. Tulenko, G. Subhash // *Nuclear Technology*. –

2017. – Vol. 200, № 2. – P.144–158.

311. Behrens, S. Preparation of functional magnetic nanocomposites and hybrid materials: Recent progress and future directions / S. Behrens // *Nanoscale*. – 2011. – Vol. 3. – P. 877–892.

312. Толмачев, А. М. Адсорбция газов, паров и растворов / А. М. Толмачев. – Москва: ООО «Издательская группа «Граница», 2012. – 240 с.

313. Barrett, E. P. The Determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms / E. P. Barrett, L. G. Joyner, P. P. Halenda // *Journal of the American Chemical Society*. – 1951. – Vol. 73, № 1. – P. 373–380.

314. Lippens, B. C. Studies on pore systems in catalysts V. The t method / B. C. Lippens, J. H. de Boer // *Journal of Catalysis*. – 1965. – Vol. 4, № 3. – P. 319–323.

315. Giesche, H. Mercury porosimetry: A general (practical) overview / H. Giesche // *Particle & Particle Systems Characterization*. – 2006. – Vol. 23, № 1. – P. 9–19.

316. In situ time-resolved diffractometry at SSTRC / Evdokov O. V., Titov V.M., Tolochko B.P. [et al.] // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*. – 2009. – Vol. 603, № 1–2. – P. 194–195.

317. Synchrotron radiation research and application at VEPP-4 / P. A. Piminov, G. N. Baranov, A. V. Bogomyagkov [et al.] // *Physics Procedia*. – 2016. – Vol. 84. – P. 19–26.

318. One-coordinate X-ray detector OD-3M / V. M. Aulchenko, O. V. Evdokov, V. D. Kutovenko [et al.] // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*. – 2009. – Vol. 603, № 1–2. – P. 76–79.

319. Hydrothermal synthesis, structure and sorption performance to cesium and strontium ions of nanostructured magnetic zeolite composites / A. Dran'kov, O. Shichalin, E. Papynov [et al.] // *Nuclear Engineering and Technology*. – 2022. – Vol. 54, № 6. – P. 1991–2003.

320. Zhushchikhovskaya, I. S. Ancient ceramic casting molds from the southern russian Far East: Identification of alloy traces via application of nondestructive SEM-EDS and pXRF methods / I. S. Zhushchikhovskaya, I. Y. Buravlev // *Heritage*. – 2021. – Vol. 4, № 4. – P. 2643–2667.

321. Three-colored Sancai glazed ceramics excavated from Bohai sites in Primorye (Russia) / I. Y. Buravlev, E. I. Gelman, Lapo E.G. [et al.] // *Journal of Archaeological Science: Reports*. – 2022. – Vol. 41. – Art. numb. 103346.

322. ГОСТ Р 52126-2003. Отходы радиоактивные. Определение химической устойчивости отвержденных высокоактивных отходов методом длительного выщелачивания [Текст]. – Введ. 2004-01-01. – М.: Стандартинформ, 2003. – 12 с.

323. Impact of *Pseudomonas aeruginosa* bacteraemia in a tertiary hospital: Mortality and prognostic factors / A. Callejas-Díaz, C. Fernández-Pérez, A. Ramos-Martínez [et al.] // *Medicina Clinica*. – 2018. – Vol. 152, № 3. – P. 83–89.

324. ZrO₂-phosphates porous ceramic obtained via SPS-RS “*in situ*” technique: Bacteria test assessment / E.K. Papynov, O.O. Shichalin, Y.E. Skurikhina [et al.] // *Ceramics International*. – 2019. – Vol. 45, № 11. – P. 13838–13846.

325. World Medical Association World Medical Association Declaration of Helsinki / World Medical Association // *Bulletin of the world health organization*. – 2001. – Vol. 79, № 4. – P. 373–374.

326. Osteoporosis: ethiology, diagnosis and management / edit. B. L. Rigs, L. J. Melton. – Lippincott-Raven, 1995. – 524 p.

327. Hydrothermal conversion of Cs-polluted soil into pollucite for Cs immobilization / Y. Chen, Z. Jing, K. Cai [et al.] // *Chemical Engineering Journal*. – 2018. – Vol. 336. – P. 503–509.

328. Microporous and Mesoporous Materials Phase stability and thermo-elastic behavior of CsAlSiO₄ (ABW): A potential nuclear waste disposal material / G. D. Gatta, M. Merlini, P. Lotti [et al.] // *Microporous and mesoporous materials*. – 2012. – Vol. 163. – P. 147–152.

329. Immobilization of Cs and Sr in aluminosilicate matrices derived from natural zeolites / P. Cappelletti, G. Rapisardo, B. De. Gennaro [et al.] // *Journal of Nuclear Materials*. – 2011. –

Vol. 414, № 3. – P. 451–457.

330. Donald, I. W. Waste immobilization in glass and ceramic based hosts radioactive, toxic and hazardous wastes / I. W. Donald. – Chichester: John Wiley & Sons Ltd, 2010. – 507 p.

331. Microwave-assisted reactive sintering and lithium ion conductivity of $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ solid electrolyte / L. Hallopeau, D. Bregiroux, G. Rousse [et al.] // *Journal of Power Sources*. – 2018. – Vol. 378. – P. 48–52.

332. Obodovskiy, I. Radionuclide sources of ionizing radiation / I. Obodovskiy // *Radiation*. – Oxford: Elsevier, 2019. – P. 259–273.

333. Safe radioisotope thermoelectric generators and heat sources for space applications / R. C. O'Brien, R. M. Ambrosi, N. P. Bannister [et al.] // *Journal of Nuclear Materials*. – 2008. – Vol. 377, № 3. – P. 506–521.

334. National Research Council. Radiation Source Use and Replacement / – Washington, DC: National Academies Press, 2008. – 232 p.

335. Cenosphere-sourced hydrothermal synthesis of pollucite-analcime solid solutions as a low-temperature method to immobilize ^{137}Cs in a mineral-like form / T. A. Vereshchagina, E. A. Kutikhina, Y. Y. Chernykh [et al.] // *Journal of Nuclear Materials*. – 2020. – Vol. 532. – Art. numb. 152073.

336. Cerri, G. On the possibility to modify the $\text{CsAlSi}_5\text{O}_{12}/\text{CsAlSi}_2\text{O}_6$ ratio during the thermal transformation of Cs-clinoptilolite / G. Cerri, A. Brundu // *Microporous and Mesoporous Materials*. – 2022. – Vol. 335. – Art. numb. 111856.

337. Lee, K. Immobilization of ^{137}Cs as a crystalline pollucite surrounded by amorphous aluminosilicate / K. Lee, J. Kim // *Environmental Research*. – 2023. – Vol. 221. – Art. numb. 115309.

338. Effects of phosphate glass on Cs^+ immobilization in geopolymer glass-ceramics / Q. Liu, L. Feng, Y. Sun [et al.] // *Ceramics International*. – 2023. – Vol. 49, № 4. – P. 6545–6553.

339. Atomistic insight into the structure and diffusion properties of pollucite glass-ceramics / H. Yang, S. Ma, W. Duan [et al.] // *Ceramics International*. – 2022. – Vol. 48, № 8. – P. 11134–11144.

340. Алой, А. С. Источники гамма-излучения с цезием-137 (свойства, производство, применение) / А. С. Алой, С. В. Баранов, М. В. Логунов – Озерск: РИЦ ВРБ ФГУП «ПО «Маяк», 2013. – 232 с.

341. Kamiya, N. Crystal structure of pollucite / N. Kamiya, K. Nishi, Y. Yokomori // *Zeitschrift fur Kristallographie*. – 2008. – Vol. 223, № 9. – P. 584–590.

342. Final storage of radioactive cesium by pollucite hydrothermal synthesis / Y. Yokomori, K. Asazuki, N. Kamiya [et al.] // *Scientific Reports*. – 2014. – Vol. 4, № 1. – Art. numb. 4195.

343. Vitrification of CsA and CsX zeolites / E. Lima, A. Ibarra, P. Bosch [et al.] // *Studies in Surface Science and Catalysis*. – 2004. – Vol. 154, № 5. – P. 1907–1911.

344. Радиационно безопасные керамоматричные композиции как альтернативные зоны источников ионизирующего излучения на основе ^{137}Cs / О. О. Шичалин, Е. К. Папынов, А. А. Белов [и др.] // *Вопросы радиационной безопасности*. – 2019. – № 1. – С. 36–42.

345. Hydrothermal synthesis and spark plasma sintering of NaY zeolite as solid-state matrices for cesium-137 immobilization / О. О. Shichalin, Е. К. Papynov, V. A. Nepomnyushchaya [et al.] // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2022. – Vol. 42, № 6. – P. 3004–3014.

346. SPS technique for ionizing radiation source fabrication based on dense cesium-containing core / Е. К. Papynov, О. О. Shichalin, V. Y. Mayorov [et al.] // *Journal of Hazardous Materials*. – 2019. – Vol. 369. – P. 25–30.

347. Synthesis, characterization, photo-induced alignment, and surface orientation of poly(9,9-dioctylfluorene-alt-azobenzene)s / K. Kinashi, Y. Kambe, M. Misaki [et al.] // *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry*. – 2012. – Vol. 50, № 24. – P. 5107–5114.

348. Calcium silicate solid-state matrices from boric acid production waste for 60Co removal and immobilization by spark plasma sintering / O. O. Shichalin, S. B. Yarusova, N. P. Ivanov [et al.] // *Journal of Water Process Engineering*. – 2024. – Vol. 59, № 11. – Art. numb. 105042.
349. Study of adsorption and immobilization of Cs^+ , Sr^{2+} , Co^{2+} , Pb^{2+} , La^{3+} ions on Na-Faujasite zeolite transformed in solid state matrices / O. O. Shichalin, E. K. Papynov, N. P. Ivanov [et al.] // *Separation and Purification Technology*. – 2024. – Vol. 332. – Art. numb. 125662.
350. TiO_2 -decorated NaA zeolite membranes with improved separation stability for pervaporation dehydration of N, N-Dimethylacetamide / Y. Zhang, X. Zhu, S. Chen [et al.] // *Journal of Membrane Science*. – 2021. – Vol. 634. – Art. numb. 119398.
351. Novel preparation of low-cost support for NaA zeolite membrane by utilizing natural clay / G. Chen, J. Zhang, T. Ma [et al.] // *Applied Water Science*. – 2021. – Vol. 11, № 10. – Art. numb. 160.
352. Heavy metal adsorption with zeolites: the role of hierarchical pore architecture / M. Hong, L. Yu, Y. Wang [et al.] // *Chemical Engineering Journal*. – 2019. – Vol. 359. – P. 363–372.
353. Influence of the compensating cation nature on the water adsorption properties of zeolites / Z. Tahraoui, H. Nouali, C. Marichal [et al.] // *Molecules*. – 2020. – Vol. 25, № 4.
354. Ion-exchanged LTA zeolite derived nepheline phase $\text{NaAlSiO}_4\text{:Eu}^{2+}$ ceramic phosphor for laser illumination / Y. Fan, H. Lin, H. Liu [et al.] // *Ceramics International*. – 2021. – Vol. 47, № 21. – P. 30514–30522.
355. Gauden, P.A. Giles' classification of solute adsorption isotherms for binary non-electrolyte solutions via lattice DFT supported by experimental sorption data from aqueous solutions on carbonac. / P. A. Gauden, A. P. Terzyk, , P. Kowalczyk, G. L. Aranovich, M. D. Donohue, M. S. Ćwiertnia, S. Furmaniak, G. Rychlicki // *Carbon Materials: Theory and Practice* / edit. A. P. Terzyk, P. A. Gauden, P. Kowalczyk. – Kerala, India: Research Signpost, 2008. – P. 517–570.
356. Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids / C. H. Giles, T. H. MacEwan, S. N. Nakhwa [et al.] // *Journal of the Chemical Society*. – 1960. – P. 3973–3993.
357. Gesing, T.M. Crystal structure of a carbonate-nosean $\text{Na}[\text{AlSiO}_4]_6\text{CO}_3$ / T. M. Gesing, J.-C. Buhl // *European Journal of Mineralogy*. – 1998. – Vol. 10, № 1. – P. 71–78.
358. Letia, I. A. Contextual extension with concept maps in the argument interchange format / I. A. Letia, A. Groza // *Lecture Notes in Computer Science (including subseries Lecture Notes in Artificial Intelligence and Lecture Notes in Bioinformatics)* – 2009. – Vol. 5384 LNAI – P. 72–89.
359. Diouf, S. Densification mechanisms in spark plasma sintering: Effect of particle size and pressure / S. Diouf, A. Molinari // *Powder Technology*. – 2012. – Vol. 221. – P. 220–227.
360. Chaim, R. On densification mechanisms of ceramic particles during spark plasma sintering / R. Chaim // *Scripta Materialia*. – 2016. – Vol. 115. – P. 84–86.
361. Rahaman, M. N. Ceramic processing and sintering / M. N. Rahaman. – New York: CRC Press, 2017. – 875 p.
362. Bulatovic, S. M. Handbook of flotation reagents: chemistry, theory and practice / S. M. Bulatovic – Oxford: Elsevier B.V., 2015. – 226 p.
363. Borosilicate and aluminosilicate pollucite nanocrystals for the storage of radionuclides / G. Montagna, R. Arletti, G. Vezzadini [et al.] // *Powder Technology*. – 2011. – Vol. 208. – P. 491–495.
364. Safe trapping of cesium into pollucite structure by hot-pressing method / M. Omerašević, L. Matović, J. Ružić [et al.] // *Journal of Nuclear Materials*. – 2016. – Vol. 474. – P. 35–44.
365. Vance, E. R. Immobilization of high-level radioactive waste and used nuclear fuel for safe disposal in geological repository systems / E. R. Vance, B. D. Begg, D. J. Gregg // *Geological*

