

**МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ  
ФЕДЕРАЦИИ**

**ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ  
ИНСТИТУТ МЕТАЛЛУРГИИ И МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ ИМ. А.А. БАЙКОВА  
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК**

*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

**ДИССЕРТАЦИЯ**

на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Научный руководитель:

кандидат технических наук,  
Гольдберг Маргарита Александровна

Москва – 2024

## ОГЛАВЛЕНИЕ

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И ОБОЗНАЧЕНИЯ.....	4
ВВЕДЕНИЕ.....	6
ГЛАВА 1. ОБЗОР НАУЧНОЙ ЛИТЕРАТУРЫ.....	14
1.1    Керамические материалы на основе диоксида циркония и их свойства .....	14
1.2    Композиционные материалы $ZrO_2-Al_2O_3$ .....	16
1.3    Методы и технологии циркониевой керамики .....	18
1.3.1    Методы получения порошков .....	18
1.3.2    Методы формования .....	21
1.3.2.1    Традиционные методы формования .....	21
1.3.2.2    Аддитивное производство.....	22
1.3.3    Обжиг керамики .....	28
1.4    Влияние добавок на свойства $ZrO_2$ и композитов на основе $ZrO_2-Al_2O_3$ .....	31
1.5    Постановка и обоснование поставленных целей и задач работы.....	34
ГЛАВА 2. МАТЕРИАЛЫ, МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ .	36
2.1    Материалы и технология порошков .....	36
2.1.1    Исходные реактивы.....	36
2.1.2    Методика получения порошков.....	36
2.1.3    Введение модифицирующих добавок .....	37
2.2    Получение керамических образцов .....	38
2.2.1    Получение образцов путем прессования и свободного обжига .....	38
2.2.1.1    Прессование.....	38
2.2.1.2    Обжиг заготовок.....	38
2.2.2    Аддитивное производство изделий .....	38
2.2.2.1    Приготовление суспензии .....	38
2.2.2.2    Трехмерная печать .....	39
2.2.2.3    Термическая обработка изделий после трехмерной печати.....	40
2.3    Методы исследования .....	40
2.3.1    Методы исследования порошков.....	40
2.3.2    Исследование свойств суспензии .....	42
2.3.3    Исследование керамических образцов после обжига.....	43
2.3.4    Исследования <i>in vitro</i> .....	45
ГЛАВА 3. ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ .....	47
3.1    Свойства порошков и керамических материалов без добавок.....	47
3.2    Влияние добавок на свойства ATZ-материалов .....	51
3.2.1    Влияние марганец-содержащих добавок .....	51

3.2.1.1	Исследование фазового состава .....	51
3.2.1.2	ЭПР исследования.....	56
3.2.1.3	Исследование открытой пористости и плотности .....	58
3.2.1.4	Исследование микроструктуры .....	59
3.2.1.5	Исследование механических свойств .....	63
3.2.1.6	Трехмерная печать .....	64
3.2.2	Влияние железо-содержащих добавок.....	72
3.2.2.1	Исследование фазового состава .....	72
3.2.2.2	Дилатометрические испытания .....	75
3.2.2.3	ЭПР исследования.....	76
3.2.2.4	Исследование открытой пористости и плотности материалов .....	77
3.2.2.5	Исследование микроструктуры .....	79
3.2.2.6	Исследование механических свойств .....	81
3.2.2.7	Трехмерная печать .....	83
3.2.3	Влияние кобальт-содержащих добавок .....	85
3.2.3.1	Исследование фазового состава .....	85
3.2.3.2	Дилатометрические испытания .....	89
3.2.3.3	ЭПР исследования.....	89
3.2.3.4	Исследование открытой пористости и плотности .....	90
3.2.3.5	Исследование микроструктуры .....	92
3.2.3.6	Исследование механических свойств .....	97
3.2.3.7	Трехмерная печать .....	100
3.2.4	Влияние комплексных добавок.....	105
3.2.4.1	Исследование фазового состава .....	105
3.2.4.2	Исследование пористости и кажущейся плотности .....	107
3.2.4.3	Исследование микроструктуры .....	108
3.2.4.4	Исследование механических свойств .....	111
3.2.4.5	Трехмерная печать .....	112
ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 3 .....		114
ГЛАВА 4. ИССЛЕДОВАНИЯ <i>IN VITRO</i> .....		116
ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 4 .....		120
ЗАКЛЮЧЕНИЕ .....		121
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....		122

## СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И ОБОЗНАЧЕНИЯ

- ATZ – Диоксид циркония, содержащий оксид алюминия (англ. Alumina Toughened Zirconia)
- АП – Аддитивное производство
- ЦСП – Цифровая светодиодная проекция
- УФ – Ультрафиолетовое излучение
- FSZ – Полностью стабилизированный диоксид циркония (англ. Fully Stabilized Zirconia)
- PSZ – Частично стабилизированный диоксид циркония (англ. Partially Stabilized Zirconia)
- TZP – Тетрагональный поликристалл диоксида циркония (англ. Tetragonal Zirconia Polycrystals)
- ГП – Горячее прессование
- ГИП – Горячее изостатическое прессование
- ХИП – Холодное изостатическое прессование
- SLS – Селективное лазерное спекание (англ. Selective Laser Sintering)
- SPS – Искровое плазменное спекание (англ. Spark Plasma Sintering)
- FDM – Моделирование методом послойного наплавления (англ. Fused Deposition Modeling)
- MJ – Струйная печать (англ. Material Jetting)
- MJM – Технология многоструйного моделирования (англ. Multi Jet Modeling)
- SLA – Стереолитография (англ. Stereolithography)
- DLP – Цифровая светодиодная проекция (англ. Digital Light Processing)
- LCD – Жидкокристаллический дисплей (Liquid Crystal Display)
- ПП – Пикнометрическая плотность
- НП – Насыпная плотность
- ОНП – Относительная насыпная плотность
- БЭТ – Метод Брунауэра-Эммета-Теллера
- РФА – Рентгенофазовый анализ
- ПЭМ – Просвечивающая электронная микроскопия
- РЭМ – Растровая электронная микроскопия
- ЭПР – Электронный парамагнитный резонанс
- ПРС – Полная ростовая среда
- ПЖК – Пул жизнеспособных клеток
- ИТ – Индекс токсичности
- х.ч. – Химически чистый (классификация реактивов)



- ос.ч. – Особо чистый (классификация реактивов)
- ч. – Чистый (классификация реактивов)
- чда – Чистый для анализа (классификация реактивов)
- ТС – Тонкая структура

## ВВЕДЕНИЕ

### 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 высокая 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 формовании 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  $1450\text{ }^\circ\text{C}$ , 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  $1400\text{ }^\circ\text{C}$ , 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 матричными свойствами в отношении остеобластов клеточной линии MG-63.

**Практическая значимость** работы состоит в следующем:

1) Предложена схема получения порошков ATZ с содержанием  $Al_2O_3$  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  $MnO$ ,  $Fe_2O_3$  или  $CoO$ , полученных при пониженной температуре обжига ( $1350\text{--}1450\text{ }^\circ\text{C}$ ) с прочностью при изгибе  $854\pm 34$  МПа, микротвердостью  $11,1\pm 0,5$  ГПа после обжига при  $1450\text{ }^\circ\text{C}$ ;

3) Разработаны составы композиционных ATZ материалов, содержащих  $CoO$  и  $MnO$ , 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 MnO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CoO в материалы ATZ приводит к повышению физико-механических свойств керамики, по сравнению материалами без добавок.
- 2) Введение и увеличение концентрации Co- и Mn-содержащих добавок повышает интенсивность поглощения УФ-излучения фотополимерной суспензии за счет окрашивания ATZ-порошков.
- 3) Введение Co- и 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<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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.

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<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-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. – T. 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., Konovalov 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., Konovalov 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<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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., Konovalov 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  $ZrO_2-Al_2O_3$  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., Тютюкова 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- $Al_2O_3$  // 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  $Mn^{2+}$  на микроструктуру и механические свойства керамических материалов на основе  $ZrO_2-Al_2O_3-$

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., Konovalov 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., Malyyutin K. V., Kochanov G. P., Konovalov 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. Заявка: № 2017139279, Опубл. 04.09.2018.

**12.** Патент № 2 710 341 RU Керамический материал с низкой температурой спекания на основе системы диоксида циркония – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – оксида кремния. Смирнов В.В., **Оболкина Т.О.**, Смирнов С.В., Гольдберг М.А., Баринов С.М. Заявка: № 2019107659, Опубл. 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. Заявка: № 2021135326, Опубл. 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. Заявка: № 2022105719, Опубл. 12.05.2023.

