

На правах рукописи



**ОБОЛКИНА ТАТЬЯНА ОЛЕГОВНА**

**КОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ  $ZrO_2$ - $Y_2O_3$ - $Al_2O_3$   
ДЛЯ ТРЕХМЕРНОЙ ПЕЧАТИ БИОИНЕРТНОЙ КЕРАМИКИ**

Специальность 2.6.14. – Технология силикатных и тугоплавких  
неметаллических материалов

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Москва – 2024

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук (ИМЕТ РАН)

**Научный руководитель:** **Гольдберг Маргарита Александровна**  
кандидат технических наук, старший научный сотрудник лаборатории керамических композиционных материалов №20 ИМЕТ РАН

**Официальные оппоненты:** **Шилова Ольга Алексеевна**  
доктор химических наук, профессор, главный научный сотрудник лаборатории неорганического синтеза филиала Федерального государственного бюджетного учреждения «Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова Национального исследовательского центра «Курчатовский институт» — Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова

**Тарасовский Вадим Павлович**  
кандидат технических наук, советник генерального директора Общества с ограниченной ответственностью «Научно-технический центр «Бакор»

**Ведущая организация:** Акционерное общество «Обнинское научно-производственное предприятие «Технология» им. А.Г. Ромашина»

Защита диссертации состоится «\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2024 г. в \_\_\_ часов на заседании диссертационного совета 24.1.078.04 (Д 002.060.04) при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук по адресу: 119334, г. Москва, Ленинский проспект, д. 49.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИМЕТ РАН, а также на официальном сайте ИМЕТ РАН <http://www.imet.ac.ru>. Автореферат диссертации размещен на официальных сайтах ИМЕТ РАН <http://www.imet.ac.ru> и ВАК <https://vak.minobrnauki.gov.ru/main>.

Автореферат разослан «\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2024 г.

Ученый секретарь  
Диссертационного совета 24.1.078.04,  
кандидат геолого-минералогических наук  
e-mail: ivitcheva@mail.ru



Ивичева С.Н.

### **Актуальность работы**

Керамические материалы на основе диоксида циркония, содержащие оксид алюминия (Alumina toughened zirconia, ATZ), обладают высокими механическими свойствами, химической стабильностью, коррозионной стойкостью и биоинертностью, что делает их перспективными для широкого спектра областей применения, в том числе для изготовления медицинских изделий (эндопротезов крупных суставов, дентальных имплантов, абатментов, вкладок и др.). В массовом производстве керамику на основе диоксида циркония – оксида алюминия формуют по традиционным технологиям (прессованием, литьем с последующей термообработкой). Некоторые особые формы и сложные элементы трудно изготовить с использованием обычных процессов формования. Использование аддитивных технологий позволяет получать изделия любых геометрических форм и размеров, обеспечивающих переход к персонализированной медицине. Одним из перспективных методов аддитивных технологий является цифровая светодиодная проекция (ЦСП). Главными преимуществами ЦСП-технологии являются высокие скорость и разрешение, а также простота процесса печати. При этом процессе светочувствительные керамические суспензии, которые готовятся путем смешивания порошка с фотополимерной смолой, избирательно отверждаются под воздействием ультрафиолетового излучения (УФ). В процессах ЦСП глубина отверждения (полимеризации) и избыточная ширина отверждения зависят от светопоглощающей способности материала. Обеспечить оптимальную светопоглощающую способность порошков возможно путем применения добавок, как правило, придающих выраженную окраску материалу за счет поглощения света с определенной длиной волны. Одним из способов получения цветных керамических материалов является добавление элементов переходных металлов. Например, оксид железа способен окрашивать материалы на основе диоксида циркония от желтого до темно-коричневого в зависимости от концентрации, что перспективно для реставрационной стоматологии. Однако из-за добавления красителя окрашенная суспензия  $ZrO_2$  может иметь различное поведение при формировании изделий методом ЦСП. Поэтому для получения качественных керамических изделий на основе ATZ методом ЦСП необходима разработка модифицированных порошков с контролируемой глубиной поглощения ультрафиолетового излучения при фотополимеризации суспензий на их основе.

С другой стороны, в напечатанных методом ЦСП изделиях после удаления фотополимерной смолы в процессе термической обработки образуется значительная пористость и малое количество контактов между частицами. Актуальной задачей является интенсификация спекания таких материалов и достижение заданных свойств при пониженных температурах обжига, решить которую возможно путем введения модифицирующих добавок в состав шихты. Для керамики на основе  $ZrO_2$  в качестве таких добавок используют оксиды металлов, катионы которых характеризуются отличной валентностью и радиусом по сравнению с  $Zr^{4+}$ . В результате введения таких добавок в решетке кристаллического материала появляются многочисленные дефекты (вакансии), способствующие интенсификации спекания. Введение таких добавок обеспечивает решение двух задач — это окрашивание материалов для улучшения светопоглощающей способности при формировании методом ЦСП, а также интенсификация спекания для получения изделий с достаточным уровнем механических свойств при пониженной температуре спекания.

Таким образом, настоящая диссертационная работа направлена на получение ATZ-материалов, модифицированных добавками на основе марганца, железа или кобальта, использование которых в технологии трехмерной печати методом ЦСП позволит с максимальным пространственным разрешением изделия воспроизводить геометрические характеристики компьютерной модели и в дальнейшем процессе обжига при более низких температурах достичь оптимального уровня свойств.

**Целью работы** является создание композитов на основе  $ZrO_2-3,0$  мол.%  $Y_2O_3$ , содержащих от 5 до 20 масс.%  $Al_2O_3$  (ATZ), и изучение влияния добавок на основе оксидов марганца, железа или кобальта на физико-механические свойства, цитотоксичность и цитосовместимость, а также процессы формообразования изделий с заданной геометрией методом цифровой светодиодной проекции (ЦСП).

Для достижения поставленной цели в работе решались следующие **задачи**.

1. Разработка ATZ-порошков ( $ZrO_2$ , стабилизированного 3,0 мол.%  $Y_2O_3$  и содержащего  $Al_2O_3$  в количестве от 5 до 20 масс.%: 5ATZ, 10ATZ, 20ATZ) с размером частиц до 50 нм методом осаждения из водных растворов с последующим помолом и термической обработкой.

2. Изучение влияния концентрации  $Al_2O_3$  на фазовый состав и микроструктуру керамики  $ZrO_2$ , стабилизированного 3,0 мол.%  $Y_2O_3$ .

3. Исследование влияния оксидов металлов ( $MnO$ ,  $Fe_2O_3$  или  $CoO$ ), их концентрации (0,33, 1,0 и 3,0 мол.%) и температуры обжига на фазовый состав, микроструктуру и механические свойства ATZ-керамики.

4. Исследование влияния выбранных добавок и их концентрации на глубину отверждения при трехмерной печати методом ЦСП, макро- и микроструктуру изделий после формования и обжига.

5. Изготовление серии образцов керамических материалов для испытаний *in vitro* на острую цитотоксичность в отношении клеточной линии MG-63 и установление наличия цитосовместимости составов керамики.

**Научная новизна** результатов работы заключается в установлении ряда закономерностей, наблюдаемых при введении добавок в ATZ-материалы.

1) Установлено влияние содержания  $MnO$ ,  $Fe_2O_3$  или  $CoO$  на фазовый состав, микроструктуру, механические свойства ATZ-материалов. В материалах 10ATZ при введении  $MnO$ , полученных при 1450 °С, наблюдалось сохранение фазового состава за счет образования дополнительных вакансий по кислороду, что обеспечивало повышение прочности при трехточечном изгибе в 1,6 раз до 850 МПа и микротвердости в 1,4 раза до 11,5 ГПа. При введении  $CoO$  в материалы 5ATZ, обжиг которых проводили при 1400 °С, размеры зерен  $ZrO_2$  составляли 100–200 нм, и в тоже время, прочность при трехточечном изгибе повышалась в 2,4 раза до 720 МПа.

2) Выявлено, что введение добавок на основе марганца, кобальта вызывает повышение интенсивности абсорбции света за счет окрашивания порошков и приводит к уменьшению толщины слоя, формирующегося при воздействии УФ-излучения, в 2 раза. Введение добавок на основе кобальта и марганца в исходные порошки приводит к повышению микротвердости изделий, полученных с применением ЦСП и последующей термической обработкой, по сравнению с материалами без добавок.

3) Установлена цитосовместимость керамических ATZ-материалов, содержащих  $MnO$ ,  $Fe_2O_3$  или  $CoO$ , полученных формованием с использованием методов как одноосного прессования, так и ЦСП с последующим обжигом. Показано, что материалы с добавками  $CoO$  и  $MnO$  обладают наиболее выраженными

матриксными свойствами в отношении остеобластов клеточной линии MG-63.

**Практическая значимость** работы состоит в следующем.

1) Предложена схема получения порошков ATZ с содержанием  $\text{Al}_2\text{O}_3$  от 5 до 20 масс.% и удельной поверхностью до  $64 \text{ м}^2/\text{г}$ , в которой используются осаждение из водных растворов, помол в планетарной мельнице и термическая обработка.

2) Разработан способ получения цитосовместимых керамических ATZ-материалов, содержащих  $\text{MnO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  или  $\text{CoO}$ , полученных при пониженной температуре обжига ( $1350\text{--}1450 \text{ }^\circ\text{C}$ ) с прочностью при изгибе  $854\pm 34 \text{ МПа}$ , микротвердостью  $11,1\pm 0,5 \text{ ГПа}$  после обжига при  $1450 \text{ }^\circ\text{C}$ .

3) Разработаны составы композиционных ATZ материалов, содержащих  $\text{CoO}$  и  $\text{MnO}$ , для получения изделий с использованием метода ЦСП сложной геометрической формы.

Практическая значимость и новизна выполненной работы подтверждена 4 патентами РФ на изобретения.

В основе **методологии диссертационной работы** лежит положение о возможности создания цитосовместимых керамических материалов на основе ATZ с получением изделий заданной геометрии при применении технологии ЦСП и последующего их спекания.

**Основные положения, выносимые на защиту.**

1) Введение добавок на основе  $\text{MnO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CoO}$  в материалы ATZ приводит к повышению физико-механических свойств керамики, по сравнению материалами без добавок.

2) Введение и увеличение концентрации  $\text{Co}$ - и  $\text{Mn}$ -содержащих добавок повышает интенсивность поглощения УФ-излучения фотополимерной суспензии за счет окрашивания ATZ-порошков.