- Repository Systems for Safe Disposal of Spent Nuclear Fuels and Radioactive Waste (Second Edition) / edit. M. Apted, J. Ahn. – Oxford: Elsevier: Woodhead Publishing, 2017. – P. 269–295.
366. Grain growth during spark plasma and flash sintering of ceramic nanoparticles: A review / R. Chaim, G. Chevallier, A. Weibel [et al.] // *Journal of Materials Science*/ – 2018. – Vol. 53, № 5. – P. 3087–3105.
367. Bella, A.M.T. Rietveld refinement of the crystal structures of $\text{Rb}_2\text{XSi}_5\text{O}_{12}$ (X = Ni, Mn) / A. M. T. Bella, Henderson C.M.B. // *Acta Crystallographica Section E: Crystallographic Communications*. – 2016. – Vol. 72, № 2. – P. 249–252.
368. Magnetic multi-granule nanoclusters: A model system that exhibits universal size effect of magnetic coercivity / J. Sung Lee, J. Myung Cha, H. Young Yoon [et al.] // *Scientific Reports*. – 2015. – Vol. 5, № 1. – Art. numb. 12135.
369. Cullity, B. D. Introduction to magnetic materials / B. D. Cullity, C. D. Graham – Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., 2008. – 544 p.
370. Synthesis of amorphous KAlSi_3O_8 for cesium radionuclide immobilization into solid matrices using spark plasma sintering technique / S. B. Yarusova, O. O. Shichalin, A. A. Belov [et al.] // *Ceramics International*. – 2022. – Vol. 48, № 3. – P. 3808–3817.
371. de Groot, G. J. Determination of leaching characteristics of waste materials leading to environmental product certification / G. J. de Groot // *Stabilization and Solidification of Hazardous, Radioactive, and Mixed Wastes: 2nd Volume* / edit. TM Gilliam, CC Wiles. – USA: ASTM International, 1992. – P. 149–170
372. Kosson, D.S. An approach for estimation of contaminant release during utilization and disposal of municipal waste combustion residues / D. S. Kosson, H. A. Van Der Sloot, T. T. Eighmy // *Journal of Hazardous Materials*. – 1996. – Vol. 47, № 1-3. – P. 43–75.
373. Evaluation of Mechanical and Leaching Properties of Cement-Based Solidified Materials Encapsulating Cd-Exchanged Natural Zeolites / R. Cioffi, M. Pansini, D. Caputo [et al.] // *Environmental Technology*. – 1996. – Vol. 17, № 11. – P. 1215–1224.
374. Low temperature heat capacity of $\text{Cs}_2\text{Si}_4\text{O}_9$ / E. Suzuki, K. Nakajima, M. Osaka [et al.] // *Journal of Nuclear Science and Technology*. – 2020. – Vol. 57, № 7. – P. 852–857.
375. Technological solutions for long-term storage of partially used nuclear waste: A critical review / T. A. Kurniawan, M. H. D. Othman, D. Singh [et al.] // *Annals of Nuclear Energy*. – 2022. – Vol. 166. – Art. numb. 108736.
376. Semenishchev, V.S. Isotopes of strontium: properties and applications / V. S. Semenishchev, A. V. Voronina // *Strontium Contamination in the Environment* / edit. P. Pathak, D. K. Gupta. – Switzerland: Springer Nature, 2020. – P. 25–42.
377. Applications of ionizing radiation in materials processing / edit. Y. Sun, A.G. Chmielewski. – Warszawa: Institute of Nuclear Chemistry and Technology, 2017. – 244 p.
378. LI, G. A review of radioisotope batteries / G. LI, S. X. Zhang, Y. Zhou // *Chinese Science Bulletin*. – 2017. – Vol. 62, № 17. – P. 1831–1845.
379. DeNardo, S. J. Targeted radionuclide therapy for solid tumors: An overview / S. J. DeNardo, G. L. DeNardo // *International Journal of Radiation Oncology Biology Physics*. – 2006. – Vol. 66, № 2. – P. 89–95.
380. Low cost electron irradiator using $^{90}\text{Sr}+^{90}\text{Y}$ sources / R. M. V. Silva, W. Belinato, W. S. Santos [et al.] // *Radiation Physics and Chemistry*. – 2020. – Vol. 167, №11. – Art. numb. 108235.
381. Consolidation of high-level radioactive wastes into strontium titanate by CS method // R. Z. Zhang, J. Yang, D. K. Yan. [et al.] // *Materials Science Forum*. – 2012. – P. 625–630.
382. Leaching properties of immobilization of HLW into SrTiO_3 ceramics / R. Zhang, Y. Gao, J. Wang [et al.] // *Advanced Materials Research*. – 2011. – Vol. 332–334. – P. 1807–1811.
383. Influence of the sintering temperature on the Sr content in a $\text{Ca}_{(1-x-y)}\text{Ce}_x\text{Sr}_y\text{Al}_z\text{Ti}_{(1-z)}\text{O}_3$ perovskite (x = 0.04-0.16) co-doped with Ce / N. E. H. Kamel, Y. Mouheb, Z. Kamel, [et al.] // *Journal of Nuclear Materials*/ – 2016. – Vol. 477/ – P. 139–148.
384. Influence of sintering methods on microstructure and ionic conductivity of

- La_{1.95}Sr_{0.05}Zr₂O_{6.975} synthesized by co-precipitation / D. Huo, D. Gosset, D. Siméone [et al.] // *Solid State Ionics*. – 2015. – Vol. 278. – P. 181–185.
385. Characterization of Na_x(Ca/Sr)_{1-2x}Nd_xWO₄ complex tungstates fine-grained ceramics obtained by Spark Plasma Sintering / E. A. Potanina, A. I. Orlova, A. V. Nokhrin [et al.] // *Ceramics International*. – 2018. – Vol. 44, № 4. – P. 4033–4044.
386. Fine-grained tungstates SrWO₄ and NaNd(WO₄)₂ with the scheelite structure prepared by spark Plasma Sintering / E. A. Potanina, A. I. Orlova, A. V. Nokhrin [et al.] // *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. – 2019. – Vol. 64, № 3. – P. 296–302.
387. Synthesis, thermal expansion behavior and sintering of sodium zirconium nickel and calcium zirconium nickel phosphates / D. O. Savinykh, S. A. Khainakov, M. S. Boldin [et al.] // *Inorganic Materials*. – 2021. – Vol. 57, № 5. – P. 529–540.
388. Facile fabrication of metakaolin/slag-based zeolite microspheres (M/SZMs) geopolymer for the efficient remediation of Cs⁺ and Sr²⁺ from aqueous media / H. Lei, Y. Muhammad, K. Wang [et al.] // *Journal of Hazardous Materials*. – 2021. – Vol. 406. – Art. numb. 124292.
389. Immobilization of simulated An³⁺ into synthetic Gd₂Zr₂O₇ ceramic by SPS without occupation or valence design / F. Luo, H. Tang, X. Shu [et al.] // *Ceramics International*. – 2021. – Vol. 47, № 5. – P. 6329–6335.
390. Rapid immobilization of complex simulated radionuclides by as-prepared Gd₂Zr₂O₇ ceramics without structural design / X. Shu, Q. Qing, B. Li [et al.] // *Journal of Nuclear Materials*. – 2019. – Vol. 526. – Art. numb. 151782.
391. Hybrid sol–gel and spark plasma sintering to produce perovskite-like SrTiO₃ ceramics for radioactive waste isolation / A. A. Belov, O. O. Shichalin, E. K. Papynov [et al.] // *Journal of Composites Science*. – 2023. – Vol. 7, № 10.
392. Kikuchi, A. A large thermoelectric figure of merit of La-doped SrTiO₃ prepared by combustion synthesis with post-spark plasma sintering / A. Kikuchi, N. Okinaka, T. Akiyama // *Scripta Materialia*. – 2010. – Vol. 63, № 4. – P. 407–410.
393. Ito, M. Transport properties of thermoelectric SrTiO₃ synthesized by polymerized complex method and spark plasma sintering / M. Ito, N. Ohira // *Journal of Physics: Conference Series*. – 2010. – Vol. 232, № 1.
394. Roy, P. Effect of spark plasma sintering (SPS) on the thermoelectric properties of SrTiO₃:15 at% Nb / P. Roy, V. Pal, T. Maiti // *Ceramics International*. – 2017. – Vol. 43, № 15. – P. 12809–12813.
395. Fabrication and thermoelectric properties of SrTiO₃–TiO₂ composite ceramics / A. P. Zavjalov, G. A. Lyubas, M. R. Sharafutdinov // *Ceramics International*. – 2022. – Vol. 48, № 24. – P. 36500–36514.
396. Synthesis of perovskite-like SrTiO₃ ceramics for radioactive strontium immobilization by spark plasma sintering-reactive synthesis / E. K. Papynov, A. A. Belov, O. O. Shichalin [et al.] // *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. – 2021. – Vol. 66, № 5. – P. 645–653.
397. Formation and properties of some Nb-doped SrTiO₃-based solid solutions / A. Ianculescu, A. Brăileanu, M. Zaharescu [et al.] // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. – 2003. – Vol. 72, № 1. – P. 173–180.
398. High-Temperature gravimetric study on the kinetics of the formation of SrTiO₃ by solid state reaction of SrCO₃ and TiO₂ / E. Niwa, K. Sato, K. Yashiro [et al.] // *ECS Transactions*. – 2019. – Vol. 16, № 44. – P. 205–210.
399. High-temperature defect structure and crystal structure of perovskite type oxides / S. Nakayama, K. Sato, K. Yashiro [et al.] // *ECS Meeting Abstracts*. – 2009. – Art. numb. MA2009-02 1309.
400. An evaluation of arsenic release from monolithic solids using a modified semi-dynamic leaching test / D. Dermatas, D. H. Moon, N. Menounou [et al.] // *Journal of Hazardous Materials*. – 2004. – Vol. 116, № 1–2. – P. 25–38.
401. Karadimas, G. Ceramic matrix composites for aero engine applications—A Review /