### **Структура и объем работы**

Диссертация состоит из введения, 4 глав, выводов, списка цитируемой литературы, включающего 169 наименований. Диссертация содержит 135 страниц, в том числе 30 таблиц и 81 рисунок.



## БЛАГОДАРНОСТЬ

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 Ревгеревичу 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.

## ГЛАВА 1. ОБЗОР НАУЧНОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

### 1.1 Керамические материалы на основе диоксида циркония и их свойства

В последние годы большое внимание уделяется улучшению эксплуатационных свойств изделий, т.к. современная промышленность требует новых подходов и разработок в применении и использовании новых высокопрочных керамических материалов. Среди керамических материалов особое место занимает керамика на основе диоксида циркония и его соединений. Известно, что диоксид циркония ( $ZrO_2$ ) обладает полиморфизмом, то есть имеет более одной кристаллической структуры в зависимости от температуры и давления [1–3]:

- *моноклинная* ( $m-ZrO_2$ ,  $P2_1/b$ ,  $a = 0,5145$  нм,  $b = 0,52075$  нм,  $c = 0,53107$  нм), стабильна при температурах ниже  $1170$  °С;
- *тетрагональная* ( $t-ZrO_2$ ,  $P4_2/nmc$ ,  $a = 0,364$  нм,  $c = 0,527$  нм), устойчива в диапазоне температур  $1170-2370$  °С;
- *кубическая* ( $c-ZrO_2$ ,  $Fm\bar{3}m$ ,  $a = 0,50862$  нм), стабильна выше  $2370$  °С.

Особенностью  $ZrO_2$  является обратимость полиморфных превращений. Однако, температурные области прямого и обратного фазовых переходов при охлаждении и нагреве не совпадают, что проявляется на петле гистерезиса дилатометрических кривых [4]. При нагревании до  $1200$  °С диоксид циркония переходит в тетрагональную модификацию, а при охлаждении снова переходит в моноклинную с объемным расширением  $\sim 7$  %, что обычно вызывает разрушение изделий.

Тетрагональная фаза  $ZrO_2$  получила значительное внимание в ряде областей применения из-за высоких механических свойств. Она может сохраняться при комнатных температурах путем легирования диоксида циркония с другими кубическими оксидами. Для стабилизации кубической и тетрагональной модификаций  $ZrO_2$  применяются оксиды элементов II группы –  $Y_2O_3$ ,  $MgO$ ,  $CaO$ , легкие лантаноиды др. [5–7]. Стабилизация обусловлена изменением энергии электронной подсистемы за счет образовавшихся кислородных вакансий при введении стабилизирующих добавок [8].

Считается, что упрочнение циркониевой керамики происходит за счет контролируемого фазового перехода  $t-ZrO_2 \rightarrow m-ZrO_2$ . Этот эффект получил название «трансформационное упрочнение» и реализуется в том случае, если в материале присутствуют частицы  $t-ZrO_2$ , которые способны превращаться в  $m-ZrO_2$ . Механические напряжения, возникающие у вершины растущей микротрещины, инициируют фазовый переход  $t-ZrO_2 \rightarrow m-ZrO_2$ , который сопровождается увеличением объёма и, как следствие, локальным увеличением давления, что подавляет микротрещину, замедляя её рост [9].

Подобный процесс «напряжения-деформации» обычно имеет место только в сталях. Поэтому стабилизированный диоксид циркония называют «керамической сталью» [8,10].

Можно выделить несколько основных структурных типа керамики на основе  $ZrO_2$ :

*Полностью стабилизированный диоксид циркония (Fully Stabilized Zirconia, FSZ).* FSZ керамику получают при добавлении более 8,0 мол.% стабилизатора. Такая керамика представляет собой твердый раствор оксида стабилизатора в матрице  $ZrO_2$  в кубической модификации [1,11] и демонстрирует высокие механические свойства при повышенных температурах, химическую стойкость к воздействию большинства кислот и щелочей, ионную проводимость. Поэтому FSZ керамика нашла применение как огнеупорный материал, материал для датчиков кислорода и электролита твердотельных топливных элементах, а также в ювелирном деле [12–15].