3) Введение  $\text{Co}$ - и  $\text{Mn}$ -содержащих добавок приводит к снижению в 2 раза толщины формирующегося слоя при воздействии УФ-излучения. Послойная фотополимеризация разработанных составов суспензий в условиях ЦСП позволила получить изделия с заданными геометрическими характеристиками.

4) Отсутствие цитотоксичности и наличие цитосовместимости в отношении клеточной линии MG-63 полученных биокерамических ATZ-материалов.

**Апробация результатов работы**

Основные результаты были представлены на российских и международных конференциях и форумах: Российские ежегодные конференции молодых научных сотрудников и аспирантов XIII–XIX «Физико-химия и технология неорганических материалов» (2016–2023, г. Москва), VIII–XIII Конференции молодых ученых по общей и неорганической химии (2018–2023, г. Москва), Научные чтения им. чл.-корр. РАН И. А. Одингга «Механические свойства современных конструкционных материалов» (2018, г. Москва), Междисциплинарные научные форумы с международным участием «Новые материалы и перспективные технологии» (2018–2020, г. Москва), III–IV Международные научные конференции «Наука Будущего» (2019, г. Сочи; 2020, г. Москва), IV–V Всероссийские форумы «Наука будущего – наука молодых» (2019, г. Сочи; 2020, г. Москва), XV Международный Российско-Китайский симпозиум «Новые материалы и технологии» (2019, г. Сочи), VIII Международная конференция «Деформация и разрушение материалов и наноматериалов» (2019, г. Москва), Межрегиональные научно-технические конференции «Научно-практические проблемы в области химии и химических технологий» (2019–2022, г. Апатиты), Юбилейные Ломоносовские чтения (2019,

г. Москва), Международный молодежный научный форум «ЛОМОНОСОВ-2020» (2020, г. Москва), 4th International Conference on Physical Chemistry and Functional Materials (PCFM21) (2021, Elazığ, Turkey), Международная научно-практическая конференция молодых ученых «Инновационные материалы и технологии – 2023» (2023, г. Минск, Республика Беларусь), XXI Молодежная научная конференция «Функциональные материалы: синтез, свойства, применение» (2023, г. Санкт-Петербург).

#### **Личный вклад автора**

Автор проводила поиск и анализ литературных данных, участвовала в постановке задачи и планировании эксперимента, осуществляла выбор составов и концентрации добавок на основе  $MnO$ ,  $Fe_2O_3$  и  $CoO$ , синтез порошковых материалов, изготовление керамических экспериментальных образцов. Автором были установлены режимы трехмерной печати методом ЦСП и получены изделия заданной геометрии. Экспериментальные исследования проводились собственноручно или с непосредственным участием автора. Также автор проводила интерпретацию и обобщение полученных результатов, осуществляла написание научных статей, отчетов, патентов и представление докладов на научных конференциях.

#### **Достоверность полученных результатов работы**

Достоверность полученных результатов обеспечивается применением комплекса современной экспериментальной техники и измерительных приборов; использованием взаимодополняющих экспериментальных методов исследования, воспроизводимостью и непротиворечивостью экспериментальных результатов. Результаты диссертационной работы были получены при выполнении работ в рамках Государственных заданий ИМЕТ РАН, гранта Президента РФ МК 5661.2018.8, гранта «УМНИК» № 12649ГУ/2017, гранта РФФИ МК18-29-11053.

Основные результаты диссертационной работы изложены в 15 статьях в рецензируемых научных журналах, из них 6 — в журналах, рекомендованных ВАК, также получено 4 патента РФ на изобретение.

#### **Структура и объем работы**

Диссертация состоит из введения, 4 глав, выводов, списка цитируемой литературы, включающего 169 наименований. Материал изложен на 135 страницах машинописного текста и содержит 30 таблиц, 81 рисунок.

## **СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

Во **введении** обоснована актуальность темы диссертации, сформулированы цель и задачи исследования, научная новизна и практическая значимость результатов работы.

В **первой главе** представлен аналитический обзор литературы, состоящий из четырех разделов, посвященный керамическим материалам на основе  $ZrO_2-Al_2O_3$ . Описаны основные типы керамических материалов на основе  $ZrO_2$  и их свойства. Рассмотрены методы получения порошковых материалов на основе  $ZrO_2$ , формования, включая аддитивные технологии. Представлен анализ влияния различных модифицирующих добавок, а также добавок, образующих низкотемпературные расплавы, на температуру спекания, свойства материалов на основе  $ZrO_2$  и  $ZrO_2-Al_2O_3$ . На основании проведенного литературного обзора сформулированы цели и задачи исследования.

Во **второй главе** приведены сведения об исходных реагентах и методике синтеза ATZ-материалов. Описаны методики синтеза, формирования ATZ-порошков и термической обработки керамики на их основе. Описана методика получения керамических изделий, изготовленных с помощью метода ЦСП с последующей термической обработкой. Приведено описание методик биологических испытаний *in vitro* разработанных керамических материалов.

ATZ-порошки получали соосаждением с использованием водных растворов  $ZrOCl_2$ ,  $AlCl_3$  и  $YCl_3$ . В качестве осадителя использовали водный 25%-ный раствор аммиака. Осаждение проводили при значениях  $pH=8-9$ . Осадок, полученный в ходе синтеза, подвергали сушке при  $60\text{ }^\circ\text{C}$  на воздухе, измельчению в планетарной мельнице в этаноле в течение 30 мин в тefлоновых барабанах с шарами из  $ZrO_2$  (соотношение массы порошка и шаров – 1:10) со скоростью 200 об/мин, термообработке в муфельных печах при температуре  $650-700\text{ }^\circ\text{C}$  в течение 3 ч, повторному измельчению при 250 об/мин в течение 10 мин.

В готовые порошки, содержащие 5, 10 и 20 масс.%  $Al_2O_3$  (5ATZ, 10ATZ и 20ATZ соответственно), вводили водные растворы солей:  $CoCl_2$ ,  $(NH_4)Fe(SO_4)$  или  $Mn(CH_3COO)_2$ . Количество солей брали из расчета, что после их термического разложения при обжиге количество  $MnO$ ,  $Fe_2O_3$  или  $CoO$  в композиционном материале составит 0,33 мол.%; 1,0 мол.%; 3,0 мол.% по отношению к  $ZrO_2$ . Полученные смесением ATZ-порошка и водного раствора солей суспензии выпаривали при температуре  $150\text{ }^\circ\text{C}$  при постоянном перемешивании. После этого порошки просеивали через капроновое сито с размером ячейки 65 мкм.

Формование порошков проводили как традиционным методом прессования с последующим обжигом, так и трехмерной печатью с последующей термической обработкой. Формование заготовки размером  $30\times4\times4$  мм проводили методом статического одноосного прессования при давлении 100 МПа в металлической пресс-форме. Формованные заготовки обжигали в электрических печах на воздухе в интервале  $1250-1550\text{ }^\circ\text{C}$  при скорости нагрева  $6\text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$  с изотермической выдержкой в течение 2 ч.

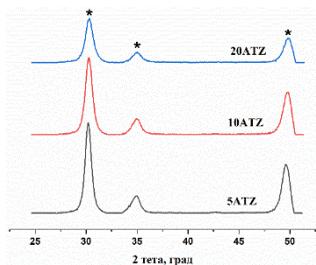
Изготовление изделий методом ЦСП выполняли на 3D-принтере Photon Mono (Shenzhen Anycubic Technology Co., Ltd, Китай) с длиной волны излучения светодиодного источника  $\lambda = 405$  нм и мощностью излучения 280 тыс. люкс. Для печати 3D-объектов доля порошка в фотополимерной смоле специально разработанного состава была равна 40–60 масс.%. Полученный сырец подвергали термообработке при  $25-360\text{ }^\circ\text{C}$  в течение 120 ч в азоте для удаления фотополимерной смолы. Далее изделия обжигали при  $1450-1500\text{ }^\circ\text{C}$  на воздухе с изотермической выдержкой 2 ч для завершения процессов пиролиза и формирования микроструктуры.

Насыпную плотность (НП) порошков определяли по ГОСТ 19440-94. Пикнометрическую плотность (ПП) порошков измеряли на газовом автоматическом пикнометре ULTRAPYC 1200e (США). Относительную насыпную плотность (ОНП, %) определяли как отношение НП к ПП. Удельную поверхность ( $S_{уд}$ ) порошков измеряли с помощью анализатора Tristar 3000 (Micromeritics, США) по методу Брунауэра – Эммета – Теллера (БЭТ). Морфологию полученных порошков исследовали методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на микроскопе JEOL JEM 2100 (Япония). Количественный анализ элементов проводили методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (AES-ICP, Vista Pro, США). Коэффициент диффузионного отражения были