- G. Karadimas, K. Salonitis // *Applied Sciences*. – 2023. – Vol. 13, № 5.
402. Eom, J. H. Processing and properties of macroporous silicon carbide ceramics: A review / J. H. Eom, Y. W. Kim, S. Raju // *Journal of Asian Ceramic Societies*. – 2013. – Vol. 1, № 3. – P. 220–242.
403. Case study of failure in a glass-sealed SiC/SiC-based composite creep tested at 1100°C in air / I. J. Davies, T. Ogasawara, T. Ishikawa [et al.] // *Materials Letters*. – 2001. – Vol. 48, № 3–4. – P. 205–209.
404. Ferraris, M. Glass coating for SiCf/SiC composites for high-temperature application / M. Ferraris, M. Montorsi, M. Salvo // *Acta Materialia*. – 2000. – Vol. 48, № 18–19. – P. 4721–4724.
405. SiC–SiCf CMC manufacturing by hybrid CVI–PIP techniques: process optimisation / A. Ortona, A. Donato, G. Filacchioni [et al.] // *Fusion Engineering and Design*. – 2000. – Vol. 51–52. – P. 159–163.
406. DiCarlo, J. A. Fracture mechanisms for SiC fibers and SiC/SiC composites under stress-rupture conditions at high temperatures / J. A. DiCarlo, H. M. Yun, J. B. Hurst // *Applied Mathematics and Computation*. – 2004. – Vol. 152, № 2. – P. 473–481.
407. Deng, Y. Thermal-mechanical-oxidation coupled first matrix cracking stress model for fiber reinforced ceramic-matrix composites / Y. Deng, W. Li, J. Ma, Y. Li // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2021. – Vol. 41, № 7. – P. 4016–4024.
408. Direct ink writing of ZrB₂-SiC chopped fiber ceramic composites / J. W. Kemp, A. A. Diaz, E. C. Malek [et al.] // *Additive Manufacturing*. – 2021. – Vol. 44. – Art. numb. 102049.
409. *Advances in Ceramics - Synthesis and Characterization, Processing and Specific Applications* / edit. C. Sikalidis. – InTech, 2011. – 534 p.
410. Zhu, S. Monotonic tension, fatigue and creep behavior of SiC-fiber-reinforced SiC-matrix composites: a review / S. Zhu // *Composites Science and Technology*. – 1999. – Vol. 59, № 6. – P. 833–851.
411. Gallet, S. Le Stability in air at ambient temperature of BN coatings processed from BCl₃-NH₃-H₂ gas mixtures / S. Gallet // *Advanced Materials* / edit. W. Krenkel, R. Naslain, H. Schneider. – Wiley, 2001. – P. 187–192.
412. Uday, M.B. Current issues and problems in the joining of ceramic to metal / M. B. Uday, M. N. Ahmad-Fauzi, A. M. Noor, S. Rajoo // *Joining Technologies* / edit. Ishak M. – InTech, 2016. – P. 159–193.
413. Ваганова, М. Л. Соединение керамических материалов методом искрового плазменного спекания / М. Л. Ваганова, О. Ю. Сорокин, И. В. Осин // *Авиационные материалы и технологии*. – 2017. – С. 306–317.
414. A review paper on effect of the welding process of ceramics and metals / Y. Zhang, Y. Chen, D. Yu [et al.] // *Journal of Materials Research and Technology*. – 2020. – Vol. 9, № 6. – P. 16214–16236.
415. Naslain, R. Design, preparation and properties of non-oxide CMCs for application in engines and nuclear reactors: an overview / R. Naslain // *Composites Science and Technology*. – 2004. – Vol. 64, № 2. – P. 155–170.
416. Advances in modifications and high-temperature applications of silicon carbide ceramic matrix composites in aerospace: A focused review / X. Wang, X. Gao, Z. Zhang [et al.] // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2021. – Vol. 41, № 9. – P. 4671–4688.
417. Novel processing strategy and challenges on whisker-reinforced ceramic matrix composites / X. Lv, F. Ye, L. Cheng [et al.] // *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. – 2022. – Vol. 158. – Art. numb. 106974.
418. Nascimento R.M. do Review Article: recent advances in metal-ceramic brazing / R. M. do Nascimento, A. E. Martinelli, A. J. A. Buschinelli // *Cerâmica*. – 2003. – Vol. 49, № 312. – P. 178–198.
419. Brazing SiC ceramic using novel B₄C reinforced Ag-Cu-Ti composite filler / X. Dai, J. Cao, Z. Chen [et al.] // *Ceramics International*. – 2016. – Vol. 42, № 5. – P. 6319–6328.

420. Preparation of porous SiC-ceramics by sol-gel and spark plasma sintering / E. P. Simonenko, N. P. Simonenko, E. K. Papynov [et al.] // *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. – 2017. – Vol. 82, № 3. – P. 748–759.
421. Воронов, В. А. Влияние вискеров карбида кремния на физико-механические свойства керамического композиционного материала ZrB_2/SiC / В. А. Воронов, Ю. Е. Лебедева, А. С. Чайникова [и др.] // *Неорганические материалы*. – 2022. – Т. 58, № 1. – С. 110–116.
422. Joining of C/SiC materials by spark plasma sintering / V. Tsakiris, W. Kappel, D. Talpeanu [et al.] // *Advanced Materials Research*. – 2014. – Vol. 1029. – P. 200–205.
423. Joining of silicon carbide and graphite by spark plasma sintering / T. Okuni, Y. Miyamoto, H. Abe // *Ceramics International*. – 2014. – Vol. 40. – P. 1359–1363.
424. Joining of C/SiC composites by spark plasma sintering technique / S. Rizzo, S. Grasso, M. Salvo [et al.] // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2014. – Vol. 34, № 4. – P. 903–913.
425. Чуклинов, С. В. Получение функционально-градиентных материалов на основе карбида кремния и высоколегированной стали по технологии искрового плазменного спекания / С. В. Чуклинов, В. И. Сергиенко, Е. К. Папынов [и др.] // *Журнал неорганической химии*. – 2023. – Т. 68, № 1 – С. 115–132.
426. Папынов, Е. К. Формирование неразъемного соединения карбидокремниевой керамики и жаропрочного сплава с применением искрового плазменного спекания / Е. К. Папынов, С. В. Чуклинов, О. О. Шичалин, // *Авиационные двигатели*. – 2024. – № (3)24. – С. 3–12.
427. Карбид кремния / под ред. Г. Хениш, Р. Рой. – Москва, 1972. – 386 с.
428. Graphite creep negation during flash spark plasma sintering under temperatures close to 2000 °C / C. Manière, G. Lee, J. McKittrick [et al.] // *Carbon*. – 2020. – Vol. 162. – P. 106–113.
429. Carbon uptake during spark plasma sintering: Investigation through the analysis of the carbide “footprint” in a Ni-W alloy / B. B. Bokhonov, A. V. Ukhina, D. V. Dudina [et al.] // *RSC Advances*. – 2015. – Vol. 5, № 98. – P. 80228–80237.
430. Influence of graphite contamination on the optical properties of transparent spinel obtained by spark plasma sintering / G. Bernard-Granger, N. Benameur, C. Guizard [et al.] // *Scripta Materialia*. – 2009. – Vol. 60, № 3. – P. 164–167.
431. A comprehensive study of the carbon contamination in tellurite glasses and glass-ceramics sintered by spark plasma sintering (SPS) / A. Bertrand, J. Carreaud, G. Delaizir [et al.] // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2014. – Vol. 97, № 1. – P. 163–172.
432. Synthesis of High-Density Pellets of Uranium Dioxide by Spark Plasma Sintering in Dies of Different Types / E. K. Papynov, O. O. Shichalin, A. Y. Mironenko // *Radiochemistry* – 2018. – Vol. 60, № 4. – P. 362–370.
433. Thermal conductivity analysis of SiC ceramics and fully ceramic microencapsulated fuel composites / H.-G. Lee, D. Kim, S. J. Lee [et al.] // *Nuclear Engineering and Design*. – 2017. – Vol. 311. – P. 9–15.
434. Effect of grain boundaries on thermal conductivity of silicon carbide ceramic at 5 to 1300 K / K. Watari, H. Nakano, K. Sato [et al.] // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2003. – Vol. 86, № 10. – P. 1812–1814.
435. Obtaining bulk products from Cu-SiC metal-matrix composite for energy-efficient heat-conducting systems / D. S. Nikitin, I. I. Shanenkov, A. Nassyrbayev [et al.] // *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University Geo Assets Engineering*. – 2023. – Vol. 334, № 7. – P. 93–101.
436. Reduced thermal conductivity and improved ZT of Cu-doped SnS-based bulk thermoelectric materials via compositing SnS nano-fiber strategy / Y. Qin, M. Xie, Y. Zhang [et al.] // *Ceramics International*. – 2023. – Vol. 49, № 22. – P. 34481–34489.
437. Murray, J. L. The Ag-Ti (Silver-Titanium) system / J. L. Murray, K. J. Bhansali // *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*. – 1983. – Vol. 4, № 2. – P. 178–183.

438. Joining of Cf/SiC composite and stainless steel via Ag+Ti filler in-situ alloying / W. Wang, Y. Wang, J. Huang [et al.] // *Journal of Materials Processing Technology*. – 2019. – Vol. 274. – Art. numb. 116295.
439. Лякишев, Н. П. Диаграммы состояния двойных металлических систем. Том 1. / Н.П. Лякишев. – Москва: Машиностроение, 1996. – 992 с.
440. Кушнер, В. С. Материаловедение: учебное пособие / В. С. Кушнер, А. С. Верещака, А. Г. Схиртладзе, Д. А. Негров, О. Ю. Бургонова. – Омск: Издательство ОмГТУ, 2008. – 223 с.
441. Илларионов, А. Г. Технологические и эксплуатационные свойства титановых сплавов: учебное пособие / А. Г. Илларионов, А. А. Попов / под ред. С.Л. Демаков. – Екатеринбург: Уральский федеральный университет, 2014. – 137 с.
442. In-situ fabrication of high-strength SiC joints utilizing a novel CoCrFeNiTiMo high-entropy alloy filler / C. Huang, J. Chen, H. Zhang [et al.] // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2024. – Vol. 107(12). – P. 8583-8596.
443. Nassab, R. S. Orbital exenteration for advanced periorbital skin cancers: 20 years experience / R. S. Nassab, S. S. Thomas, D. Murray // *Journal of Plastic, Reconstructive and Aesthetic Surgery*. – 2007. – Vol. 60, № 10. – P. 1103–1109.
444. Wladis, E. J. Periorbital necrotizing fasciitis / E. J. Wladis // *Survey of Ophthalmology* – 2022. – Vol. 67, № 5. – P. 1547–1552.
445. Eyelid and periorbital necrotizing fasciitis, a severe preseptal infection, a systemic review of the literature and anatomical illustrations / L. Passemard, S. Hida, A. Barrat [et al.] // *Journal of Stomatology, Oral and Maxillofacial Surgery*. – 2023. – Art. numb. 101498.
446. Role of radiation therapy in non-melanoma cancers, lymphomas and sarcomas of the skin: Systematic review and best practice in 2016 / M. Fort, S. Guet, L. Colson-Durand [et al.] // *Critical Reviews in Oncology/Hematology*. – 2016. – Vol. 99. P. 200–213.
447. Vaidya, J. S. Principles of cancer treatment by radiotherapy / J. S. Vaidya // *Surgery (Oxford)*. – 2024. – Vol. 42, № 3. – P. 139–149.
448. Biological response of cancer cells to radiation treatment / R. Baskar, J. Dai, R. Wenlong [et al.] // *Frontiers in Molecular Biosciences*. – 2021. – Vol. 8. – Art. 761672.
449. Green lightweight lead-free Gd₂O₃/epoxy nanocomposites with outstanding X-ray attenuation performance / L. B. T. La, C. Leatherday, Y.-K. Leong [et al.] // *Composites Science and Technology*. – 2018. – Vol. 163. – P. 89–95.
450. X-ray shielding behavior of garment woven with melt-spun polypropylene monofilament / M. Mirzaei, M. Zarrebini, A. Shirani [et al.] // *Powder Technology*. – 2019. – Vol. 345. – P. 15–25.
451. Nambiar, S. Polymer-composite materials for radiation protection / S. Nambiar, J. T. W. Yeow // *ACS Applied Materials & Interfaces*. – 2012. – Vol. 4, № 11. – P. 5717–5726.
452. X-ray absorption anomaly of well-characterized multiwall carbon nanotubes / F. Khoerunnisa, R. Futamura, S. Mukai [et al.] // *Carbon*. – 2019. – Vol. 145. – P. 209–217.
453. Kim, Y. Enhanced X-ray shielding ability of polymer–nonleaded metal composites by multilayer structuring / Y. Kim, S. Park, Y. Seo // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 2015. – Vol. 54, № 22. – P. 5968–5973.
454. Sonsilphong, A. Light-weight radiation protection by non-lead materials in X-ray regimes // 2014 International Conference on Electromagnetics in Advanced Applications (ICEAA). – Aruba: IEEE, 2014. – P. 656–658.
455. Dosimetric evaluation of lead and tungsten eye shields in electron beam treatment / A. S. Shiu, S. S. Tung, R. J. Gastorf [et al.] // *International Journal of Radiation Oncology Biology Physics*. – 1996. – Vol. 35, № 3. – P. 599–604.
456. Verdipoor K. Photon mass attenuation coefficients of a silicon resin loaded with WO₃, PbO, and Bi₂O₃ Micro and Nano-particles for radiation shielding / K. Verdipoor, A. Alemi, A. Mesbahi // *Radiation Physics and Chemistry*. – 2018. – Vol. 147. – P. 85–90.
457. Nambiar, S. Polymer nanocomposite-based shielding against diagnostic X-rays / S.