*Частично стабилизированный диоксид циркония (Partially Stabilized Zirconia, PSZ).* Структура PSZ керамики состоит из двух или более фаз  $ZrO_2$ : матрица из  $c-ZrO_2$  с незначительным количеством зерен  $t-ZrO_2$  и/или  $m-ZrO_2$  [8,16]. В настоящее время керамика из PSZ в основном производится путем легирования диоксида циркония такими оксидами металлов как CaO, MgO, CeO<sub>2</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и др. [8,16–19]. PSZ керамика имеет высокие механические свойства благодаря механизму трансформационного упрочнения. PSZ керамика демонстрирует высокую устойчивость к низкотемпературной деградации, что делает ее перспективным для применения в стоматологии и ортопедии [20].

*Поликристаллический тетрагональный диоксид циркония (Tetragonal Zirconia Polycrystals, TZP)* характеризуется тонкой наноразмерной микроструктурой, а также высоким содержанием частиц  $t-ZrO_2$ , что необходимо для трансформационного упрочнения [8,21–23]. Для получения тетрагонального диоксида циркония в основном используется 3,0-6,0 мол.% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Y-TZP). Данная керамика превосходит альтернативные керамические материалы на основе  $ZrO_2$  по механическим свойствам, также обладает биосовместимостью и высокой ионной проводимостью. Прочность такой керамики может достигать 700-1200 МПа при изгибе [20,24].

Также, помимо однокомпонентных материалов, существуют композиционные материалы на основе  $ZrO_2-Al_2O_3$  [25]. Особый интерес представляет интерес *диоксид циркония, содержащий оксид алюминия (Alumina Toughened Zirconia, ATZ)*. Это композиционный керамический материал на основе диоксида циркония, который выступает в качестве основного компонента-матрицы, содержащий оксид алюминия. Преимущество такого композиционного материала заключается в оптимальном сочетании характеристик оксида алюминия (высокая твердость, биоинертность) с вышеупомянутыми свойствами диоксида циркония [26–28]. Проведенное A. Nevarez-Rascon et al. исследование влияния  $Al_2O_3$  показало, что наилучшим по механическим характеристиками является состав  $ZrO_2$ -3,0 мол.% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, содержащий 20,0 масс.%  $Al_2O_3$  –

твёрдость такого материала после обжига при 1500 °С достигала 16 ГПа, трещиностойкость 7,45 МП·м<sup>1/2</sup>. Достижению высоких показателей механических свойств композита способствует одновременное проявление трансформационного и дисперсионного механизмов упрочнения. ATZ-керамика нашла широкое применение в качестве материала для стоматологического протезирования и эндопротезирования суставов [26,29].

## 1.2 Композиционные материалы ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Циркониевая керамика была использована в тазобедренных эндопротезах в середине 1980-х годов. Эксперименты *in vitro* и *in vivo*, проведенные в работах [30–32] показали отсутствие цитотоксичности, отсутствие отрицательных реакций на мягкие ткани у испытуемых животных.

Однако, обладая рядом достоинств, позволяющих использовать изделия из ZrO<sub>2</sub> в различных областях, такая керамика имеет существенный недостаток – наличие низкотемпературной деградации [33–35], вызванной тетрагонально-моноклинным превращением, которое происходит самопроизвольно во влажной среде (воде, водяном паре) при низких температурах по разным источникам от 65 до 600 °С. Механизм низкотемпературной деградации подробно описан в работе [35]. Трансформация t-ZrO<sub>2</sub>→m-ZrO<sub>2</sub>, вызванная непосредственно присутствием воды, инициируется растворением элементов (или ионов) иттрия, которое происходит преимущественно на границах зерен и обеспечивает места зарождения для трансформации внутри зерна. После того как зародыш моноклинной фазы достигает критического размера, оставшаяся внутри часть зерна быстро превращается в моноклинные фазы по типу мартенситного превращения без дальнейшего растворения иттрия (рис. 1.1).