измерены с помощью ультрафиолетового мини-спектрометра (Eye-OnePro 2, X-Rite, США). Измерение толщины отвержденного слоя после фотополимеризации проводили с помощью оптического микроскопа «Биолан» (АО «ЛОМО»). Устойчивость суспензий определяли путем наблюдения во времени за движением границы осветления суспензий порошков, находящихся в пробирках одинакового диаметра, на фоне градуированной шкалы. Рентгенофазовый анализ (РФА) порошков и керамических материалов проводили с использованием дифрактометра «Дифрей 401» (Россия) в режиме отражения с использованием  $\text{CrK}_\alpha$  излучения ( $\lambda = 2,29 \text{ \AA}$ ), спектры пересчитывались на  $\text{CuK}_\alpha$  излучение с помощью встроенного программного обеспечения ( $\lambda = 1,5475 \text{ \AA}$ ). Качественный фазовый анализ выполнен с использованием данных картотеки ICDD PDF2, где с – кубическая модификация  $\text{ZrO}_2$  (с- $\text{ZrO}_2$ , № 49-1642), t – тетрагональная модификация  $\text{ZrO}_2$  (t- $\text{ZrO}_2$ , № 79-1771), O – моноклинная модификация  $\text{ZrO}_2$  (m- $\text{ZrO}_2$ , № 37-1484), A – оксид алюминия ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ , № 42-1468),  $\blacklozenge$  – алюминат кобальта ( $\text{CoAl}_2\text{O}_4$ , № 44-0160). При расчете параметров элементарной кристаллической ячейки осуществлялось уточнение порошковых дифрактограмм методом Ритвельда. Дилатометрические исследования проводили на приборе DIL 402 C (NETZSCH, Германия). Микрообразцы (ламели) для исследований структуры керамических образцов были изготовлены методом фокусированного ионного пучка (FIB) с помощью двулучевого растрового электронно-ионного микроскопа Helios Nanolab 650 (FEI, США). Исследования микроструктуры методом ПЭМ были проведены на микроскопе JEM 2100 (Jeol, Япония), оснащенный системой для энергодисперсионного анализа X-Max 80 (Oxford, Великобритания). Открытую пористость ( $P_{\text{откр}}$ ) и плотность образцов после обжига определяли методом гиростатического взвешивания. Микроструктурные исследования керамики проводили методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) с помощью микроскопа Tescan VEGA II (Чехия) на полированных и термически травленных образцах. Испытания образцов на прочность при трехточечном изгибе ( $\sigma$ ) проводили на испытательной машине Instron 5581 (США). Микротвердость (HV) образцов определяли на микротвердомере 401/402-MVD (США). Трещиностойкость ( $K_{1c}$ ) материалов определяли методом индентирования с помощью микроскопической визуализации длины трещины, выходящей из вершины отпечатка при вдавливании. Валентное состояние катионов определяли методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) на ЭПР-спектрометре Bruker Elexsys E580 (Германия) в Казанском (Приволжском) федеральном университете (КФУ). Эксперименты *in vitro* по оценке цитотоксичности и цитосовместимости проводили методом МТТ-теста на перевивной клеточной линии остеосаркомы человека MG-63 (Российская коллекция клеточных культур позвоночных, Институт цитологии РАН, Санкт-Петербург) в ФГУ МНИОИ им. П. А. Герцена – филиал ФГБУ «НМИЦ радиологии» Минздрава России.

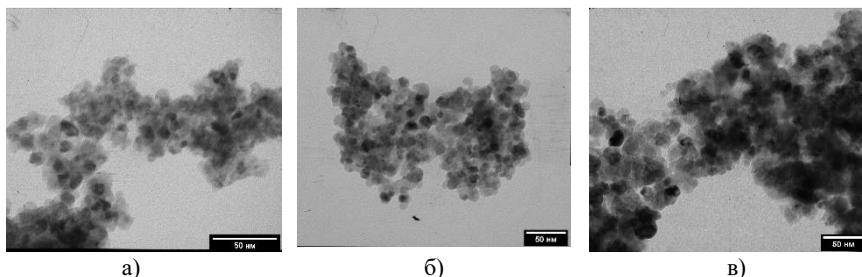
**Третья глава** посвящена изучению влияния добавок на фазовый состав, микроструктуру и свойства 5ATZ-, 10ATZ- и 20ATZ-материалов. Описаны основные результаты исследования и приводится их обсуждение.

**В разделе 3.1** приведены результаты исследования влияния содержания  $\text{Al}_2\text{O}_3$  на свойства порошков и керамических материалов ATZ.



**Рис. 1** – Дифрактограммы порошков 10ATZ, где \* –  $t\text{-ZrO}_2$

5ATZ наблюдается преобладание частиц с размерами менее 10 нм, тогда как при увеличении концентрации до 20 масс.%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  на рисунке 2 в хорошо видно преобладание частиц до 25 нм.



**Рис. 2** – ПЭМ изображения порошков 5ATZ (а), 10ATZ (б), 20ATZ (в)

Эти результаты согласуются с данными измерения  $S_{уд}$ : с увеличением концентрации  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в порошках наблюдалась общая тенденция к снижению дисперсности, а также показателей НП, ИП и ОНП (табл. 1).

**Таблица 1** – Значения удельной площади поверхности ( $S_{уд}$ ), насыпной (НП), пикнометрической (ПП) и относительной насыпной (ОНП) плотностей, порошков ATZ

Наименование состава	$S_{уд}$ , $\text{м}^2/\text{г}$	НП, $\text{г}/\text{см}^3$	ПП, $\text{г}/\text{см}^3$	ОНП, %
5ATZ	64	$0,41 \pm 0,02$	$5,0 \pm 0,2$	$8,2 \pm 0,4$
10ATZ	47	$0,33 \pm 0,02$	$5,0 \pm 0,2$	$6,6 \pm 0,3$
20ATZ	54	$0,27 \pm 0,01$	$4,5 \pm 0,2$	$6,0 \pm 0,3$

В результате дилатометрических исследований установлено, что повышение содержания  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в исходных порошках способствовало снижению линейной усадки и, как следствие, понижению активности его при спекании благодаря укрупнению частиц, что соответствует данным ПЭМ и БЭТ.

На следующем этапе изучали влияние содержания  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , а также температуры обжига на фазовый состав и микроструктуру керамики.

Результаты РФА показали, что увеличение содержания  $\text{Al}_2\text{O}_3$  приводит к формированию различных модификаций  $\text{ZrO}_2$ . Так, в 5ATZ после обжига при 1450

и 1500 °С присутствовали фазы  $t\text{-ZrO}_2$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . В материалах состава 10ATZ в малом количестве присутствовала  $m\text{-ZrO}_2$ ; в материалах состава 20ATZ доля  $m\text{-ZrO}_2$  росла с увеличением температуры обжига до 1500 °С.

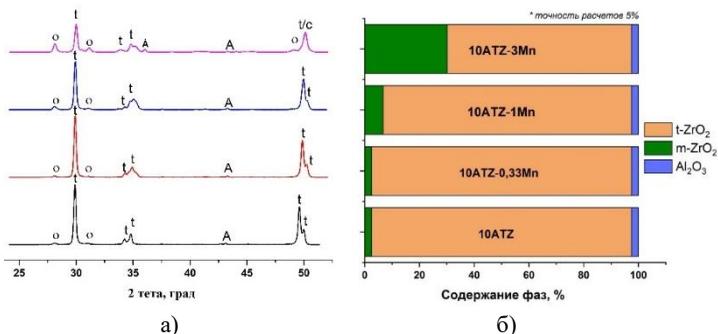
По данным РЭМ, керамика состава 5ATZ после обжига при 1450 °С состояла из зерен  $\text{ZrO}_2$  округлой формы размерами до 0,2 мкм и отдельных крупных зерен размерами от 1,0 до 2,5 мкм, а также зерен  $\text{Al}_2\text{O}_3$  до 300 нм и их агломератов 0,5–3,0 мкм, относительно равномерно распределенных по объему матрицы  $\text{ZrO}_2$ . С повышением температуры обжига до 1500 °С значительных изменений в микроструктуре не наблюдается. Керамика составов 10ATZ и 20ATZ после обжига при 1450 °С имела неравномерную микроструктуру с широким распределением зерен от 0,1 до 2,0 мкм. При повышении температуры обжига до 1500 °С происходил заметный рост зерен для обоих составов по сравнению с 5ATZ, вызванный рекристаллизацией.

Таким образом, установлено, что по мере увеличения концентрации  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (с 5 до 20 масс.%) наблюдается общая тенденция к снижению дисперсности порошков, показателя ОНП, а также активности усадки материалов при спекании. После повышения температуры обжига от 1450 до 1500 °С происходит изменение фазового состава и рост зерен.

В разделе 3.2 приведены результаты исследования влияния добавок на свойства ATZ-материалов. Исследовано влияние содержания оксидов  $\text{MnO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  или  $\text{CoO}$  на фазовый состав, микроструктуру и механические свойства керамик, полученных обжигом при температурах 1400–1500 °С. Для кобальт-содержащих композиций, обжиг проводили интервале 1350–1500 °С для уточнения влияния температуры обжига на конечные свойства материалов.

**Влияние марганец-содержащей добавки.** По результатам РФА, материалы состава 5ATZ после обжига при 1400 °С характеризовались наличием фаз  $t\text{-ZrO}_2$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Введение 0,33 и 1,0 мол.%  $\text{MnO}$  не приводило к изменению фазового состава, при введении 3,0 мол.%  $\text{MnO}$  наблюдается появление незначительного количества  $m\text{-ZrO}_2$ . Повышение температуры обжига до 1450 °С не приводило к изменению фазового состава для 5ATZ и 5ATZ-0,33Mn. По мере роста количества добавки от 1,0 до 3,0 мол.% доля  $m\text{-ZrO}_2$  росла.

По данным РФА, материалы 10ATZ, полученные при 1450 °С с содержанием 0,33 мол.%  $\text{MnO}$ , имели следующий фазовый состав:  $t\text{-ZrO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и незначительную долю  $m\text{-ZrO}_2$  до 3,0 масс.% (рис. 3). Повышение концентрации  $\text{MnO}$  до 1,0 мол.% приводило к увеличению доли  $m\text{-ZrO}_2$ . При содержании 3,0 мол.%  $\text{MnO}$  доля  $m\text{-ZrO}_2$  повышалась до 30,0 масс.%. При введении марганец-содержащей добавки основной пик смещался в сторону больших углов по сравнению с составом без добавки, что может свидетельствовать о внедрении иона марганца в решетку  $\text{ZrO}_2$  как было показано в работе [1]. Повышение температуры обжига до 1500 °С приводило к увеличению доли  $m\text{-ZrO}_2$ , до 20,0 масс.% для составов, содержащих добавку.