- Nambiar, E. K. Osei, J. T. W. Yeow // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2013. – Vol. 127, № 6. – P. 4939–4946.
458. Application of a dummy eye shield for electron treatment planning / S. K. Kang, S. Park, T. Hwang [et al.] // *Journal of Radiation Research*. – 2013. – Vol. 54, № 1. – P. 174–181.
459. Eye Shielding during head CT scans: dose reduction and image quality evaluation / Y. H. Lee, S. H. Yang, Y. K. Lin [et al.] // *Academic Radiology*. – 2020. – Vol. 27, № 11. – P. 1523–1530.
460. Radiotherapy for 41 patients with stages I and II MALT lymphoma: A retrospective study / H. Yamashita, K. Nakagawa, T. Asari [et al.] // *Radiotherapy and Oncology*. – 2008. – Vol. 87, № 3. – P. 412–417.
461. Tantalum oxide nanoparticles for the quantitative contrast-enhanced computed tomography of ex vivo human cartilage: assessment of biochemical composition and biomechanics / T. Lawson, A. Joenathan, A. Patwa [et al.] // *ACS Nano*. – 2021. – Vol. 15, № 12. – P. 19175–19184.
462. Microstructure and properties of monolayer, bilayer and multilayer Ta₂O₅-based coatings on biomedical Ti-6Al-4V alloy by magnetron sputtering / Z. Ding, Q. Zhou, Y. Wang [et al.] // *Ceramics International*. – 2021. – Vol. 47, № 1. – P. 1133–1144.
463. Bioactive Ceramics Based on ZrO₂ Doped with Ta₂O₅: Preparation and Properties / D. N. Grishchenko, A. V. Golub, V. G. Kuryavii // *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. – 2021. – Vol. 66, № 10. – P. 1592–1599.
464. Hummel, H. -U. Tantaloxyde durch gasphasenhydrolyse, druckhydrolyse und transportreaktion aus 2H-TaS₂: Synthesen von TT-Ta₂O₅ und T-Ta₂O₅ und kristallstruktur von T-Ta₂O₅ / H. -U. Hummel, R. Fackler, P. Remmert // *Chemische Berichte*. – 1992. – Vol. 125, № 3. – P. 551–556.
465. Stephenson, N. C. Structural systematics in the binary system Ta₂O₅–WO₃. V. The structure of the low-temperature form of tantalum oxide L-Ta₂O₅ / N. C. Stephenson., R. S. Roth // *Acta Crystallographica Section B Structural Crystallography and Crystal Chemistry*. – 1971. – Vol. 27, № 5. – P. 1037–1044.
466. 3D printed zirconia ceramic hip joint with precise structure and broad-spectrum antibacterial properties / Y. Zhu, K. Liu, J. Deng [et al.] // *International Journal of Nanomedicine*. – 2019. – Vol. 14. – P. 5977–5987.
467. Research progress on the design and performance of porous titanium alloy bone implants / C. Song, L. Liu, Z. Deng [et al.] // *Journal of Materials Research and Technology*. – 2023. – Vol. 23. – P. 2626–2641.
468. Davaie, S. Different types of bioceramics as dental pulp capping materials: A systematic review / S. Davaie, T. Hooshmand, S. Ansarifard // *Ceramics International*. – 2021. – Vol. 47, № 15. – P. 20781–20792.
469. Clinical performance of short and extrashort dental implants with wide diameter: A systematic review with meta-analysis / V. F. Vargas-Moreno, M. C. de O. Ribeiro, R. S. Gomes [et al.] // *The Journal of Prosthetic Dentistry*. – 2023. – Vol. 132, № 6. – P. 1260.e1–1260.e13.
470. Stevens, M. M. Biomaterials for bone tissue engineering / M. M. Stevens // *Materials Today*. – 2008. – Vol. 11, № 5. – P. 18–25.
471. Role of hydroxyapatite nanoparticle size in bone cell proliferation / Y. Cai, Y. Liu, W. Yan [et al.] // *Journal of Materials Chemistry*. – 2007. – Vol. 17, № 36. – Art. numb. 3780.
472. Izhizaki, K. Porous materials: Proces technology and application / K. Izhizaki, S. Komarneni, M. Nanko / edit. R. Ford. – Springer US, 1998. – 240 p.
473. Effects of HA/ZrO₂ composite powder on mesenchymal stem cells proliferation and osteogenic differentiation / R. Quan, Y. Tang, Z. Huang [et al.] // *Ceramics International*. – 2012. – Vol. 38, № 8. – P. 6621–6628.
474. Rapacz-Kmita, A. HAp-ZrO₂ composite coatings prepared by plasma spraying for biomedical applications / A. Rapacz-Kmita, A. Ślósarczyk, Z. Paszkiewicz // *Ceramics International*. – 2005. – Vol. 31, № 4. – P. 567–571.

475. Wang, L. N. Enhancing the bioactivity of zirconium with the coating of anodized ZrO₂ nanotubular arrays prepared in phosphate containing electrolyte / L. N. Wang, J. L. Luo // *Electrochemistry Communications*. – 2010. – Vol. 12, № 11. – P. 1559–1562.
476. Bezzina, S. Effects of the sintering process on the different properties of alumina/hydroxyapatite nanobiocomposites / S. Bezzina, A. B. Khoshaim // *Applied Physics A*. – 2021. – Vol. 127, № 6. – P. 428.
477. Nandha Kumar, P. Phase transition mechanisms involved in the formation of structurally stable β -Ca₃(PO₄)_{2- α} -Al₂O₃ composites // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2017. – Vol. 37, № 8. – P. 2953–2963.
478. Reactive spark plasma synthesis of porous bioceramic wollastonite / E. K. Papynov, O. O. Shichalin, I. Y. Buravlev [et al.] // *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. – 2020. – Vol. 65, № 2. – P. 263–270.
479. Synthetic CaSiO₃ sol-gel powder and SPS ceramic derivatives: “In vivo” toxicity assessment / E. K. Papynov, O. O. Shichalin, V. I. Apanasevich [et al.] // *Progress in Natural Science: Materials International*. – 2019. – Vol. 29, № 5. – P. 569–575.
480. Rapacz-Kmita, A. Mechanical properties of HAp-ZrO₂ composites / A. Rapacz-Kmita, A. Ślósarczyk, Z. Paszkiewicz // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2006. – Vol. 26, № 8. – P. 1481–1488.
481. Silva, V. V. Microstructural and mechanical study of zirconia-hydroxyapatite (ZH) composite ceramics for biomedical applications / V. V. Silva, F.S. Lameiras, R.Z. Domingues // *Composites Science and Technology*. – 2001. – Vol. 61, № 2. – P. 301–310.
482. Development of a bioactive implant for repair and potential healing of cranial defects: Technical note / T. Engstrand, L. Kihlström, E. Neovius [et al.] // *Journal of Neurosurgery*. – 2014. – Vol. 120, № 1. – P. 273–277.
483. Lashneva, V. V. Bioceramic based on zirconium dioxide / V. V. Lashneva, A. V. Shevchenko, E. V. Dudnik // *Glass and Ceramics*. – 2009. – Vol. 66, № 3–4. – P. 140–143.
484. Preparation of m-ZrO₂ compacts by microwave sintering / X. Pian, B. Fan, H. Chen [et al.] // *Ceramics International*. – 2014. – Vol. 40. – P. 10483–10488.
485. Ergun, C. Enhanced phase stability in hydroxylapatite/zirconia composites with hot isostatic pressing / C. Ergun // *Ceramics International*. – 2011. – Vol. 37, № 3. – P. 935–942.
486. Mehrer, H. *Diffusion in Solids* / H. Mehrer / edit. M. Cardona, P. Fulde, K. von Klitzing, H.-J. Queisser. – Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2007. – 654 p.
487. Rapid rate sintering of nano-grained ZrO₂-based composites using pulse electric current sintering method / M. Yoshimura, T. Ohji, M. Sando [et al.] // *Journal of Materials Science Letters*. – 1998. – Vol. 17, № 16. – P. 1389–1391.
488. Preparation of MB₂/SiC and MB₂/SiC-MC (M = Zr or Hf) powder composites which are promising materials for design of ultra-high-temperature ceramics / E. P. Simonenko, N. P. Simonenko, D. V. Sevastyanov [et al.] // *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. – 2016. – Vol. 61, № 13. – P. 1649–1676.
489. Kumar, R. Spark plasma sintering and in vitro study of ultra-fine HA and ZrO₂-HA powders / R. Kumar, P. Cheang, K. Khor // *Journal of Materials Processing Technology*. – 2003. – Vol. 140, № 1–3. – P. 420–425.
490. Rao, R. R. Synthesis and sintering of hydroxyapatite – zirconia composites / R. R. Rao, T. S. Kannan // *Materials Science*. – 2002. – Vol. 20. – P. 187–193.
491. Dudina, D. V. Reactive spark plasma sintering: Successes and challenges of nanomaterial synthesis / D. V. Dudina, A. K. Mukherjee // *Journal of Nanomaterials*. – 2013. – Vol. 2013. – Art. ID 625218.
492. The effect of varying Al₂O₃ percentage in hydroxyapatite/Al₂O₃ composite materials: Morphological, chemical and cytotoxic evaluation / L. M. Epure, S. Dimitrievska, Y. Merhi [et al.] // *Journal of Biomedical Materials Research Part A*. – 2007. – P. 1009–1023.
493. Viswanath, B. Interfacial reactions in hydroxyapatite/alumina nanocomposites / B. Viswanath, N. Ravishankar // *Scripta Materialia*. – 2006. – Vol. 55, № 10. – P. 863–866.

494. Juang, H. Y. Fabrication and mechanical properties of hydroxyapatite-alumina composites / H. Y. Juang, M. H. Hon // *Materials Science and Engineering: C*. – 1994. – Vol. 2, № 1–2. – P. 77–81.
495. Structural and spectroscopic characterization of a series of potassium- and/or sodium-substituted β -tricalcium phosphate / S. Quillard, M. Paris, P. Deniard [et al.] // *Acta Biomaterialia*. – 2011. – Vol. 7, № 4. – P. 1844–1852.
496. Preferential occupancy of strontium in the hydroxyapatite lattice in biphasic mixtures formed from non-stoichiometric calcium apatites / P. Nandha Kumar, S. K. Mishra, R. Udhay Kiran [et al.] // *Dalton Transactions*. – 2015. – Vol. 44, № 17. – P. 8284–8292.
497. Kumar, P. N. Probing the limit of magnesium uptake by β -tricalcium phosphate in biphasic mixtures formed from calcium deficient apatites / P. N. Kumar, S. K. Mishra, S. Kannan // *Journal of Solid State Chemistry*. – 2015. – Vol. 231. – P. 13–19.
498. Preparation and characterization of β -tricalcium phosphate co-doped with monovalent and divalent antibacterial metal ions / N. Matsumoto, K. Sato, K. Yoshida [et al.] // *Acta Biomaterialia*. – 2009. – Vol. 5, № 8. – P. 3157–3164.
499. Site occupancy and mechanisms of thermally stimulated luminescence in $\text{Ca}_9\text{Ln}(\text{PO}_4)_7$ (Ln = lanthanide) / A. Bessière, R.A. Benhamou, G. Wallez [et al.] // *Acta Materialia*. – 2012. – Vol. 60, № 19. – P. 6641–6649.
500. Evis, Z. Hydroxylapatite-zirconia composites: Thermal stability of phases and sinterability as related to the CaO-ZrO_2 phase diagram / Z. Evis, C. Ergun, R.H. Doremus // *Journal of Materials Science*. – 2005. – Vol. 40, № 5. – P. 1127–1134.
501. A complex approach to assessing porous structure of structured ceramics obtained by SPS technique / E. K. Papynov, A. S. Portnyagin, E. B. Modin, [et al.] // *Materials Characterization*. – 2018. – Vol. 145. – P. 294–302.
502. Application of carbonaceous template for porous structure control of ceramic composites based on synthetic wollastonite obtained via Spark Plasma Sintering / E. K. Papynov, V. Y. Mayorov, A. S. Portnyagin [et al.] // *Ceramics International*. – 2015. – Vol. 41, № 1. – P. 1171–1176.
503. Suchanek, W. Processing and properties of hydroxyapatite-based biomaterials for use as hard tissue replacement implants / W. Suchanek, M. Yoshimura // *Journal of Materials Research*. – 1998. – Vol. 13, № 01. – P. 94–117.
504. Ravaglioli, A. Bioceramics / A. Ravaglioli, A. Krajewski. –Netherlands: Springer, 1992. – 422 p.
505. Peppas, N. A. Handbook of biomaterial properties / N. A. Peppas / edit. J. Black, G. Hastings. – Springer US, 1998. – 590 p.
506. Vallet-Regi, M. Bio Ceramics with clinical applications / M. Vallet-Regi /edit. M. Vallet-regí. – John Wiley & Sons Ltd, 2014. – 482 p.
507. Hard and soft tissue responses to three different implant materials in a dog model / K. Igarashi, K. Nakahara, M. Haga-Tsujimura [et al.] // *Dental Materials Journal*. – 2015. – Vol. 34, № 5. – P. 692–701.
508. Anderson, J. M. Foreign body reaction to biomaterials / J. M. Anderson, A. Rodriguez, D. T. Chang // *Seminars in Immunology*. – 2008. – Vol. 20, № 2. – P. 86–100.
509. Sol-gel (template) synthesis of osteoplastic $\text{CaSiO}_3/\text{HAp}$ powder biocomposite: “In vitro” and “in vivo” biocompatibility assessment / E. K. Papynov, O. O. Shichalin, V. I. Apanasevich [et al.] // *Powder Technology*. – 2020. – Vol. 367. – P. 762–773.
510. Osseointegration of zirconia implants: An SEM observation of the bone-implant interface / R. Depprich, H. Zipprich, M. Ommerborn [et al.] // *Head and Face Medicine*. – 2008. – Vol. 4, № 1. –P. 1–7.
511. Bosshardt, D. D. Osseointegration of titanium, titanium alloy and zirconia dental implants: current knowledge and open questions / D. D. Bosshardt, V. Chappuis, D. Buser // *Periodontology 2000*. – 2017. – Vol. 73, № 1. – P. 22–40.
512. Influence of implant material and surface on differentiation and proliferation of human