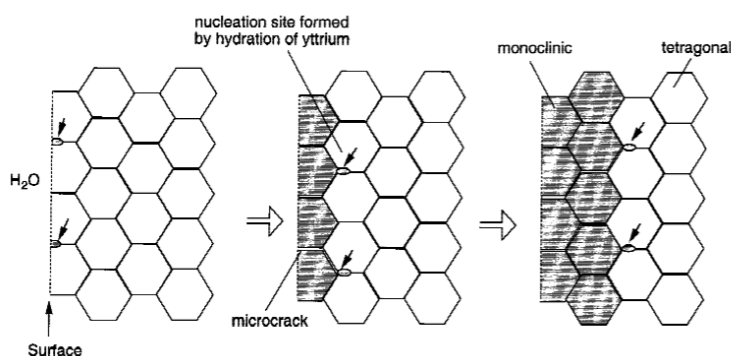


Рисунок 1.1 – Схематическое изображение процесса распространения трансформации t-ZrO<sub>2</sub>→m-ZrO<sub>2</sub> при старении [35]

Для улучшения стойкости к низкотемпературной деградации циркониевой керамики на практике применяются такие методы, как увеличение количества стабилизатора, уменьшение размера зерна, снижение остаточного напряжения [36,37]. Авторы работы [36] подтвердили, что

гидротермальная деградация 3Y-TZP ускоряется из-за увеличения размера зерна в спеченных образцах. Также одним из эффективных путей, препятствующих низкотемпературной деградации, является получение  $ZrO_2$  совместно с  $Al_2O_3$ . Наиболее перспективной системой является  $ZrO_2$ - $Y_2O_3$ - $Al_2O_3$  [38,39].

В работе [40] приведено исследование влияния малых количеств (до 5,0 об.%)  $Al_2O_3$  на низкотемпературную деградацию керамики  $ZrO_2$ , которое обеспечивает значительное снижение данного эффекта. Авторы предполагают, что частицы  $Al_2O_3$  реагируют с водой при старении, образуя на поверхности гидроксид  $Al(OH)_3$ . Образование  $Al(OH)_3$  защищает диоксид циркония от дальнейшего взаимодействия с водой. Авторы [41] в своей работе показали, что добавление  $Al_2O_3$  в количестве 0,25 масс.% может эффективно замедлить самопроизвольное фазовое превращение  $t-ZrO_2 \rightarrow m-ZrO_2$  в керамике 3Y-TZP при старении. Было выявлено, что сегрегация  $Al^{3+}$  по границам зерен 3Y-TZP играет ключевую роль в замедлении перехода  $t \rightarrow m$  при старении. Такой эффект подтверждается в статьях [37].

Кроме того,  $Al_2O_3$  вводят для улучшения механических свойств  $ZrO_2$  [26, 90–96]. Авторы работы [42] провели комплексное исследование влияния температуры и времени обжига, а также содержания  $Al_2O_3$  (0, 10, 20 и 30 масс.%) на механические свойства и цитотоксичность композитов  $ZrO_2$ - $Al_2O_3$ . Был выявлен линейный рост твердости с увеличением содержания  $Al_2O_3$  (до 1600 ГПа). Однако увеличение концентрации  $Al_2O_3$  и повышение температуры обжига не вызывает существенных изменений значений трещиностойкости. При исследовании прочности при изгибе был определен состав с оптимальным значением прочности при изгибе –  $ZrO_2$ , содержащий 20 масс.%  $Al_2O_3$ , обожженный при 1600 °C в течение 120 мин, с прочностью около 690 МПа. В работе [45] были выявлены оптимальная концентрация корунда (5,0 масс.%) и оптимальный режим обжига ( $T_1 = 1300$  °C в течение 5 мин и  $T_2 = 1200$  °C в течение 4 ч), при которых достигаются наиболее высокие показатели механических свойств: микротвердость ( $HV = 12,25 \pm 0,25$  ГПа) и трещиностойкость ( $K_{IC} = 8,47 \pm 0,47$  МПа·м<sup>1/2</sup>). Однако зависимость трещиностойкости от концентрации  $Al_2O_3$  имеет немонотонный характер, дальнейшее увеличение концентрации оксида алюминия приводит к снижению трещиностойкости. В работе [27] также отмечено снижение трещиностойкости с увеличением содержания  $Al_2O_3$ . Такое поведение авторы связывают с рядом возможных причин:  $Al_2O_3$  приводит к увеличению критического напряжения трансформации, что приводит к уменьшению зоны превращения; объемная доля трансформируемого  $t-ZrO_2$  уменьшается с увеличением содержания  $Al_2O_3$ . Также были выявлены рост твердости и модуля Юнга и по мере увеличения содержания  $Al_2O_3$ .