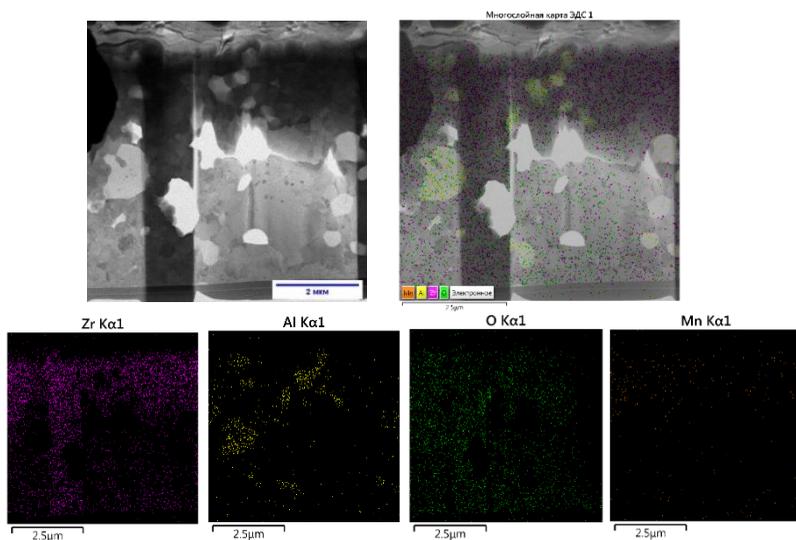
**Рис. 3** – Дифрактограммы (а) и содержание фаз (б) керамик 10ATZ-Mn в зависимости от количества MnO после обжига при 1450 °С

На дифрактограммах 10ATZ-3Mn рефлексы t-ZrO<sub>2</sub> перекрыты пиками c-ZrO<sub>2</sub>. Поэтому параметры решетки t-ZrO<sub>2</sub> рассчитаны для составов 10ATZ, содержащих 0, 0,33 и 1,0 мол.% MnO, в которых этой фазы нет. Расчеты показали, что при введении MnO происходит изменение параметров  $a$  и  $c$  по сравнению с чистыми материалами (табл. 2). Введение небольшого количества MnO (0,33 и 1,0 мол.%) приводило к сжатию решетки, что свидетельствует о вхождении марганца в решетку t-ZrO<sub>2</sub> (ионный радиус Zr<sup>4+</sup> – 0,84 Å, Mn<sup>2+</sup> – 0,83 Å). Такие искажения можно связать с образованием вакансий по кислороду и их перераспределением, которое приводит к уменьшению параметров решеток.

**Таблица 2** – Параметры решетки ( $a$ ,  $c$ ) и объем элементарной ячейки ( $V$ ) t-ZrO<sub>2</sub> керамики 10ATZ-Mn после обжига при 1450 °С

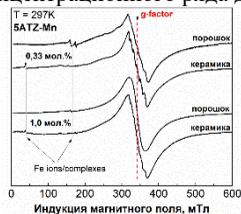
Образец	$a \pm 0,005, \text{Å}$	$c \pm 0,005, \text{Å}$	$V \pm 5\%, \text{Å}^3$
10ATZ	3,658	5,256	70,34
10ATZ-0.33Mn	3,649	5,249	69,87
10ATZ-1Mn	3,658	5,248	70,22

Предположение о вхождении марганца в решетку t-ZrO<sub>2</sub> подкрепляются данными ПЭМ в режиме картирования. На рисунке 4 представлены изображения ПЭМ, где темная матрица – диоксид циркония, светлые зерна – оксид алюминия, а также распределение элементов в поле изображения (Zr, Al, O, Mn). Показано, что марганец равномерно распределен в зернах диоксида циркония (рис. 4). При этом сегрегации по границам зерен не выявлено. Зоны, обогащенные алюминием, характеризуются практически полным отсутствием марганца. Таким образом, установлено, что в ATZ-материалах MnO растворяется в диоксиде циркония с образованием твердого раствора.



**Рис. 4** – ПЭМ изображение 10ATZ-0,33Mn и карты распределения элементов после обжига при 1450 °С

ЭПР спектры порошка и керамики ATZ подтвердили присутствие марганца в степени окисления +2 в порошке и керамике составов 5ATZ и 10ATZ для всего концентрационного ряда добавки (рис. 5).

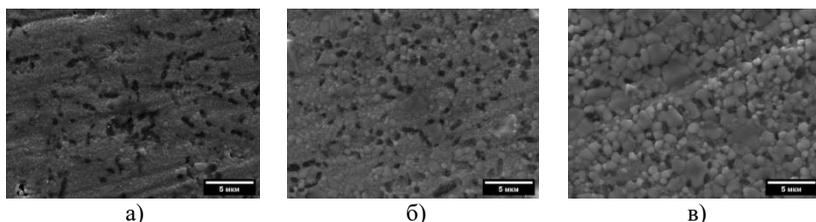


**Рис. 5** – ЭПР-спектры образцов 5ATZ-Mn

Введение MnO привело к заметному снижению открытой пористости и увеличению плотности для всех составов (табл. 3,4). После обжига при температуре 1450 °С открытая пористость для 10ATZ составила  $7,8 \pm 0,4\%$ , а для 10ATZ-0,33Mn –  $0,3 \pm 0,02\%$ . Повышение температуры обжига до 1500 °С привело к снижению открытой пористости, значение которой составило менее 1,0% для всех составов.

Исследования микроstructures ATZ-материалов показали, что увеличение концентрации MnO и повышение температуры обжига приводило к росту зерен. Материалы 10ATZ характеризовались микроструктурой с широким распределением по размерам от 0,1 до 2,0 мкм основной фазы  $ZrO_2$  (рис. 6а).  $Al_2O_3$  присутствуют в виде агломератов с размерами до 4,0 мкм, состоящих из субмикронных зерен.

Введение 0,33 мол.% MnO привело к росту зерен основной фазы до 2,0–2,5 мкм (рис. 6б). При увеличении содержания MnO до 3,0 мол.% наблюдалась рекристаллизация крупных зерен  $ZrO_2$  до 5,0 мкм, размер зерен  $Al_2O_3$  существенно не меняется.



**Рис. 6** – РЭМ изображения керамики 10ATZ ( $T_{\text{обж}} = 1450\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), содержащей 0 (а), 0,33 (б) и 1,0 (в) мол.% MnO. Темные зерна –  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , светлые зерна –  $\text{ZrO}_2$

С увеличением содержания MnO в ATZ материалах плотность, прочность при трехточечном изгибе и микротвердость росли (табл. 3, 4).

**Таблица 3** – Зависимость плотности ( $\rho$ , г/см<sup>3</sup>), прочности при изгибе ( $\sigma$ , МПа) и микротвердости (HV, ГПа) для керамики на основе 5ATZ от содержания MnO (мол.%) и температуры обжига ( $T_{\text{обж}}$ , °C)

Содержание MnO	$T_{\text{обж}}=1400\text{ }^{\circ}\text{C}$			$T_{\text{обж}}=1450\text{ }^{\circ}\text{C}$		
	$\rho$	$\sigma$	HV	$\rho$	$\sigma$	HV
<b>0</b>	5,1±0,2	304±20	7,2±0,2	5,4±0,1	500±25	8,2±0,4
<b>0,33</b>	5,4±0,3	633±20	8,2±0,4	5,5±0,3	625±31	8,7±0,4
<b>1,0</b>	5,4±0,3	<b>762±30</b>	<b>9,2±0,5</b>	5,3±0,3	666±33	8,6±0,3
<b>3,0</b>	5,2±0,1	531±25	8,3±0,4	5,0±0,2	643±25	7,2±0,4

Так, прочность при трехточечном изгибе состава 10ATZ, обожженного при 1450 °C, составляла 530±27 МПа, при 1500 °C – 470±24 МПа. Прочность, содержащих MnO материалов, полученных при 1450 °C, превышала 800 МПа благодаря достижению плотноспеченного состояния и стабилизации t-ZrO<sub>2</sub>.

**Таблица 4** – Зависимость плотности ( $\rho$ , г/см<sup>3</sup>), прочности при изгибе ( $\sigma$ , МПа) и микротвердости (HV, ГПа) для керамики на основе 10ATZ и 20ATZ от содержания MnO (мол.%) и температуры обжига ( $T_{\text{обж}}$ , °C)

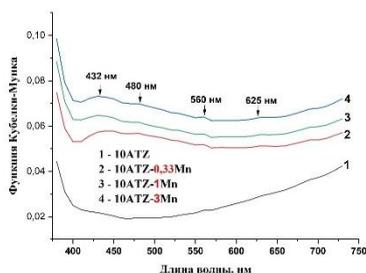
Содержание MnO	$T_{\text{обж}} = 1450\text{ }^{\circ}\text{C}$			$T_{\text{обж}} = 1500\text{ }^{\circ}\text{C}$		
	$\rho$	$\sigma$	HV	$\rho$	$\sigma$	HV
<b>10ATZ</b>						
<b>0</b>	5,2±0,2	530±27	8,3±0,4	5,6±0,3	470±24	10,6±0,5
<b>0,33</b>	5,7±0,3	<b>854±34</b>	11,1±0,5	5,7±0,3	<b>831±15</b>	12,3±0,6
<b>1,0</b>	5,7±0,3	<b>850±20</b>	11,4±0,6	5,6±0,3	468±25	11,8±0,6
<b>3,0</b>	5,6±0,3	379±45	<b>12,7±0,6</b>	5,6±0,2	341±33	<b>13,9±0,7</b>
<b>20ATZ</b>						
<b>0</b>	4,9±0,1	318±43	4,0±0,3	5,2±0,3	637±27	9,9±0,5
<b>0,33</b>	5,1±0,5	544±27	8,2±0,4	5,4±0,3	771±30	11,6±0,5
<b>1,0</b>	5,3±0,3	601±30	8,8±0,5	5,4±0,1	–	–
<b>3,0</b>	5,3±0,2	603±17	10,3±0,5	5,4±0,3	628±31	<b>13,8±0,5</b>

Для формирования изделий методом ЦСП были использованы суспензии на основе порошка и фотополимерной смолы акрилатной группы. Процесс формирования был реализован послойным отверждением суспензии при воздействии УФ-излучения. В процессе печати поглощение или отражение излучения от частиц

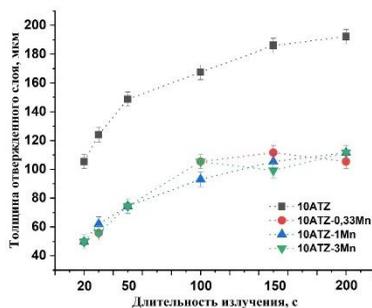
порошка влияют на полимеризационную активность и, как следствие, на наличие «паразитной засветки» при трехмерной печати. Поэтому для установления влияния цвета порошка на его полимеризационную активность для всех составов порошков были измерены спектры диффузионного отражения  $R(\lambda)$  и рассчитана функция Кубелки – Мунка по уравнению  $F(R) = (1-R)^2 / 2R$  (рис. 7). Видно, что для порошков состава 10ATZ пиков поглощения не наблюдается. Порошки составов 10ATZ-Mn имели выраженную лиловую окраску. Она связана с поглощением излучения при длинах волн 432 нм, 480 нм, 560 нм и 625 нм. Интенсивность поглощения возрастала по мере роста концентрации добавки в порошках.