- adipose-derived stromal cells / S. Jung, L. Bohner, M. Hanisch [et al.] // *International Journal of Molecular Sciences*. – 2018. – Vol. 19 – № 12.
513. Weitzmann, M. N. Bone and the Immune System / M. N. Weitzmann // *Toxicologic Pathology*. – 2017. – Vol. 45, № 7. – P. 911–924.
514. Kubasiewicz-Ross, P. Osseointegration of zirconia implants with 3 varying surface textures and a titanium implant: A histological and micro-CT study / P. Kubasiewicz-Ross, J. Hadzik, M. Dominiak // *Advances in Clinical and Experimental Medicine*. – 2018. – Vol. 27, № 9. – P. 1173–1179.
515. Zirconium ions up-regulate the BMP/SMAD signaling pathway and promote the proliferation and differentiation of human osteoblasts / Y. Chen, S.I. Roohani-Esfahani, Z.F. Lu [et al.] // *PLoS ONE*. – 2015. – Vol. 10, № 1. – P. 1–17.
516. Addition of zirconium oxide to Biodentine increases radiopacity and does not alter its physicochemical and biological properties / V. M. Ochoa-rodríguez, M. Tanomaru-filho, E. M. Rodrigues [et al.] // *J Appl Oral Sci*. – 2019. – Art. numb. 27:e20180429.
517. Kim, E. C. In vitro osteogenic differentiation enhanced by zirconia coated with bone morphogenetic protein-2 / E. C. Kim, D. H. Yang, D. W. Lee // *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. – 2017. – Vol. 17, № 2. – P. 998–1007.
518. An increase in myeloid cells after severe injury is associated with normal fracture healing: a retrospective study of 62 patients with a femoral fracture / L. Hesselink, O. W. Bastian, M. Heeres [et al.] // *Acta Orthopaedica*. – 2018. – Vol. 89, № 5. – P. 585–590.
519. Ceramic and PMMA particles differentially affect osteoblast phenotype / C. H. Lohmann, Dean D. D., G. Köster [et al.] // *Biomaterials*. – 2002. – Vol. 23, № 8. – P. 1855–1863.
520. Preparation of pollucite ceramic matrices as ^{137}Cs ionizing radiation source by spark plasma sintering / E. K. Papynov, O. O. Shichalin, I. Y. Buravlev [et al.] // *Ceramics International*. – 2024. – Vol. 50, № 2. – P. 2759–2771.
521. Hydrothermal synthesis and spark plasma sintering of NaY zeolite as solid-state matrices for cesium-137 immobilization / O. O. Shichalin, E. K. Papynov, V. A. Nepomnyushchaya [et al.] // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2022. – Vol. 42, № 6. – P. 3004–3014.
522. Solidification of cesium containing magnetic zeolite sorbent by spark plasma sintering / E. K. Papynov, O. O. Shichalin, A. A. Belov. [et al.] // *Materials Chemistry and Physics*. – 2023. – Vol. 302. – Art. numb. 127648.
523. Immobilization of ^{137}Cs in NaY type zeolite matrices using various heat treatment methods / O. O. Shichalin, E. K. Papynov, A. A. Belov [et al.] // *Solid State Sciences*. – 2024. – Vol. 154. – Art. number. 107619.
524. Variation of transparency of zeolite-derived silica glass prepared by spark plasma sintering / S. J. Gu, L. J. Wang, W. Jiang [et al.] // *Materials Science Forum*. – 2016. – Vol. 848. – P. 305–311.
525. Ultra-low temperature preparation of mullite glass-ceramics with high transparency sintered from EMT-type zeolite / Y. Zhao, B. Zhou, P. Qiu [et al.] // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2021. – Vol. 104, № 7. – P. 3158–3166.
526. Zeolite ceramics with ordered microporous structure and high crystallinity prepared by cold sintering process / J. Z. Shi, X. L. Zhu, L. Li [et al.] // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2021. – Vol. 104, № 11. – P. 5521–5528.
527. Thermal treatment of Cs-exchanged chabazite by hot isostatic pressing to support decommissioning of Fukushima Daiichi Nuclear Power Plant / L. J. Gardner, S. A. Walling, C.L. Corkhill [et al.] // *Journal of Hazardous Materials*. – 2021. – Vol. 413. – Art. numb. 125250.
528. Chandrasekhar, S. Sintering behaviour of calcium exchanged low silica zeolites synthesized from kaolin / S. Chandrasekhar, P. Pramada // *Ceramics International*. – 2001. – Vol. 27, № 1. – P. 105–114.
529. Spark Plasma Sintering as a high-tech approach in a new generation of synthesis of nanostructured functional ceramics / E. K. Papynov, O. O. Shichalin, V. Y. Mayorov [et al.] //

Nanotechnologies in Russia. – 2017. – Vol. 12, № 1–2. – P. 49–61.

530. Belov, A. A. Synthesis of ceramic and glass ceramic matrices with immobilized cesium radionuclides for active zones of ionizing radiation sources / A. A. Belov, O. O. Shichalin, E. K. Papynov // *Materials Science Forum*. – 2019. – Vol. 945. – P. 827–832.

531. Immobilization of cesium into mineral-like matrices of tridymite, kosnarite, and langbeinite structure / V. I. Pet'Kov, E. A. Asabina, A. A. Lukutsov [et al.] // *Radiochemistry*. – 2015. – Vol. 57, № 6. – P. 632–639.

532. Itoh, K. Immobilization of cesium by crystalline zirconium phosphate / K. Itoh, S. Nakayama // *Journal of Materials Science* – 2002. – Vol. 37, № 8. – P. 1701–1704.

533. Angeli, F. Chemical durability of hollandite ceramic for conditioning cesium / F. Angeli, P. McGlinn, P. Frugier // *Journal of Nuclear Materials*. – 2008. – Vol. 380, № 1–3. – P. 59–69.

534. Reaction synthesis of SrTiO_3 mineral-like ceramics for strontium-90 immobilization via additional in-situ synchrotron studies / O. O. Shichalin, A. A. Belov, A. P. Zavyalov [et al.] // *Ceramics International*. – 2022. – Vol. 48, № 14. – P. 19597–19605.

535. Perovskite/Pyrochlore Composite Mineral-Like Ceramic Fabrication for $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ Immobilization Using SPS-RS Technique / E. K. Papynov, O. O. Shichalin, A. A. Belov [et al.] // *Coatings* – 2023. – Vol. 13, № 12. – Art. numb. 2027.

536. Sustainable synthesis of composite ceramics using in situ synchrotron X-ray diffraction for effective immobilization of Sr-90 and its fission products / E. K. Papynov, A. A. Belov, O. O. Shichalin [et al.] // *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. – 2025. – Vol. 334. – P. 2103–2120.

537. Ionizing radiation source-open type fabrication using additive technology and spark plasma sintering / E. K. Papynov, O. O. Shichalin, A. A. Belov [et al.] // *Ceramics International*. – 2023. – Vol. 49, № 2. – P. 3083–3087.

538. Microstructure evolution and mechanical properties of SiC/Mo joint brazed with FeCoCrNi high-entropy alloy filler / D. Lin, Q. Chen, J. Hu [et al.] // *Ceramics International*. – 2024. – Vol. 50, № 21. – P. 42045–42058.

539. Vacuum brazing SiC to Mo using $\text{Nb}_{0.74}\text{CoCrFeNi}_2$ eutectic high-entropy alloy filler / D. Lin, J. Hu, X. Song [et al.] // *Materials Characterization*. – 2023. – Vol. 204. – Art. numb. 113199.

540. Joining SiC ceramic and metal Mo with AuPdCoMnNi alloy and interfacial reactions / H. Feng, B. Chen, H. Ren [et al.] // *Welding in the World*. – 2020. – Vol. 64, № 10. – P. 1771–1778.

541. SiC/SiC and SiC/Kovar joining by Ni-Si and Mo interlayers / G. W. Liu, F. Valenza, M. L. Muolo [et al.] // *Journal of Materials Science*. – 2010. – Vol. 45, № 16. – P. 4299–4307.

542. A novel high entropy CoFeCrNiCu alloy filler to braze SiC ceramics / G. Wang, Y. Yang, R. He. [et al.] // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2020. – Vol. 40, № 9. – P. 3391–3398.

543. Reaction mechanisms and mechanical properties of SiCf/SiC composite and GH536 superalloy joints using CoFeNiCrMn high-entropy alloy filler / B. Shao, S. Zhao, P. Wang [et al.] // *Journal of Materials Research and Technology*. – 2024. – Vol. 33. – P. 491–502.

544. Dissimilar joint characteristics of SiC and WC-Co alloy by laser brazing / K. Nagatsuka, Y. Sechi, K. Nakata [et al.] // *Journal of Physics: Conference Series*. – 2012. – Vol. 379, № 1.

545. Ultrasonic-assisted brazing of SiC ceramic to Ti-6Al-4V alloy using a novel AlSnSiZnMg filler metal / X. Chen, J. Yan, S. Ren [et al.] // *Materials Letters*. – 2013. – Vol. 105. – P. 120–123.

546. Zhao, X. Fast interdiffusion and Kirkendall effects of SiC-coated C/SiC composites joined by a Ti-Nb-Ti interlayer via spark plasma sintering / X. Zhao, L. Duan, Y. Wang // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2019. – Vol. 39, № 5. – P. 1757–1765.

547. Improved the mechanical properties of silicon carbide fiber reinforced silicon carbide

matrix composite joints by short-time diffusion bonding with Nb-Ti-Si alloy filler / L. Chen, C. Wei, S. Zhang [et al.] // Materials Science and Engineering: A. – 2025. – Vol. 919. – C. 147492.

548. Micro-structural evolution during diffusion bonding of C-SiC/C-SiC composite using Ti interlayer / M. Patel, V. Singh, S. Singh [et al.] // Materials Characterization. – 2018. – Vol. 135. – P. 71–75.

549. Tailoring the interfacial microstructure and mechanical strength of SiC ceramic joints using joining temperature and interlayer thickness / H. Li, Z. Wang, Z. Zhong [et al.] // Materials Characterization. – 2018. – Vol. 142. – P. 470–477.