Недостатком материалов на основе системы  $ZrO_2$ - $Y_2O_3$ - $Al_2O_3$  является высокая температура спекания (от 1650 до 1800 °C) [38], что реализуется с использованием энергоемких дорогостоящих методов термической обработки таких как горячее и изостатическое

прессования. Поэтому получение плотноспеченной керамики при более низких температурах в данной системе является актуальной задачей.

### 1.3 Методы и технологии циркониевой керамики

В данном разделе рассмотрены основные методы получения порошков, формования и термической обработки, и их особенности.

#### 1.3.1 Методы получения порошков

Особое место в технологии керамических изделий любого назначения занимает синтез, т.к. свойства конечного изделия напрямую зависят от характеристик порошка. Существует несколько основных подходов к получению оксидных порошков: химический, механохимический и термохимический. Подробное описание каждого из подходов изложено в работах [6, 7]. Для получения порошков из  $ZrO_2$  используют химические подходы получения порошков, к которым можно отнести осаждение в жидкой фазе, гидротермальный синтез, золь-гель технологию и др.

*Метод осаждения порошков в жидкой фазе.* Метод осаждения порошков  $ZrO_2$  проводят путем смешивания растворимых солей циркония, стабилизатора с последующим введением данного раствора в осадитель при непрерывном смешивании [50–53]. В качестве осадителя чаще всего используют растворы аммиака. Процесс осаждения проводят при определённом pH. Согласно [51], конечное значение pH оказывает существенное влияние на химический состав, микроструктуру и оптические свойства спеченной керамики (рис. 1.2). Были получены нанопорошки со средним размером частиц до 13 нм.

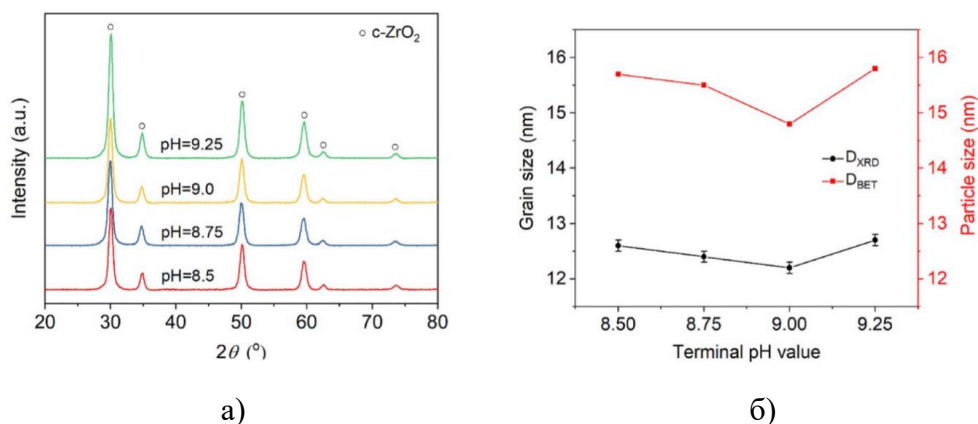


Рисунок 1.2 – Результаты исследований порошков  $Y_{0.16}Zr_{0.84}O_{1.92}$ , прокаленных при  $800\text{ }^{\circ}\text{C}$  в течение 4 ч с различными конечными значениями pH, где (а) дифрактограммы, (б) средний размер кристаллитов ( $D_{\text{РФА}}$ ) и средний размер частиц ( $D_{\text{БЭТ}}$ ) [51]

Далее полученный осадок отделяют от жидкой фазы при помощи фильтрации и промывки водой или спиртами. Далее проводят сушку, измельчение и прокаливание до получения оксида.

Метод осаждения в жидкой фазе позволяет получать конечные порошки с химической однородностью и высокой спекаемостью [53]. Полученные нанопорошки характеризовались средним размером частиц 12,4 нм, которые слабо агломерированы до 15,5 нм.

Таким образом, метод осаждения в жидкой фазе позволяют получать высокодисперсные порошки до 100 нм для изготовления керамических материалов. Данный метод имеет существенное преимущество – равномерность распределения компонентов и простота реализации метода.