Определение молекулярно-кинетической устойчивости суспензии порошка в фотополимере изучали в режиме свободного оседания по изменению положения границы раздела между неосветленным и осветленным слоем фотополимера в неподвижной суспензии. Для печати трехмерных объектов важна устойчивость суспензии во время печати изделия. Было выявлено, что в течение двух суток эксперимента все суспензии являются устойчивыми. На третьи сутки эксперимента наблюдалось отслоение фотополимера от неосветленной суспензии на составах 10ATZ и 10ATZ-0,33Mn. На восьмые сутки граница раздела между осветленными и неосветленными слоями фотополимера появляется и на других составах.

С целью изучения влияния марганец-содержащей добавки на процессы полимеризации при трехмерной печати полученные суспензии подвергали воздействию УФ в течение различного времени и измеряли толщину отвержденного слоя на оптическом микроскопе. Было показано снижение толщины отвержденного слоя при фотополимеризации суспензий, содержащих добавку даже в минимальном количестве (состав 10ATZ-0,33Mn) (рис.8).



**Рис. 7** – Функции Кубелки – Мунка для порошков 10ATZ-Mn

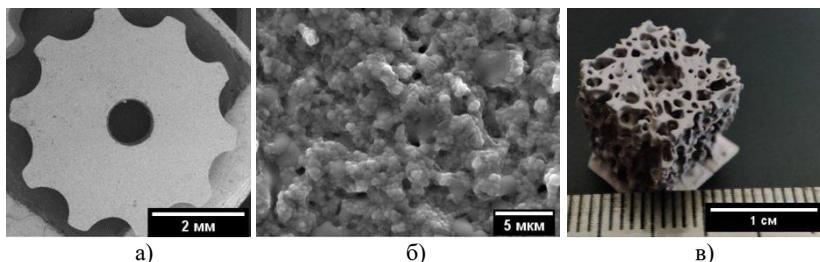


**Рис. 8** – Зависимость толщины отвержденного слоя от длительности воздействия УФ-излучения и состава суспензии

Для оценки качества трехмерной печати и пространственного разрешения изделия использовали модель в форме шестеренки. Для 3D-печати изделий были выбраны порошки составов 10ATZ (как контроль) и 10ATZ-0,33Mn с улучшенными механическими свойствами в интервале 1450 и 1500 °С (табл. 4). Доля порошка в суспензии составила 59 масс.%. Согласно данным РЭМ, изделия из 10ATZ после удаления органических составляющих фотополимера и последующего обжига при 1500 °С характеризовались равномерной поровой микроструктурой и отсутствием

трещин. Размеры пор составляли 200–300 нм. Микротвердость таких изделий —  $8,5 \pm 0,4$  ГПа, трещиностойкость —  $6,4 \pm 0,3$  МПа·м<sup>1/2</sup>.

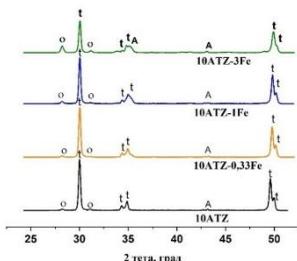
Изделия состава 10ATZ-0,33Mn после обжига характеризовались более плотной микроструктурой, чем изделия без MnO, равномерной пористостью и также отсутствием трещин (рис. 9а, б). Микротвердость изделий составляла  $11,7 \pm 0,6$  ГПа, что близко к величинам, характерным для этой керамики, полученной по традиционной технологии при той же температуре обжига (табл. 4). Трещиностойкость составила  $6,9 \pm 0,3$  МПа·м<sup>1/2</sup>. Также была напечатана идентичная 3D-модели макропористая структура костной ткани (рис. 9в).



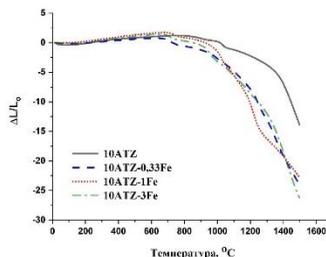
**Рис. 9** – Изображения изделий керамического материала 10ATZ-0,33Mn, полученного с помощью 3D-печати, после обжига при 1500 °С: РЭМ-изображения керамического изделия при разных увеличениях (а, б); цифровое изображение изделия – модели костной ткани (в)

Таким образом, установлено, что введение MnO приводит повышению плотности и улучшению механических свойств. Наличие марганец-содержащей добавки способствует снижению толщины отвержденного слоя после полимеризации суспензий, что позволило увеличить точность передачи геометрических характеристик при трехмерной печати методом ЦСП. Напечатанные и обожженные изделия, содержащие добавку, показали рост микротвердости на 27% и трещиностойкости на 7% по сравнению с изделиями из 10ATZ.

**Влияние железо-содержащей добавки.** Согласно данным РФА, все составы 5ATZ, содержащие Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, после обжига при 1400 °С представлены единственной фазой t-ZrO<sub>2</sub>. Обжиг при 1450 °С приводил к сохранению фазового состава, и только 5ATZ-3Fe характеризовался наличием до 20 масс.% m-ZrO<sub>2</sub>, помимо основных фаз. Материалы 10ATZ, содержащие 0–1,0 мол.% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, состояли из t-ZrO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и незначительной доли m-ZrO<sub>2</sub> (рис. 10). Увеличение концентрации Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> до 3,0 мол.% привело к формированию до 20 масс.% m-ZrO<sub>2</sub>. Обжиг при 1500 °С приводил к увеличению доли m-ZrO<sub>2</sub> до 40 масс.% для состава 10ATZ-3Fe. Введение Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в количестве 0,33 и 1,0 мол.% в керамику 20ATZ не приводило к изменению фазового состава после обжига при 1450 °С. При введении 3,0 мол.% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> после обжига при 1450 и 1500 °С наблюдались увеличение доли m-ZrO<sub>2</sub> и исчезновение дуплета в диапазоне 49,8 – 51,2° с появлением единственного пика, что характерно для с-ZrO<sub>2</sub>.



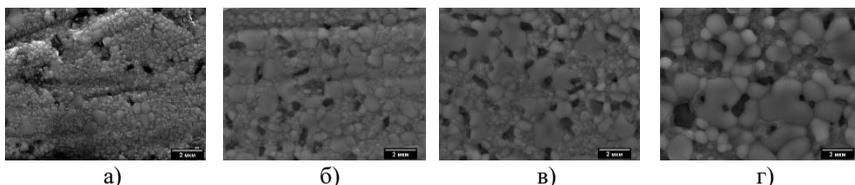
**Рис. 10** – Дифрактограммы образцов 10ATZ-Fe, полученных при 1450 °С



**Рис. 11** – Температурная зависимость линейной усадки материалов 10ATZ-Fe

По данным ЭПР-исследований, было подтверждено наличие железа в степени окисления +3.

Согласно данным дилатометрических испытаний, ATZ-материалы, содержащие  $Fe_2O_3$ , характеризовались более низкими температурами начала усадки по сравнению с чистыми материалами, а также ее большей величиной, что свидетельствует об интенсификации спекания (рис. 11). Эволюция микроструктуры керамик 5ATZ, 10ATZ и 20ATZ с различным содержанием  $Fe_2O_3$ , обожженных при 1450 °С, подобна материалам, содержащим MnO, где с увеличением концентрации добавки происходит рост зерен (рис. 12).



**Рис. 12** – РЭМ изображения керамики 10ATZ ( $T_{обж} = 1450$  °С), содержащей 0 (а), 0,33 (б), 1,0 (в), 3,0 (г) мол.%  $Fe_2O_3$  (увеличение 20000 крат)

Введение  $Fe_2O_3$  способствовало достижению открытой пористости менее 1,0% и существенному росту прочности керамических ATZ-материалов (табл. 5, 6). С увеличением содержания  $Al_2O_3$  (от 5ATZ к 10ATZ) наблюдался рост прочности, а для 20ATZ – снижение. С увеличением концентрации  $Fe_2O_3$  до 3,0 мол.% наблюдалось снижение прочности. Этот эффект может быть связан с формированием  $m-ZrO_2$  и ростом зерен  $ZrO_2$ .

**Таблица 5** – Зависимость плотности ( $\rho$ , г/см<sup>3</sup>), прочности при изгибе ( $\sigma$ , МПа) и микротвердости (HV, ГПа) для керамики на основе 5ATZ от содержания  $Fe_2O_3$  (мол.%) и температуры обжига ( $T_{обж}$ , °С)

Содержание $Fe_2O_3$	$T_{обж}=1400$ °С			$T_{обж}=1450$ °С		
	$\rho$	$\sigma$	HV	$\rho$	$\sigma$	HV
<b>0</b>	5,1±0,2	304±20	7,2±0,2	5,4±0,1	500±25	8,2±0,4
<b>0,33</b>	5,4±0,3	584±20	8,2±0,4	5,4±0,3	<b>698±35</b>	8,2±0,5
<b>1,0</b>	5,5±0,3	567±27	8,8±0,5	5,4±0,3	639±58	8,6±0,4
<b>3,0</b>	5,3±0,1	500±27	8,5±0,4	5,1±0,2	590±26	8,3±0,4

За счет сохранения фазового состава на основе t-ZrO<sub>2</sub> после обжига при 1450 °С и плотноспеченного состояния (плотность – 5,6±0,3 г/см<sup>3</sup>, открытая пористость менее 1,0%) для 10ATZ-0,33Fe была достигнута максимальная величина прочности при трехточечном изгибе 760±20 МПа в ряду материалов ATZ-Fe (табл. 6).