550. Joining sic ceramics with $\text{Ti}_3\text{SiC}_2/\text{Ti}_x\text{C}_y$ multi-interlayer by spark plasma sintering / Z. Q. Wang, Q. Liu, A. K. Yang [et al.] // Solid State Phenomena. – 2018. – Vol. 281. – P. 343–348.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

ААС	—	атомно-абсорбционная спектрометрия
ВС	—	вакуумное спекание
ВАО	—	высокоактивные радиоактивные отходы
ВЭС	—	высокоэнтропийный(е) сплав(ы)
ГАП	—	гидроксипатит
ГП	—	горячее прессование
ГИП	—	горячее изостатическое прессование
ГТД	—	газотурбинный двигатель
ГТС	—	гидротермальный синтез
ДТГ/ДТА	—	дифференциальный термogrавиметрический анализ
ДУ	—	дисперсный углерод
ИИИ	—	источник ионизирующего излучения
ИПВ	—	искусственная подземная вода
ИПС	—	искровое плазменное спекание
ККМ	—	керамический композиционный материал
ЛБШ	—	локальный бинарный шаблон
МС	—	микроволновый синтез
МКЭ	—	метод конечных элементов
МПВ	—	модельная подземная вода
МСКТ	—	мультислойная компьютерная рентгеновская томография
ОФК	—	ортофосфат кальция
ПЛА	—	полилактид
ПО	—	программное обеспечение
ПЭ	—	полиэтилен
ПЭМ	—	просвечивающая электронная микроскопия
ПФК	—	пирофосфат кальция
РИТЭГ	—	радиоизотопный термоэлектрический генератор
РН	—	радионуклид(ы)
РС	—	реакционная смесь
РТУ	—	радионуклидные тепловые установки
РФА	—	рентгенофазовый анализ
μРФА	—	микрофокусный рентгенофазовый анализ
РЭМ	—	растровая электронная микроскопия

РФЛА	—	энергодисперсионный рентгнефлуоресцентный анализ
СИ	—	синхротронное излучение
ТГ/ТГА	—	термогравиметрический анализ
ТКЛР	—	температурный коэффициент линейного расширения
ФГМ	—	функционально-градиентный материал
ХПС	—	холодное прессование и спекание
ЧПУ	—	числовое программное управление
ЭДС	—	энергодисперсионная рентгеновская спектрометрия
ТГТС	—	температура гидротермального синтеза
Типс	—	температура искрового плазменного спекания
ВНН	—	модель Barrett-Joyner-Halenda (расчет радиуса мезопор)
DLP	—	digital light processing (метод аддитивной 3D печати)
DFT	—	теория функционала электронной плотности
$G_{\max}$	—	предельная сорбция
GOF	—	фактор соответствия
H	—	напряженность магнитного поля
H_c	—	коэрцитивная сила
HV	—	микротвердость по Виккерсу
K_d	—	константа адсорбционного равновесия
M	—	намагниченность насыщения
M _r	—	остаточная намагниченность насыщения
R_{wp}	—	фактор ошибки
R^2	—	коэффициент корреляции
$S_{БЭТ}$	—	удельная площадь поверхности (расчет по методу БЭТ)
De	—	коэффициент диффузии
$R_{(Cs, Sr, Y, Zr)}$	—	скорость выщелачивания ионов
L	—	показатель выщелачивания
$\sigma_{сж}$	—	прочность при сжатии
$\rho_{отн}$	—	относительная плотность
$\rho_{теор}$	—	теоретическая плотность
$\rho_{экс}$	—	экспериментальная плотность
V _{э.я.}	—	объем элементарной ячейки
V _{пор}	—	объем пор
D _{пор}	—	диаметр пор

ПРИЛОЖЕНИЕ А.

**РЕЗУЛЬТАТЫ СРАВНЕНИЯ ХАРАКТЕРИСТИК ОБРАЗЦОВ КЕРАМИК И
ОПЫТНЫХ ИЗДЕЛИЙ ИСТОЧНИКОВ ИОНИЗИРУЮЩЕГО ИЗЛУЧЕНИЯ,
СОДЕРЖАЩИХ ИММОБИЛИЗОВАННЫЙ ЦЕЗИЙ И СТРОНЦИЙ С
НОРМАТИВНЫМИ ТРЕБОВАНИЯМИ И ИЗВЕСТНЫМИ АНАЛОГАМИ**

Таблица А.1 – Показатели качества отвержденных радиоактивных отходов согласно нормативным требованиям в сравнении с керамикой и опытными образцами керамического сердечника ИИИ на основе поллуцита в составе с CsCl, полученные в работе по технологии ИПС

Значение Параметр	Метод контроля	Образец по ГОСТ Р 50926–96	Алюмосиликатная керамика, полученная ИПС при 900–1000 °С			Керамический сердечник ИИИ-закрытого типа, полученный ИПС при 1000 °С	
			Поллуцит (сырье цеолит Na-A) [520]	Поллуцит (сырье цеолит Na-Y) [521]	Fe-замещенный поллуцит (сырье нозеан) [522]	Поллуцит в составе с 10 мас.% CsCl [520]	Поллуцит в составе с 20 мас.% CsCl [520]
Химическая устойчивость (скорость выщелачивания): ^{133}Cs , г/см ² ·сутки	ГОСТ Р 52126–2003 (ISO 6961:1982)	не более 10 ⁻⁵	10 ⁻⁷ –10 ⁻⁸	10 ⁻⁷ –10 ⁻⁸	10 ⁻⁷ –10 ⁻⁸	10 ⁻⁶	10 ⁻⁵
Механическая прочность при сжатии, МПа	Испытания на разрывной машине	не менее 9	423	133	498	50	20
Термическая устойчивость (отсутствие изменений структуры и химического состава при температуре), °С	Рентгенофазовый анализ и электронная микроскопия	не менее 550	до 1000	до 1000	до 1000	до 900	до 900
Однородность структуры в объеме стеклоблока	Рентгенофазовый анализ и электронная микроскопия	Однородная	Однородная (монолит)	Однородная (монолит)	Однородная (монолит)	Однородная (не монолит)	Однородная (не монолит)

Таблица А.2 – Сравнительный перечень образцов полученных керамик с известными аналогами, полученные различными методами

Состав образца или сырья, на основе которого произведена керамика для иммобилизации РН	Метод получения керамики	Условия спекания (Т; v; Р; t)	Физико-механические характеристики	$R_{Cs},$ $г \cdot см^{-2} \cdot сутки^{-1}$ $г \cdot м^{-2} \cdot сутки^{-1*}$	Ссылка
Поллуцит (сырье цеолит Na-A)	ИПС	900–1000 °С; 100 °С/мин; 53,7 МПа; 5 мин	$\rho_{отн} = 99,8 \%$ $P = 732 \text{ МПа}$	$10^{-6}-10^{-7}$	данное исследование [520]
Поллуцит (сырье цеолит Na-Y)	ИПС	1000 °С; 100 °С/мин; 53,7 МПа; 5 мин	$\rho_{отн} = 98,3 \%$; $\sigma_{сж} = 132,9$; $HV = 619$	10^{-8}	данное исследование [521, 523]
	ГП	1000 °С; 100 °С/мин; 57,3 МПа; 5 мин	$\rho_{отн} = 95,3 \%$; $HV = 587$	10^{-6}	
	ХПС	1000 °С; 100 МПа; 20°С/мин; 1 ч	$\rho_{отн} = 94 \%$; $HV = 479$	10^{-6}	
	МС	1000 °С; 20 °С/мин; 100 МПа; 1 ч	$\rho_{отн} = 91,6 \%$; $HV = 385$	10^{-6}	
Fe-замещенный поллуцит (сырье нозеан)	ИПС	900–950 °С; 100 °С/мин; 53,7 МПа; 5 мин	$\rho_{отн} = 91,2 \%$ $\sigma_{сж} = 497,59 \text{ МПа}$ $HV = 1019$	10^{-8}	данное исследование [319, 522]
ZSM-5 ($Na_nAl_nSi_{96-n}O_{192} \cdot 16H_2O$ ($0 < n < 27$))	ИПС	760, 780, 800, 850, 900, 950, 1000 °С; 50 МПа; $v = 100, 150, 200 \text{ °С/мин}$	$HV = 745$	-	[524]
EMT $Na_{20}(18\text{-crown-}6)_4(H_2O)_{58}[Al_{20}Si_{76}O_{192}]$	ИПС	1000, 1100 °С; 50 МПа; $v = 100 \text{ °С/мин}$; $t = 1 \text{ мин}$	$\sigma_{сж} = 123,2 \text{ МПа}$; $HV = 713,8$	-	[525]
Chabazite-Cs(Ca,Na ₂) $[Al_2Si_4O_{12}] \cdot 6H_2O$	ИПС	1000, 1100 °С; 15, 50 МПа; $v = 50 \text{ °С/мин}$; $t = 10 \text{ мин}$	$\rho_{эксп} = 2,658 \text{ г/см}^3$;	-	[28]
4A $Na_{96}(Al_{96}Si_{96}O_{384}) \cdot 216H_2O$	ХПС	656-696 °С; 250-500 МПа; $v = 10 \text{ °С/мин}$	$\rho_{эксп} = 1,75 \text{ г/см}^3$; $\sigma_{сж} = 150 \text{ МПа}$	-	[526]
Zeolite NaA	ХПС	1050, 1150, 1250 °С; 50, 100 МПа; $t = 2 \text{ ч}$	$\rho_{эксп} = 2,649 \text{ г/см}^3$	-	[527]

Продолжение таблицы А.2

$\text{LTA}[\text{Na}_{12}(\text{H}_2\text{O})_{278}[\text{Al}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{48}]_8]$	ХПС	(600, 900, 1000 °С); 60 МПа; 10 °С/мин; 3 ч	$\rho_{\text{эксп}} = 1,931 \text{ г/см}^3$; $\sigma_{\text{сж}} = 18 \text{ МПа}$	10^{-5}	[364]
$\text{LTA}[\text{Na}_{12}(\text{H}_2\text{O})_{278}[\text{Al}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{48}]_8]$	ГП	(750, 900 °С); 35 МПа; t = 3 ч	$\rho_{\text{эксп}} = 2,78 \text{ г/см}^3$; $\sigma_{\text{сж}} = 50,21 \text{ МПа}$	10^{-6}	[364]
Поллуцит ($\text{CsAlSi}_2\text{O}_6$)	ГП	1000 °С; 60 МПа; 3 ч	$\rho_{\text{эксп}} = 1,931 \text{ г/см}^3$; $\sigma_{\text{сж}} = 18,00 \text{ МПа}$	0,133*	[90]
Zeolite A_Ca	ХПС	(950, 1050, 1150 °С); 125 МПа; 3 °С/мин; 3 ч	$\rho_{\text{эксп}} = 2,37, 1,92,$ $2,24 \text{ г/см}^3$; $\sigma_{\text{сж}} = 6,87, 13,35,$ $7,39 \text{ МПа}$	-	[528]
Zeolite X_Ca	ХПС	(950, 1050, 1150 °С); 125 МПа; 3 °С/мин; 3 ч	$\rho_{\text{эксп}} = 2,34, 2,12,$ $2,32 \text{ г/см}^3$; $\sigma_{\text{сж}} = 17,49, 17,45,$ $16,89 \text{ МПа}$	-	[528]
Clinoptilolite_Cs	ИПС	1100 °С; 24,5 МПа; 140 °С/мин; 5 мин	$\rho_{\text{эксп}} = 2,429 \text{ г/см}^3$; $\sigma_{\text{сж}} = 489 \text{ МПа}$	10^{-7}	[529]
NaA_Cs	ИПС	700–900 °С; 90 °С/мин; 5 мин	$\rho_{\text{эксп}} = 2,629 \text{ г/см}^3$; $\sigma_{\text{сж}} = 149 \text{ МПа}$	10^{-5} – 10^{-6}	[530]
Природные цеолиты	ИПС	700–1100 °С; 90 °С/мин; 5 мин	$\rho_{\text{эксп}} = 2,42, 2,448,$ $2,983, 2,581,$ $2,363 \text{ г/см}^3$; $\sigma_{\text{сж}} = 477\text{--}120 \text{ МПа}$	10^{-5} – 10^{-7}	[179]
$\text{KAlSi}_3\text{O}_8\text{--Cs}$	ИПС	1000 °С; 100 °С/мин; 5 мин	$\rho_{\text{эксп}} = 2,489 \text{ г/см}^3$; HV = 540	10^{-7}	[370]
$\text{Cs}_2\text{Zr}_{1,5}\text{Mg}_{0,5}(\text{PO}_4)_3$	ИПС	900 °С; 70 МПа; 10 мин	$\rho_{\text{эксп}} = 3,35 \text{ г/см}^3$	10^{-6}	[531]
$\text{CsZr}_2(\text{PO}_4)_3$	ХПС	750 °С; 50 МПа; 10 ч	-	10^{-2*}	[532]
$\text{BaCs}_{0,28}\text{Fe}_{0,82}\text{Al}_{1,46}\text{Ti}_{5,72}\text{O}_{16}$	ХПС	1250 °С; 100 МПа; 15 ч	$\rho_{\text{отн}} = 95 \%$	10^{-3*}	[533]
Примечание: (Т)- температура спекания; (Р)- давление прессования; (v)- скорость разогрева; ($\sigma_{\text{сж}}$)- предел прочности при сжатии; (R_{Cs})- скорость выщелачивания цезия; ($\rho_{\text{эксп}}$)- экспериментальная плотность; ($\rho_{\text{отн}}$)- относительная плотность; (HV)- микротвердость по Виккерсу.					