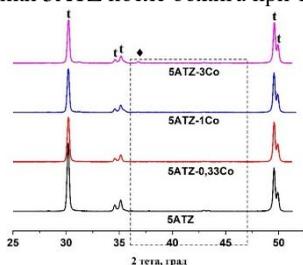
**Таблица 6** – Зависимость плотности ( $\rho$ , г/см<sup>3</sup>), прочности при изгибе ( $\sigma$ , МПа) и микротвердости (HV, ГПа) для керамики на основе 10ATZ и 20ATZ от содержания Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (мол.%) и температуры обжига (T<sub>обж</sub>, °С)

Содержание Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	T <sub>обж</sub> = 1450 °С			T <sub>обж</sub> = 1500 °С		
	$\rho$	$\sigma$	HV	$\rho$	$\sigma$	HV
<b>10ATZ</b>						
<b>0</b>	5,2±0,2	530±27	8,3±0,4	5,6±0,3	470±24	10,6±0,5
<b>0,33</b>	5,6±0,3	<b>760±20</b>	10,2±0,1	5,7±0,3	659±20	10,7±0,1
<b>1,0</b>	5,7±0,3	711±20	10,4±0,1	5,7±0,3	<b>717±40</b>	11,0±0,4
<b>3,0</b>	5,7±0,2	607±25	11,2±0,5	5,6±0,1	420±25	<b>11,9±0,5</b>
<b>20ATZ</b>						
<b>0</b>	4,9±0,1	318±43	4,0±0,3	5,2±0,3	637±27	9,9±0,5
<b>0,33</b>	4,9±0,4	451±15	6,0±0,3	5,4±0,3	626±32	10,6±0,5
<b>1,0</b>	5,1±0,3	475±34	8,6±0,4	5,4±0,3	<b>700±57</b>	<b>10,9±0,5</b>
<b>3,0</b>	5,3±0,3	621±50	9,1±0,4	5,4±0,2	628±62	8,8±0,3

Исследование фотополимеризации в зависимости от состава суспензий и времени воздействия УФ-излучения показало, что формирование отвержденного слоя происходит только после 100 сек воздействия. Это свидетельствует о том, что наличие железо-содержащей добавки в составе порошка ингибирует процессы полимеризации суспензии. Было установлено, что оптимальные значения толщины слоя наблюдаются при воздействии 200 сек (толщина более 60 мкм). Однако, такое длительное воздействие замедляет процесс получения изделия и является экономически нецелесообразным.

Таким образом, введение Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в количестве 0,33 мол.% способствует снижению открытой пористости, повышению прочности при изгибе и микротвердости, но препятствует получению изделий методом ЦСП.

**Влияние кобальт-содержащей добавки.** По данным РФА, во всех образцах керамики 5ATZ после обжига при 1350 °С формировались t-ZrO<sub>2</sub> и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (рис. 13).



**Рис. 13** – Дифрактограммы 5ATZ-Co после обжига при 1350 °С

(a и c).

После обжига при 1400 °С фазовый состав не изменялся. Повышение температуры обжига до 1550 °С приводило к образованию m-ZrO<sub>2</sub>.

По данным ЭПР-исследований, было установлено присутствие кобальта в степени окисления +2 в порошках и керамике.

Открытая пористость после обжига при 1350 °С и 1400 °С для 5ATZ составила  $9,1 \pm 0,5\%$  и  $4,1 \pm 0,2\%$  и снижалась при введении CoO до  $2,4 \pm 0,2\%$  и  $0,1 \pm 0,05$  для 5ATZ-0,33Co соответственно. После обжига при 1400 °С материалы, содержащие CoO, характеризовались плотностью, близкой к теоретическим значениям.

По данным РЭМ, образцы керамики 5ATZ и 5ATZ-0,33Co после обжига при 1350–1400 °С образованы зёрнами округлой формы  $ZrO_2$  и  $Al_2O_3$  со средним размером 200–400 нм. Повышение температуры обжига до 1450 °С и выше привело к появлению крупных зёрен  $ZrO_2$  (1,0–2,0 мкм). Для состава 5ATZ-1Co наблюдалось образование зёрен  $ZrO_2$  размером 0,5–1,0 мкм уже при 1350 °С. При росте концентрации CoO и повышении температуры обжига до 1400–1450 °С наблюдался дальнейший рост зёрен. Аналогично наблюдался рост зёрен после обжига для составов керамик 10ATZ-Co и 20ATZ-Co.

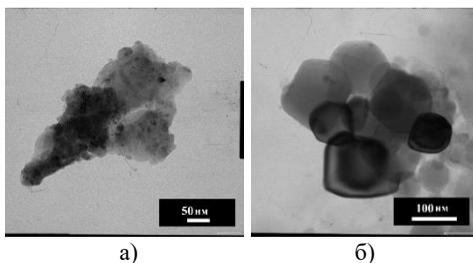


Рис. 14 – ПЭМ-изображения тонкого слоя керамики 5ATZ (а) и 5ATZ-0,33Co (б)

По данным ПЭМ, введение 0,33 мол.% CoO в состав 5ATZ привело к увеличению среднего размера зёрна от 50 до 100 нм и увеличению площади контакта между кристаллитами после обжига при 1400 °С (рис. 14). Это свидетельствует об интенсификации процессов рекристаллизации при введении CoO в керамические материалы, что подтверждается данными

дилатометрических испытаний.

Благодаря получению плотной ультрамелкозернистой структуры на основе t- $ZrO_2$  прочность при трехточечном изгибе керамики, полученной при 1400 °С, для составов 5ATZ-0,33Co, 5ATZ-1Co и 5ATZ-3Co составила  $720 \pm 20$ ,  $672 \pm 20$  и  $482 \pm 25$  МПа соответственно (табл. 7).

Таблица 7 – Зависимость плотности ( $\rho$ , г/см<sup>3</sup>), прочности при изгибе ( $\sigma$ , МПа) и микротвердости (HV, ГПа) для керамики на основе 5ATZ от содержания CoO (мол.%) и температуры обжига ( $T_{обж}$ , °С)

Содержание CoO	$T_{обж} = 1350\text{ °С}$			$T_{обж} = 1400\text{ °С}$			$T_{обж} = 1450\text{ °С}$		
	$\rho$	$\sigma$	HV	$\rho$	$\sigma$	HV	$\rho$	$\sigma$	HV
0	5,2 $\pm 0,2$	290 $\pm 35$	6,3 $\pm 0,1$	5,1 $\pm 0,2$	304 $\pm 20$	7,2 $\pm 0,2$	5,4 $\pm 0,1$	500 $\pm 25$	8,2 $\pm 0,4$
0,33	5,5 $\pm 0,2$	558 $\pm 30$	7,4 $\pm 0,2$	5,8 $\pm 0,1$	<b>720</b> $\pm 20$	7,7 $\pm 0,2$	5,8 $\pm 0,1$	590 $\pm 30$	9,8 $\pm 0,5$
1,0	5,5 $\pm 0,1$	549 $\pm 30$	6,4 $\pm 0,2$	5,8 $\pm 0,1$	672 $\pm 20$	9,1 $\pm 0,5$	5,8 $\pm 0,1$	<b>666</b> $\pm 25$	<b>10,3</b> $\pm 0,5$
3,0	5,5 $\pm 0,1$	433 $\pm 32$	8,0 $\pm 0,3$	5,8 $\pm 0,1$	482 $\pm 25$	9,0 $\pm 0,5$	5,8 $\pm 0,1$	643 $\pm 23$	9,9 $\pm 0,5$

Для состава 5ATZ значения микротвердости увеличивались от  $6,3 \pm 0,1$  до  $8,2 \pm 0,4$  ГПа с ростом температуры обжига от 1350 до 1450 °С. Введение 0,33 мол.%

CoO в 5ATZ приводило к получению керамики с HV 7,4±0,2 ГПа при 1350 °С и 9,8±0,5 ГПа при 1450 °С. Увеличение содержания CoO до 1,0 мол.% приводило к росту микротвердости до 10,3±0,5 ГПа при 1450 °С, что связано с образованием CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, характеризующегося более высокой микротвердостью, по сравнению с t-ZrO<sub>2</sub> [2]. HV состава 5ATZ-3Co составила 9,9±0,5 ГПа после обжига при 1450 °С за счет одновременного образования CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> и крупнозернистой структуры.

Для материала 10ATZ-0,33Co за счет формирования плотной равномерной микроструктуры и стабилизации t-ZrO<sub>2</sub> после обжига при 1450 °С прочность и микротвердость составили 715±35 МПа и 10,0±0,1 ГПа, соответственно (табл. 8). Увеличение содержания CoO до 3,0 мол.% приводило к повышению прочности и микротвердости до 819±41 МПа и 10,9±0,1 ГПа соответственно. Введение 0,33 мол.% CoO в 10ATZ позволило получить материалы с наибольшей прочностью при трехточечном изгибе — до 860±43 МПа после обжига при 1500 °С. Это связано с преимущественным сохранением t-ZrO<sub>2</sub>. Дальнейшее увеличение содержания CoO приводило к росту количества m-ZrO<sub>2</sub> в керамике с понижением показателей прочности.

**Таблица 8** – Зависимость плотности ( $\rho$ , г/см<sup>3</sup>), прочности при изгибе ( $\sigma$ , МПа) и микротвердости (HV, ГПа) для керамики на основе 10ATZ и 20ATZ от содержания CoO (мол.%) и температуры обжига ( $T_{\text{обж}}$ , °С)

Содержание CoO	$T_{\text{обж}}=1450\text{ }^{\circ}\text{C}$			$T_{\text{обж}}=1500\text{ }^{\circ}\text{C}$		
	$\rho$	$\sigma$	HV	$\rho$	$\sigma$	HV
<b>10ATZ</b>						
<b>0</b>	5,2±0,2	530±27	8,3±0,4	5,6±0,3	470±24	10,6±0,5
<b>0,33</b>	5,7±0,2	715±35	10,0±0,5	<b>5,8±0,1</b>	<b>860±43</b>	10,9±0,1
<b>1,0</b>	5,3±0,3	756±35	10,2±0,5	5,7±0,1	820±41	11,3±0,1
<b>3,0</b>	<b>5,7±0,2</b>	<b>819±41</b>	<b>10,9±0,6</b>	5,7±0,1	685±34	11,1±0,1
<b>20ATZ</b>						
<b>0</b>	4,9±0,1	318±43	4,0±0,3	5,2±0,3	637±27	9,9±0,5
<b>0,33</b>	5,1±0,3	495±44	8,3±0,4	5,4±0,2	596±25	11,0±0,6
<b>1,0</b>	5,1±0,3	413±22	8,4±0,4	5,4±0,3	653±22	11,6±0,6
<b>3,0</b>	5,2±0,2	450±27	8,6±0,5	5,4±0,3	680±15	11,9±0,5

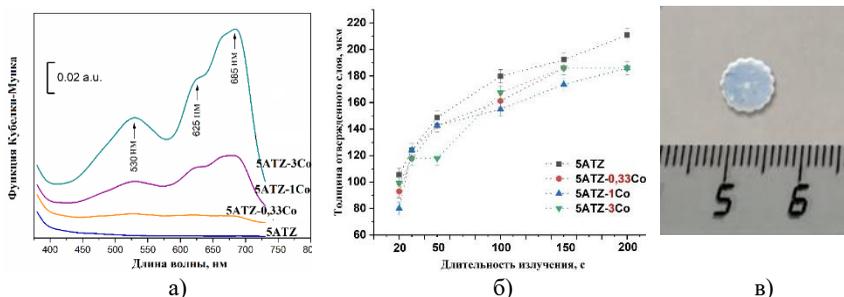
Материалы 20ATZ после обжига при 1450 °С характеризовались меньшими значениями прочности и микротвердости по сравнению с материалами 5ATZ и 10ATZ. Повышению механических свойств способствовали повышение температуры обжига до 1500 °С и, как следствие, снижение пористости.