Таблица А.3 – Показатели качества отвержденных радиоактивных отходов согласно нормативным требованиям в сравнении с керамикой и опытными образцами керамического сердечника ИИИ на основе титаната стронция, полученные в работе по технологии ИПС

Значение Параметр	Метод контроля	Образец по ГОСТ Р 50926–96	Перовскитоподобная керамика, полученная ИПС при 1300 °С			Керамический сердечник ИИИ-открытого типа, полученный ИПС при 1100 °С
			SrTiO ₃ [534]	SrTiO ₃ / Y ₂ Ti ₂ O ₇ / [535]	SrTiO ₃ / Y ₂ Ti ₂ O ₇ / Y ₂ (Zr _{0,6} Ti _{0,4}) ₂ O _{6,99} [536]	SrTiO ₃ /Ti6Al4V [534, 537]
Химическая устойчивость (скорость выщелачивания): ⁹⁰ Sr, г/см ² ·сутки	ГОСТ Р 52126–2003 (ISO 6961:1982)	не более 10 ⁻⁶	10 ⁻⁶	10 ⁻⁶	10 ⁻⁶	10 ⁻⁵ –10 ⁻⁶
Механическая прочность при сжатии, МПа	Испытания на разрывной машине	не менее 9	279	95,5–272,4 (в зависимости от содержания фаз)	275–571 (в зависимости от содержания фаз)	220
Термическая устойчивость (отсутствие изменений структуры и химического состава при температуре), °С	Рентгенофазовый анализ и электронная микроскопия	не менее 550	до 1000	до 1000	до 1000	до 1000
Однородность структуры в объеме стеклоблока	Рентгенофазовый анализ и электронная микроскопия	Однородная	Однородная (монокристалл)	Однородная (монокристалл)	Однородная (монокристалл)	Однородная (не монокристалл)

ПРИЛОЖЕНИЕ Б.

**ХАРАКТЕРИСТИКИ ПРЕДЕЛА ПРОЧНОСТИ ПРИ СДВИГЕ ДЛЯ ОБРАЗЦОВ С
НЕРАЗЪЕМНЫМ СОЕДИНЕНИЕМ НА ОСНОВЕ КАРБИДОКРЕМНИЕВОЙ
КЕРАМИКИ, ПОЛУЧЕННЫХ РАЗЛИЧНЫМИ МЕТОДАМИ (ЛИТЕРАТУРНЫЕ
ДАННЫЕ)**

Таблица Б.1 - Предел прочности при сдвиге для образцов с неразъемным соединением на основе SiC керамики, полученных различными методами (литературные данные)

Тип соединения	Связующий и демпферный слой	Температура и метод соединения	$t_{\text{процесса, мин}}$	Прочность при сдвиге ($\tau_{\text{пр}}$), МПа	Ссылка
SiC/Mo	FeCoCrNi	1320–1480 °С, вакуумное спекание	15	15-34	[538]
SiC/Mo	Nb _{0,74} CoCrFeNi ₂	1300 °С, в вакуумное спекание	15	62	[539]
SiC/Mo	AuPdCoMnNi	1150 °С, в вакуумное спекание	10	55,36	[540]
SiC/SiC	Ni–Si/Mo/Ni–Si	1350 °С, вакуумное спекание	30	11-41	[541]
SiC/SiC	CoFeCrNiCu	1200 °С, в вакуумное спекание	60	60	[542]
SiCf-SiC/суперсплав GH536	CoFeNiCrMn	1220 °С, вакуумное спекание	10-40	64,28	[543]
SiC/сплав WC-Co	Ag-Cu-Ti	1100 °С, лазерная плавка	36 с	25-60	[544]
SiC/сплав Ti6Al4V	AlSnSiZnMg	620 °С, ультразвуковая сварка	4 с	77,8	[545]
SiC-покрытое C/SiC	Ti-Nb-Ti	1200 °С, ИПС	5	61±6	[546]
SiCf/SiC	(Nb _{0,3} Ti _{0,7}) _{1-x} Si _x	1500 °С, ИПС	30	52,4±7	[547]
C-SiC/C-SiC	Ti фольга	1500 °С, ГП	180	19	[548]
SiC/SiC	Ti-Ta-5W/Ti	1250–1500 °С, ИПС	15	60-123,5±25,3	[549]
SiC/SiC	Ti ₃ SiC ₂ /Ti _x C _y	1150–1450 °С, ИПС	20	28,7-80,5±7	[550]
SiC—ЖС6У-ВИ	Ti-Ag/Mo/Ni-Ag	1000 °С, ИПС	5	25,6-27,7±5	данная работа
SiC/SiCw—ЖС6У-ВИ	Ti-Ag/Mo/Ni-Ag	1000 °С, ИПС	5	17,5-19,7±5	данная работа

ПРИЛОЖЕНИЕ В.
РЕЗУЛЬТАТЫ БИОЛОГИЧЕСКИХ ИСПЫТАНИЙ

Приложение В.1 - Динамика гематологических показателей крови лабораторного животного

Гематологические показатели	Значения показателей								
	Норма		До операции	День исследования					
	Мин.	Макс.		3	7	14	45	120	182
Гемоглобин, г/л	105	170	119±23	114±22	96±27 (L)	123±19	127±26	119±31	137±17
Эритроциты ×10 ¹² /л	5,00	7,6	5,15±1,1	5,2±1,9	4,35±1,7 (L)	5,39±2,0	5,69±1,5	5,94±1,4	6,15±1,5
Лейкоциты ×10 ⁹ /л	2,1	18,3	7,1±2,1	6,7±2,4	7,4±1,9	9,7±2,6	3,4±2,5	4,2±1,5	4,6±2,1
Тромбоциты ×10 ⁹ /л	100	712	644±122	1102±243 (H)	469± 201	252±122	395±132	312±165	220±128
Лейкограмма (абсолютные показатели)									
Палочкоядерные ×10 ⁹	1	6	1,0±0,2	1,2±0,5	1,2±0,4	2,1±0,56	1,6±0,4	2,5±0,6	2,6±0,9
Сегментоядерные ×10 ⁹	47	72	59,2±12,6	79,8± 23,2 (H)	65,0±12,6	48,6±22,8	24,7±19,9	36,5±12,9	59,8±13,7
Эозинофилы ×10 ⁹	0,5	5	5,0±1,8	3,7±1,9	10,0±3,6 (H)	10,1±3,1 (H)	8,7±2,4 (H)	5,0±2,1	6,6±0,7
Базофилы ×10 ⁹	0	1	0±0	0±0	0±0	0±0	0±0	0±0	0±0
Моноциты ×10 ⁹	3	11	3,5±1,2	3,2±1,5	2,6±1,8 (L)	4,2±1,9	2,2±0,2 (L)	3,9±0,6	3,2±0,8
Лимфоциты ×10 ⁹	19	37	26,8±10,9	14,0±7,4 (L)	22,6±13,6	36,7±12,7	15,8±5,1 (L)	21,0±3,7	30,6±12,5
*Примечание: (L) – пониженный показатель, (H) – повышенный показатель.									

Приложение В.2 - Динамика биохимических показателей крови животного в ходе эксперимента

Биохимические показатели*	Значения показателей								
	Норма		До операции	День исследования					
	Мин.	Макс.		3	7	14	45	120	182
Фосфор, ммоль/л	0,7	1,8	1,3±0,3	1,04±0,3	1,7±0,1	1,46±0,3	1,22±0,3	1,26±0,5	1,23±0,4
Магний, ммоль/л	0,8	1,2	0,87±0,13	1,1±0,33	0,9±0,37	0,81±0,48	1,02±0,24	1,07±0,67	0,98±0,53
Кальций, ммоль/л	2	2,7	2,48±0,34	3,62±0,83 (Н)	4,01±0,63 (Н)	3,81±0,59 (Н)	4,14±0,60 (Н)	3,98±0,92 (Н)	3,56±1,1 (Н)
Билирубин (прямой), μмоль/л	3,4	8,5	1,78±0,22	2,97±0,23	5,5±2,02	2,18±1,90	3,26±1,69	2,86±1,77	3,02±1,22
Щелочная фосфатаза, Ед/л	10	70	70,4±34,8	240,8±25,2 (Н)	249,2±54,9 (Н)	250,6±64,1 (Н)	171,2±25,8 (Н)	120,4±19,0 (Н)	76,6±15,9
*Примечание: (L) – пониженный показатель, (H) – повышенный показатель.									

ПРИЛОЖЕНИЕ Г.

**СПРАВКА О ИСПОЛЬЗОВАНИИ РЕЗУЛЬТАТОВ ДИССЕРАТЦИОННОЙ
РАБОТЫ В ДЕЯТЕЛЬНОСТИ «ОКБ ИМ. А. ЛЮЛЬКИ» ФИЛИАЛ ПАО «ОДК-
УМПО»**

«Опытно-конструкторское бюро имени А. Люльки» («ОКБ им. А. Люльки»)
филиал ПАО «ОДК-Уфимское моторостроительное производственное объединение»
ул. Касаткина, 13, г. Москва, Российская Федерация, 129301
Тел.: +7(495) 783-01-11, факс: +7(495) 683-09-97, 686-75-66, <http://www.umpo.ru>, e-mail: okb@okb.umpo.ru
ОГРН 1020202388359, ИНН 0273008320, КПП 771643001

02.06.2025 № ОКБ-210-01-47/25

на № _____ от _____

Справка о использовании
результатов

СПРАВКА

о использовании результатов диссертационной работы Папынова Е.К.
в деятельности ОКБ им. А. Люльки

ОКБ им. А. Люльки входит в структуру Объединённой двигателестроительной корпорации (ОДК) и является ведущим российским конструкторским бюро, специализирующимся на создании и модернизации авиационных турбореактивных двигателей для военной и гражданской авиации. Предприятие играет ключевую роль в обеспечении российской авиации современными силовыми установками.

В рамках основной деятельности ОКБ им. А. Люльки реализует прикладные исследования в области авиадвигателестроения, в частности, осуществляет поиск, разработку и внедрение новых материалов и технологий для газотурбинных двигателей. В этой связи диссертационная работа Папынова Е.К., посвященная исследованию закономерностей процессов формирования состава, структуры и эксплуатационных свойств керамических материалов и изделий, получаемых современным способом искрового плазменного спекания, представляет важный практический интерес.

В частности, результаты диссертационной работы, в виде разработанного технологического способа получения керамических композиционных материалов (ККМ) на основе карбида кремния (SiC), включая его армированную форму, и способа формирования неразъемного соединения SiC керамики с жаропрочным сплавом по технологии искрового плазменного

спекания использованы для получения конструктивно-подобных элементов деталей лопаток газотурбинного двигателя в рамках проекта «Исследование возможности соединения непрерывного армированного ККМ и металла для получения конструктивно-подобных элементов деталей узла турбины». Проект выполнялся совместно с ФГБОУ ВО «Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет)» (МАИ) по заказу «ОКБ им. А. Люльки» филиал ПАО «ОДК-УМПО» (Договор №184-07988 от 18.12.2023 г.). Результаты диссертации актуальны для проектирования и прототипирования статорных и роторных композитных лопаток перспективного газотурбинного двигателя, имеющих сложный геометрический профиль и работоспособных при высокой температуре.

Генеральный конструктор –
директор ОКБ им. А. Люльки




Е.Ю. Марчуков

Главный конструктор по
перспективным разработкам и
специальным характеристикам

А.Н. Мухин

Исп.: Никитина М.В.
Тел.: 8(499)755-05-93



ПРИЛОЖЕНИЕ Д.
СПРАВКА О ИСПОЛЬЗОВАНИИ РЕЗУЛЬТАТОВ ДИССЕРАТЦИОННОЙ
РАБОТЫ В ДЕЯТЕЛЬНОСТИ ЗАО «АВИАЦИОННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ.
ИНЖИНИРИНГ И КОНСАЛТИНГ»



ЗАКРЫТОЕ АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО
**«АВИАЦИОННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ.
ИНЖИНИРИНГ И КОНСАЛТИНГ»**

Россия, 127055, Москва, ул. Суцеская,
д. 27, стр. 2, этаж 3, пом. III, ком. 3
тел./факс: (495) 771-3913

г. Москва

«16» июня 2025 г.

СПРАВКА

о использовании результатов диссертационной работы Папынова Е.К.
в деятельности ЗАО «Авиационные технологии. Инжиниринг и консалтинг»

ЗАО «Авиационные технологии. Инжиниринг и консалтинг» (ЗАО «АТИК») является специализированной компанией, занимающейся разработкой и внедрением инновационных решений в области авиационных и промышленных технологий. Основные направления деятельности компании включают инжиниринг, консалтинг, проведение научно-исследовательских и опытно-конструкторских работ, а также внедрение передовых материалов и технологий в производственные процессы. Компания сотрудничает с ведущими научными и промышленными организациями, обеспечивая создание конкурентоспособной продукции для авиационной и других высокотехнологичных отраслей.