Для материалов 5ATZ-Co, были измерены спектры диффузионного отражения и рассчитана функция Кубелки-Мунка (рис. 15а). Порошки без добавки и керамика не имели полосы поглощения в диапазоне длин волн от 380 до 700 нм. Интенсивность поглощения возрастала по мере роста концентрации добавки. Наличие кобальт-содержащей добавки было подтверждено на составах керамик 5ATZ-1Co и 5ATZ-3Co наличием соответствующих пиков при 530 и широкого пика, имеющего поглощение при 625 и 685 нм, характерных для синих оттенков спектра.

При исследовании устойчивости суспензий формирование осветленного слоя не было зарегистрировано для всех составов на протяжении шести суток эксперимента. Суспензии с кобальт-содержащей добавкой показали снижение толщины отвержденного слоя в процессе полимеризации (рис. 15б) по сравнению с суспензиями без добавки. Методом ЦСП были изготовлены изделия в форме

шестеренок. Согласно данным РЭМ, изделия состава 5ATZ-0,33Co характеризовались гладкой границей поверхности и отсутствием визуальных дефектов (рис. 15в). Микроструктура исходных напечатанных тел была плотная и образована однородно распределенными частицами в полимерной матрице.

После обжига при 1450 °С наблюдалась аналогичная тенденция к снижению дефектности и увеличению точности воспроизведения геометрических параметров изделий по сравнению с керамикой без добавки. Также были отмечены более плотные контакты между спеченными частицами.



**Рис. 15** – УФ-видимые спектры поглощения порошков (а), зависимость толщины отвержденного слоя от длительности воздействия УФ-излучения в зависимости от состава (б); образец 5ATZ-0,33Co после печати (в)

Проведенные механические испытания изделий, полученных методом ЦСП с последующим обжигом при 1550 °С, показали, что микротвердость 5ATZ составила  $8,8 \pm 0,4$  ГПа, для 5ATZ-0,33Co –  $12,0 \pm 0,6$  ГПа. Эти данные сопоставимы с результатами, полученными на образцах, изготовленными одноосным прессованием с последующим обжигом (табл. 7).

Таким образом, установлено, что CoO способствует формированию t-ZrO<sub>2</sub>, уплотнению и, как следствие, повышению прочностных характеристик, по сравнению с чистыми ATZ-материалами, а также снижению толщины отвержденного слоя после полимеризации, что позволило увеличить точность передачи геометрических характеристик при трехмерной печати методом ЦСП.

В **четвертой главе** описаны результаты испытаний *in vitro*. Были выбраны наиболее перспективные по комплексу свойств составы. Материалы и результаты их испытаний представлены в таблице 9.

Для исследований обожженные образцы растривали в ступке и проводили ситовую классификацию с получением целевого размера в интервале 465–800 мкм. Стерилизацию проводили в сухожаровом шкафу (Binder, Германия) при 250 °С в течение 2 ч 50 мин. Вытяжки (экстракты) образцов были приготовлены в соответствии с ГОСТ ИСО 10993-12-2015. В качестве экстрагирующего раствора использовали полную ростовую среду для культивирования клеток (ИРС) состава: среда для культивирования ДМЕМ («ПанЭко», Россия) с добавлением 10% эмбриональной телячьей сыворотки (HyClone, США), 4 мМ L-глутамин («ПанЭко», Россия), 50 мкг/мл гентамицин (ПанЭко, Россия) и 1М раствора Neres Na-соли («ПанЭко», Россия).

Согласно данным эксперимента, все составы керамик не демонстрировали цитотоксичности в отношении клеточной линии MG-63 (табл. 9).

**Таблица 9** – Результаты анализа цитотоксичности и матричных свойств материалов *in vitro* на модели МТТ-клеток

Состав	Т <sub>обж</sub> , °С	OD*(M±m)	ПЖК**	ИТ***
ПРС (контроль)	-	0,288±0,008	100,0	0,0
5ATZ	1450	0,219±0,002	89,4	10,6
5ATZ-0,33Co		0,242±0,002	98,8	1,2
<b>5ATZ-1Co</b>		<b>0,250±0,04</b>	<b>102,9</b>	<b>0,0</b>
5ATZ-3Co		0,241±0,007	98,4	1,6
10ATZ-0,33Co		1450	0,230±0,02	78,1
10ATZ-3Co	0,247±0,003		85,8	14,2
10ATZ-0,33Fe	0,230±0,02		79,2	20,8
10ATZ	0,238±0,003		84,1	15,9
<b>10ATZ-0,33Mn</b>	<b>0,302±0,009</b>		<b>106,7</b>	<b>0,0</b>
<b>10ATZ-1Mn</b>	<b>0,296±0,007</b>		<b>104,6</b>	<b>0,0</b>
10ATZ-3Mn	0,263±0,009		92,9	7,1
20ATZ	0,210±0,03		72,9	26,1
<b>10ATZ-0,33Mn</b> (3D-объект)	1500	<b>0,334±0,005</b>	<b>118,4</b>	<b>0,0</b>

\* Величина оптической плотности (OD, у.е.) раствора формазана (МТТ-тест); \*\* пул жизнеспособных клеток (ПЖК, %); \*\*\* индекс токсичности (ИТ, %)

*Материалы рассматриваются как цитосовместимые, когда ИТ ≤ 30%.*

Все исследованные образцы продемонстрировали отсутствие острой цитотоксичности в отношении клеточной линии MG-63. Материалы характеризовались цитосовместимостью. Наиболее высокие значения пула жизнеспособных клеток получены при введении MnO и CoO в ATZ-материалы, что свидетельствует об улучшенных матричных свойствах керамики по сравнению с материалами без добавок и их цитосовместимости.

## ВЫВОДЫ

1. Выявлено влияние концентрации  $\text{Al}_2\text{O}_3$  на фазовый состав и морфологию и снижение удельной поверхности ATZ-порошков при синтезе осаждением из водных растворов с увеличением концентрации  $\text{Al}_2\text{O}_3$

2. Установлена оптимальная концентрация  $\text{MnO}$ , обеспечивающая увеличение плотности и прочности при изгибе ATZ-материалов. В материалах 10ATZ при введении 0,33 мол.%  $\text{MnO}$ , полученных формованием с последующим обжигом при 1450 °С, наблюдалось сохранение фазового состава за счет образования дополнительных вакансий по кислороду, что обеспечивало повышение прочности при трехточечном изгибе в 1,6 раз и микротвердости в 1,3 раза. Показано, что увеличение концентрации  $\text{MnO}$  в материалах (до 1,0 мол.%) приводит к увеличению доли  $m\text{-ZrO}_2$  до 5,0 масс.%, дальнейшее повышение концентрации до 3,0 мол.% вызывает снижение прочности при изгибе в следствие увеличения доли  $m\text{-ZrO}_2$ .

3. Установлено, что  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  способствует улучшению физико-механических свойств. В 10ATZ-материалах при содержании 0,33 мол.%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , полученных при 1450 °С, наблюдалось сохранение фазового состава и повышение прочности при трехточечном изгибе в 1,4 раза по сравнению с материалами без добавки.

4. Установлена оптимальная концентрация  $\text{CoO}$  (0,33 мол.%), которая стабилизирует фазу  $t\text{-ZrO}_2$  и способствует формированию плотной равномерной микроструктуры с размером зерен в диапазоне 100–200 нм и повышение прочности в 2,4 раза до 720 МПа 5ATZ-материалов при пониженной температуре обжига — 1400 °С.

5. Выявлено, что введение добавок на основе марганца и кобальта вызывает повышение абсорбции света за счет окрашивания порошков. Введение  $\text{Mn}$ -содержащей добавки обеспечивает снижение толщины формирующего слоя при фотополимеризации в 2 раза по сравнению с ATZ-материалами без добавки.

6. Выявлено, что увеличение времени УФ-излучения способствует увеличению толщины формирующегося слоя. Установлены оптимальные условия трехмерной печати керамических изделий. С использованием метода ЦСП получены керамические изделия составов 5ATZ-0,33Co и 10ATZ-0,33Mn, характеризующиеся равномерной микроструктурой, отсутствием трещин и высокими механическими свойствами после термической обработки. Микротвердость 5ATZ-0,33Co достигала  $12,0 \pm 0,6$  ГПа, для 10ATZ-0,33Mn –  $11,7 \pm 0,6$  ГПа, трещиностойкость –  $6,9 \pm 0,3$  МПа·м<sup>1/2</sup>.

7. Исследования *in vitro* подтвердили отсутствие острой цитотоксичности для всех исследуемых составов и перспективность их применения в качестве материалов для биомедицинского применения.

Таким образом, по результатам работы получены керамические ATZ-материалы, содержащие  $\text{CoO}$  и  $\text{MnO}$ , характеризующиеся повышенными значениями механических свойств при пониженной температуре спекания, а также отсутствием острой цитотоксичности и цитосовместимостью. Полученные результаты свидетельствуют о перспективности применения данных составов в качестве материалов для изготовления изделий трехмерной печатью методом ЦСП.

## ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Смирнов В. В., **Оболкина Т. О.**, Крылов А. И., Смирнов С. В., Гольдберг М. А., Антонова О. С., Титов Д. Д., Баринов С. М. // Спекание и свойства керамики на основе частично стабилизированного диоксида циркония, содержащей оксиды алюминия и железа // *Материаловедение*. – 2017. – №. 7. – С. 45-48.
2. Смирнов В.В., Смирнов С.В., **Оболкина Т.О.**, Антонова О.С., Гольдберг М.А., Хайрутдинова Д.Р., Баринов С.М. Спекание и свойства композиционных  $ZrO_2-Al_2O_3$ -материалов с добавками, образующими расплавы на основе силиката натрия // *Материаловедение*. – 2019. – № 6. – С. 32-36.
3. Смирнов В. В., Смирнов С. В., **Оболкина Т. О.**, Антонова О. С., Гольдберг М. А., Хайрутдинова Д. Р., Овчинникова О. А., Баринов С. М. Влияние силиката натрия на спекание и свойства диоксидциркониевой керамики // *Доклады Академии наук*. – 2019. – Т. 488. – №. 1. – С. 36-39.  
*Smirnov V. V., Smirnov S. V., Obolkina T. O., Antonova O. S., Goldberg M. A., Khairutdinova D. R., Ovchinnikova O. A., Barinov S. M. Effect of Sodium Silicate on the Sintering and Properties of Zirconia Ceramics // Doklady Chemistry. – Pleiades Publishing, 2019. – Т. 488. – №. 1. – С. 239-241.*
4. Смирнов В. В., Смирнов С. В., **Оболкина Т. О.**, Антонова О. С., Гольдберг М. А., Баринов С. М. Влияние оксида марганца на спекание и свойства эвтектической керамики системы  $ZrO_2-Al_2O_3-SiO_2$  // *Доклады Академии наук*. 2019. – Т. 486. – №. 6. – С. 675-679.  
*Smirnov V. V., Smirnov S. V., Obolkina T. O., Antonova O. S., Goldberg M. A., Barinov S. M. The Influence of Manganese Oxide on the Sintering and Properties of the Eutectic Ceramics of the  $ZrO_2-Al_2O_3-SiO_2$  System // Doklady Chemistry. – Pleiades Publishing, 2019. – Т. 486. – №. 2. – С. 160-163.*
5. **Оболкина Т. О.**, Гольдберг М. А., Смирнов В. В., Смирнов С. В., Кудрявцев Е. А., Антонова О. С., Баринов С. М., Комлев В. С. Интенсификация спекания и упрочнение керамических материалов  $ZrO_2-Al_2O_3$  введением оксида Fe // *Неорганические материалы*. – 2020. – Т. 56. – №. 2. – С. 192-199.  
*Obolkina T. O., Goldberg M. A., Smirnov V. V., Smirnov S. V., Titov D. D., Kononov A. A., Kudryavtsev E. A., Antonova O. S., Barinov S. M., Komlev V. S. Increasing the Sintering Rate and Strength of  $ZrO_2-Al_2O_3$  Ceramic Materials by Iron Oxide Additions // Inorganic Materials: Applied Research. – 2020. – V. 56. – №. 2. – pp. 192-199.*
6. Goldberg M., **Obolkina T.**, Smirnov S., Protsenko P., Titov D., Antonova O., Kononov A., Kudryavtsev E., Sviridova I., Kirsanova V., Sergeeva N., Komlev V., Barinov S. The Influence of Co Additive on the Sintering, Mechanical Properties, Cytocompatibility, and Digital Light Processing Based Stereolithography of  $3Y-TZP-5Al_2O_3$  Ceramics // *Materials*. – 2020. – Т. 13. – №. 12. – С. 2789.
7. **Оболкина Т. О.**, Гольдберг М. А., Смирнов С. В., Коновалов А. А., Антонова О. С., Ахмедова С. А., В. А. Кирсанова И. К. Свиридова Сергеева Н. С., Баринов С.М., Комлев В. С. Влияние  $Co^{2+}$  на фазообразование, механические свойства и поведение in vitro керамики в системе  $ZrO_2-Al_2O_3$  // *Доклады Российской академии наук. Химия, науки о материалах*. – 2020. – Т. 492. – №. 1. – С. 42-49.  
*Obolkina T. O., Goldberg M.A., Smirnov S. V., Kononov A. A., Antonova O. S., Akhmedova S. A., Kirsanova V. A., Sviridova I. K., Sergeeva N. S., Barinov S. M., Komlev V. S. Effect of  $Co^{2+}$  on the Phase Formation, Mechanical Properties, and In Vitro*

*Behavior of Ceramics in the ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> System // Doklady Chemistry. – Pleiades Publishing, 2020. – Т. 493. – №. 1. – С. 99-104.*

**8. Оболкина Т. О.,** Гольдберг М. А., Антонова О. С., Смирнов С. В., Тютькова Ю. Б., Егоров А. А., Смирнов И. В., Коновалов А. А., Баринов С. М., Комлев В. С. // Влияние комплексных добавок на основе оксидов железа, кобальта, марганца и силиката натрия на спекание и свойства низкотемпературной керамики 3Y-TZP-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> // Журнал неорганической химии. – 2021. – Т. 66. – №. 8. – С. 1120-1125.

**9. Оболкина Т. О.,** Гольдберг М. А., Смирнов С. В., Антонова О. С., Уткин Д. А., Хайрутдинова Д. Р., Коновалов А. А., Кочанов Г. П., Баринов С. М., Комлев В. С. // Влияние Mn<sup>2+</sup> на микроструктуру и механические свойства керамических материалов на основе ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> // Физика и химия обработки материалов – 2022. – С. 26-32.

**Obolkina T. O.,** Goldberg M. A., Smirnov S. V., Antonova O. S., Utkin D. A., Khairutdinova D. R., Kononov A. A., Kochanov G. P., Barinov S. M., Komlev V. S. *The Effect of Mn<sup>2+</sup> on the Microstructure and Mechanical Properties of ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> Ceramic Materials // Inorganic Materials: Applied Research. – 2023. – Т. 14. – №. 3. – С. 794-799.*

**10. Smirnov S. V.,** Protsenko P. V., Goldberg M. A., **Obolkina T. O.,** Antonova O. S., Maljutin K. V., Kochanov G. P., Kononov A. A., Nevolin Yu. M., Volkov A. V., Akhmedova S. A., Kirsanova V. A., Sviridova I. K., Sergeeva N. S., Barinov S. M., Ievlev V. M., Komlev V. S. Vat photopolymerization 3D printing of yttria-stabilized ZrO<sub>2</sub> ceramics: effects of a sintering additive (Na<sub>2</sub>O-2SiO<sub>2</sub>), biocompatibility, and osteointegration // Additive Manufacturing. – 2024. – С. 104071.

**11. Патент № 2 665 734 RU** Керамический материал с низкой температурой спекания на основе диоксида циркония тетрагональной модификации. Смирнов В.В., Смирнов С.В., **Оболкина Т.О.,** Антонова О.С., Кочанов Г.П., Баринов С.М. Оpubл. 04.09.2018.

**12. Патент № 2 710 341 RU** Керамический материал с низкой температурой спекания на основе системы диоксида циркония – оксида алюминия – оксида кремния Смирнов В.В., **Оболкина Т.О.,** Смирнов С.В., Гольдберг М.А., Баринов С.М. Оpubл. 25.12.2019.

**13. Патент № 2 795 518 RU** Керамический материал системы диоксида циркония-оксида алюминия-оксида кремния с пониженной температурой спекания. Баринов С.М., **Оболкина Т.О.,** Гольдберг М.А., Смирнов С.В. Оpubл. 04.05.2023.

**14. Патент № 2 795 866 RU** Керамический материал с низкой температурой спекания на основе диоксида циркония тетрагональной модификации для аддитивного производства. Смирнов С.В., **Оболкина Т.О.,** Гольдберг М.А., Баринов С.М., Антонова О.С. Оpubл. 12.05.2023.

## СПИСОК ЦИТИРУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Faizan M., Siddique M. N., Ahmad S., Tripathi P., Riyajuddin S. et al. Tunable luminescence in Ce<sup>3+</sup>/Mn<sup>2+</sup> co-doped ZrO<sub>2</sub> nanophosphor integrated with theoretical studies on possible (ZrO<sub>2</sub>) n clusters using DFT method //Journal of Alloys and Compounds. – 2021. – Т. 853. – С. 157378.

2. Pavia A., Laurent C., Weibel A., Peigney A., Chevallier G., Estournès C. Hardness and friction behavior of bulk CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and Co-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite layers formed during Spark Plasma Sintering of CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> powders // Ceramics International. – 2012. – Т. 38. – №. 6. – С. 5209-5217.

## БЛАГОДАРНОСТЬ АВТОРА

Автор диссертации выражает признательность и огромную благодарность своему научному руководителю к.т.н. Гольдберг Маргарите Александровне за неоценимую помощь, поддержку, участие в обсуждении результатов и получение ценных рекомендаций.

Автор выражает благодарность коллективу лаборатории керамических композиционных материалов ИМЕТ РАН №20 и лично член-корр. РАН, д.т.н. Баринову Сергею Мироновичу, член-корр. РАН, д.т.н. Комлеву Владимиру Сергеевичу, Антоновой Ольге Станиславовне, к.т.н. Хайрутдиновой Динаре Рустамовне, к.т.н. Смирнову Сергею Валерьевичу, к.т.н. Фомину Александру Сергеевичу, Крохичевой Полине Алексеевне, Донской Надежде Олеговне, к.т.н. Егорову Алексею Александровичу, Тютюковой Юлии Борисовне, к.х.н. Фадеевой Инне Вилоровне, к.т.н. Петраковой Наталье Валерьевне за ценные советы, всестороннюю поддержку и помощь в проведении исследований.

Отдельная благодарность коллективу лаборатории физико-химического анализа керамических материалов ИМЕТ РАН № 33, коллективу аналитической лаборатории ИМЕТ РАН № 6, а также к.х.н. Трусовой Елене Алексеевне, к.х.н. Подзоровой Людмиле Ивановне, к.т.н. Титову Дмитрию Дмитриевичу, Кочанову Герману Петровичу, к.х.н. Коновалову Анатолию Анатольевичу, к.х.н. Проценко Павлу Валерьевичу, к.т.н. Кудрявцеву Егору Алексеевичу (НИУ «БелГУ»), коллективу МНИОИ им. П.А. Герцена – филиал ФГБУ «НМИЦ радиологии» Минздрава России проф., д.б.н. Наталье Сергеевне Сергеевой, к.б.н. Ирине Константиновне Свиридовой, к.б.н. Валентине Александровне Кирсановой, к.б.н. Сурае Абдуллаевне Ахмедовой, сотрудникам Казанского (Приволжского) федерального университета («КФУ») д. ф.-м.н. Гафурову Марату Ревгеровичу и к.ф.-м.н. Мурзаханову Фадису Фаниловичу за содействие в проведении экспериментов, консультации на этапе подготовки диссертации и получение ценных рекомендаций.

Автор выражает благодарность семье, родственникам и близким людям за оказанную поддержку и терпение.

Автор выражает посмертную благодарность к.т.н. Смирнову Валерию Вячеславовичу, который был первым научным руководителем автора, и заложил основы представленной работы.