Настоящим подтверждается, что результаты научно-исследовательской и опытно-конструкторской работы, представленные в диссертационном исследовании Папынова Евгения Константиновича «Формирование и взаимосвязь структурно-фазовых характеристик и свойств функциональных керамик при искровом плазменном спекании», выполненные по теме проекта «Синтез и исследование физико-химических, механических и теплофизических характеристик и свойств высокотемпературной

армированной SiC/SiCw-керамики с применением технологии искрового плазменного спекания», по заказу ЗАО «АТИК» (Договор № Д-173-24 от 18.04.2024 г.), имеют важное практическое значение для деятельности компании. Разработанные технологические сведения, включающие условия процесса электроискрового плазменного разогрева, состав прекерамических смесей, методы и условия легирования и армирования, с получением температуростойкой карбидокремниевой керамики и композитов на ее основе, применяются в рамках проектных работ ЗАО «АТИК» по разработке перспективных узлов турбин, требующих устойчивости к экстремальным температурным и механическим нагрузкам.

Исполнительный директор



/Г.Д. Лалош/

ПРИЛОЖЕНИЕ Е.
АКТ О ЭКСПЛУАТАЦИОННЫХ ИСПЫТАНИЯХ РАДИОЗАЩИТНЫХ ИЗДЕЛИЙ
ДЛЯ ГЛАЗ НА БАЗЕ ГОСУДАРСТВЕННОГО БЮДЖЕТНОГО УЧРЕЖДЕНИЯ
ЗДРАВООХРАНЕНИЯ «ПРИМОРСКИЙ КРАЕВОЙ ОНКОЛОГИЧЕСКИЙ
ДИСПАНСЕР»

«УТВЕРЖДАЮ»
Главный врач
Государственного бюджетного учреждения
здравоохранения «Приморский краевой
онкологический диспансер»
Член-корр. РАН, д.м.н.


К.В. Стегний
2025 г

«УТВЕРЖДАЮ»
Проректор по научной работе
Федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего
образования «Дальневосточный федеральный
университет»
д.т.н.


В.А. Нелюбо
« 3 » 01 2025 г

АКТ

о эксплуатационных испытаниях радиозащитных изделий для глаз

Мы, нижеподписавшиеся, начальник отдела медико-физического сопровождения лучевой терапии ГБУЗ ПКОД П.В. Статинов, зам. директора по развитию ИТПМ ДВФУ к.х.н. Буравлев И.Ю, зав. лабораторией ИТПМ ДВФУ к.х.н. Папынов Е.К, профессор Института Хирургии ФГБОУ ВО ТГМУ Минздрава России, д.м.н. В.И. Апанасевич, врач-радиотерапевт радиотерапевтического отделения ГБУЗ ПКОД, аспирант ФГБОУ ВО ТГМУ Минздрава России Н.О. Никифорова, физик отдела медико-физического сопровождения лучевой терапии ГБУЗ ПКОД И.В. Панкратов, составили настоящий акт о том, что в период с 01.11. 2023 по 01.02.2024 года в ГБУЗ «Приморский краевой онкологический диспансер» были проведены эксплуатационные испытания образцов радиозащитных изделий для глаз в условиях близкофокусной лучевой терапии (радиотерапии) в пара- и периорбитальной области.

Условия испытаний:

Испытания проводили на аппаратах близкофокусной рентгенотерапии Xtrail 200 (Великобритания) и ТЕРАД 200 «АДВИН» (Беларусь), с применением клинического дозиметра DOSE1 «IBA Dosimetry GmbH» (Германия), оснащенного плоскопараллельной камерой для низкоэнергетического рентгеновского излучения RTW-23342.

Испытания включали дозиметрические измерения степени поглощения (коэффициенты пропускания) рентгеновского излучения радиозащитными изделиями в радиотерапевтических условиях.

Испытывали радиозащитные изделия разработанные и изготовленные в лаборатории ядерных технологий ИТПМ ДВФУ на основе высокоплотной керамики: оксид (Ta_2O_5) и карбид вольфрама (WC), в том числе, с нанесенными полимер-биосовместимыми покрытиями из полиэтилена (ПЭ) и полилактида (ПЛА). В качестве образца сравнения применяли коммерческое изделие «Адвин АДН» (пр-во Беларусь) и пластины свинца с нанесенным резиновым покрытием.

Результаты испытаний:

Коэффициенты пропускания рентгеновского излучения для испытуемых радиозащитных изделий на основе (Ta_2O_5 и WC) керамики не превышает 0,7–6 % при энергии облучения от 60–120 кэВ, что отвечает высокой эффективности (94–100 % поглощения) и соответствует эксплуатационным требованиям при близкофокусной лучевой терапии пара- и периорбитальной области.

Заключение по результатам испытаний:

Радиозащитные изделия соответствует заявленным эксплуатационным требованиям и могут быть допущены к применению в условиях близкофокусной лучевой терапии после получения соответствующего регистрационного удостоверения и(или) сертификата соответствия.

Результаты испытаний приведены в Приложении к настоящему акту.

СОГЛАСОВАНО:

от ГБУЗ «ПКОД»:

Начальник отдела медико-физического
сопровождения лучевой терапии ГБУЗ ПКОД

Статинов П.В.

от ФГАОУ ВО «ДВФУ»:

заместитель директора по развитию
Института наукоемких технологий и
передовых материалов (Школы), к.х.н.

И.Ю. Буравлев

Руководители работы:

зав. лабораторией ядерных технологий, к.х.н.

Б.К. Папынов

Профессор Института хирургии ФГБОУ
ВО ТГМУ Минздрава России, д.м.н.

В.И. Апанасевич

Исполнители работы:

Врач-радиотерапевт радиотерапевтического
отделения ГБУЗ ПКОД, аспирант
ФГБОУ ВО ТГМУ Минздрава России

Н.О. Никифорова

Физик отдела медико-физического
сопровождения лучевой терапии ГБУЗ ПКОД

И.В. Панкратов

ПРИЛОЖЕНИЕ

к акту испытаний от « 3 » 01 2025г.

Таблица – Коэффициенты пропускания рентгеновского излучения, рассчитанного для образцов керамики и опытных радиозащитных изделий, %

№ п/п	Наименование образцов	Описание образцов	Режимы (см. гл. 2 п. 2.16.1)			
			1 (60 кВ)	2 (80 кВ)	3 (100 кВ)	4 (120 кВ)
1	Эталон	свинец (покрытие резина толщина 2 мм)	2	4,9	7,5	15,1
2	Ta ₂ O ₅ -1000	керамика 1000 °С	0	11	15	30,0
3	Ta ₂ O ₅ -1100	керамика 1100 °С	0	4,8	7,7	16,7
4	Ta ₂ O ₅ -1200	керамика 1200 °С	0	1,9	3,2	6,9
5	Ta ₂ O ₅ -1300	керамика 1300 °С	0	2,5	3,9	8,8
6	Ta ₂ O ₅ -1100-ПЭ	керамика 1100 °С (покрытие полиэтилен)	0	0	0,9	3,1
7	Ta ₂ O ₅ -1200-ПЭ	керамика 1200 °С (покрытие полиэтилен)	0	0	0,1	0,7
8	Ta ₂ O ₅ -1300-ПЭ	керамика 1300 °С (покрытие полиэтилен)	0	0	0,2	0,9
9	Ta ₂ O ₅ -(0,1)LiF	керамика 1000 °С (добавка 0,1 мас.% LiF)	0	7,3	14,9	30,0
10	Ta ₂ O ₅ -(0,4)LiF	керамика 1000 °С (добавка 0,4 мас.% LiF)	0	7,1	12,0	26,0
11	Ta ₂ O ₅ -(0,1)LiF-ПЭ	керамика 1100 °С (добавка 0,1 мас.% LiF) (покрытие полиэтилен)	0	0	3,8	6,0
12	Ta ₂ O ₅ -(0,4)LiF-ПЭ	керамика 1100 °С (добавка 0,4 мас.% LiF) (покрытие полиэтилен)	0	0	3,4	5,0
13	Ta ₂ O ₅ -И	изделие 1200 °С	0	0	4,0	9,1
14	Ta ₂ O ₅ -ПЛА-И	изделие 1200 °С (покрытие полилактид)	0	0	0,3	1,1

ПРИЛОЖЕНИЕ Ж.
АКТ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ РЕЗУЛЬТАТОВ ДИССЕРТАЦИОННОЙ РАБОТЫ В
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОМ ПРОЦЕССЕ



МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ И РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования
«Дальневосточный федеральный университет»
(ДВФУ)



Врио проректора по научной работе
С.Н. Гончарова
«11» июня 2025 г.

АКТ
использования результатов диссертационной работы
докторанта Папынова Е.К. в учебном процессе

Настоящим актом подтверждаем, что научные результаты диссертационной работы докторанта ИТПМ ДВФУ Папынова Е.К. «Формирование и взаимосвязь структурно-фазовых характеристик и свойств функциональных керамик и изделий при искровом плазменном спекании» используются в учебном процессе в Институте наукоемких технологий и передовых материалов (Школа) федерального автономного образовательного учреждения высшего образования «Дальневосточный федеральный университет» (ДВФУ) по направлениям 22.03.01 и 22.04.01 Материаловедение и технологии материалов (бакалавриат и магистратура) при чтении курсов «Материаловедение и технологии функциональных керамик», «Методология выбора материалов и технологий» и «Основы технологии получения материалов», а также в рамках реализации образовательной программы подготовки научных и научно-педагогических кадров по специальности 2.6.17 Материаловедение (аспирантура).

Врио директора ИТПМ ДВФУ, к.х.н.

С.Г. Красицкая

БЛАГОДАРНОСТИ

Автор выражает глубокую признательность и посвящает данную работу памяти выдающегося ученого член-корреспондента РАН, д.х.н., профессора В.А. Авраменко, который явился учителем и наставником автора.

Особую благодарность автор адресует д.х.н., профессору Н.П. Шапкину за значительный вклад в формирование автора как ученого на начальном этапе профессионального развития.

Автор искренне признателен академику РАН, д.х.н., профессору В.И. Сергиенко и член-корреспонденту РАН, д.х.н., профессору И.Г. Тананаеву за всестороннюю поддержку на всех этапах персонального взаимодействия и подготовки диссертации.

Персональную признательность автор выражает член-корреспонденту РАН, д.т.н. Е.Ю. Марчукову, к.э.н. С.В. Чуклинову и к.т.н. А.Н. Мухину, а также д.х.н. Е.П. Симоненко и к.х.н. Н.П. Симоненко за профессиональную поддержку и предоставленную возможность совместного выполнения научно-технических работ в области создания высокотемпературных керамических материалов.

Автор также благодарит член-корреспондента НАН Беларуси, д.х.н. А.И. Иванца, к.х.н. С.Б. Ярусову, аспиранта Н.П. Иванова за совместную работу в области сорбционных и керамических материалов для обращения с радиоактивными отходами.

Персональную признательность автор выражает д.м.н., профессору В.И. Апанасевичу, член-корреспонденту РАН, д.м.н. К.В. Стегнию, д.х.н. Медкову, д.б.н. Н.Г. Плеховой, к.м.н. Е.Ю. Скурихиной, к.м.н. И.С. Афонину и аспиранту И.О. Евдокимову за совместный вклад в развитие исследований в области биоматериалов.

Автор благодарен за помощь в экспериментальных исследованиях: к.ф.-м.н. А.П. Завьялову и магистранту А.О. Лембикову за рентгеноструктурные исследования; к.х.н. В.Ю. Майорову за структурный анализ; д.ф.-м.н. А.В. Огневу и к.ф.-м.н. В.С. Печникову за исследования магнитных характеристик; к.х.н. Е.Б. Модину и зав. лабораторией А.С. Федорцу за микроскопические исследования; к.т.н. Е.А. Гридасовой, к.т.н. А.А. Буравлевой и к.т.н. А.В. Погадаеву за механические испытания; к.х.н. А.Л. Шкуратову за аналитические исследования; к.т.н. М.И. Дворнику за дилатометрические исследования.

Отдельную признательность за вклад в работу и поддержку автор выражает своим коллегам к.х.н. О.О. Шичалину, к.х.н. А.Н. Дранькову, к.х.н. И.Ю. Буравлеву, к.х.н. А.А. Белову, к.х.н. А.С. Портнягину, к.х.н. О.В. Патрушевой, к.х.н. С.Г. Красицкой, а также аспирантам А.С. Азону, В.А. Балыбиной, З.Э. Корнаковой и магистрантам О.В. Капустиной, Э.С. Колодезникову.