*Гидротермальный синтез.* Гидротермальный синтез – один из методов получения различных наноматериалов высокой чистоты и контролируемой микроструктурой [54–60]. Получение порошка на основе  $ZrO_2$  гидротермальным способом включает начальный процесс соосаждения, с последующей гидротермальной обработкой суспензии для получения безводного кристаллического порошка, фильтрованием, промывкой и сушкой без высокотемпературной обработки. Характеристики получаемых порошков существенно разнообразны и неоднозначны: размер кристаллитов, кристаллическая фаза, гранулометрический состав и степень агрегации зависят от условий синтеза, таких как pH раствора, температуры и времени реакции. В частности, авторами [54] было показано, что степень кристаллизации увеличивается с повышением температуры гидротермальной обработки, особенно при изменении температуры от 80 до 110 °С.

В работе [57] гидротермальным методом были получены различные наноструктурные порошки  $ZrO_2$  (рис. 1.3). В зависимости от условий гидротермальной обработки были получены волокнистые наноструктуры (длина до 450 нм, ширина до 140 нм). Увеличение температуры гидротермальной обработки помимо волокнистых наноструктур наблюдается появление сферических части до 5 нм.

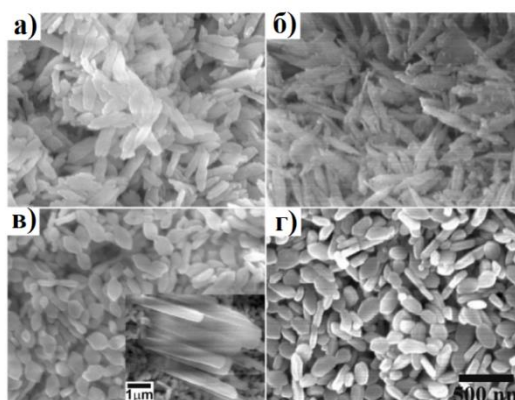


Рисунок 1.3 – Изображения наноструктурных порошков  $ZrO_2$  с различными условиями гидротермальной обработки, полученные методом РЭМ, где (а) 200 °С; 24 ч; (б) 200 °С, 72 ч; (в) 250 °С, 24 ч; (г) 250 °С, 48 ч. Масштабная линейка составляет 500 нм [57]

Гидротермальной обработкой в тefлоновом автоклаве объемом 2 л в течение 2 ч в интервале температур 150–250 °С были получены порошки 4Y-TZP (4,0 мол.%  $Y_2O_3$ ) с размерами частиц 8-22 нм [60]. Авторами данной работы было выявлено, что размеры частиц уменьшаются с увеличением температуры гидротермального синтеза и сильно зависят от pH раствора.

Таким образом, основными преимуществами данного способа является гомогенное зародышеобразование и возможность получать порошки высокой дисперсностью благодаря исключению стадии прокаливания. Однако, промышленное применение данного метода ограничено из-за низкой производительности метода.

*Золь-гель технология.* В золь-гель методе для получения геля сначала необходимо получить концентрированный и стабильный водный золь. Как и в предыдущих методах получения порошков, существуют разные вариации золь-гель метода [61,62]. В работе [62] для получения  $ZrO_2$ -25масс.%  $CeO_2$ -2,5масс.%  $Y_2O_3$  в качестве исходных реактивов использовали соли  $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ ,  $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$  и  $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$  вместе с лимонной кислотой. Для образования геля добавляли этиленгликоль ( $C_2H_6O_2$ ). Полученный гель промывали дистиллированной водой и фильтровали. Затем сушили при 70 °С в течение 24 ч с последующим прокаливанием при 1000 °С в течение 3 ч. Были получены порошки со средним размером 40 нм. Еще один вариант золь-гель метода предложен авторами *Kumar K.S. и Mathews T.* в работе [63]. Нитрат циркония и нитрат церия растворяли в дистиллированной воде и охлаждали примерно до 0 °С. Охлажденные растворы нитратов смешивали с мочевиной и гексаметилентетрамином и выдерживали при 60 °С в течение 5–6 ч с медленной скоростью нагрева на водяной бане до образования геля. Полученный гель выдерживали в 1 %-ном растворе аммиака и промывали дистиллированной водой до нейтрального pH. Затем сушили при 150 °С в течение 12 ч.

На выходе золь-гель технология позволяет получать беспористую керамику, керамические волокна, пленки.

*Механическое измельчение.* Данный подход широко применяется для получения порошковых материалов. В основе метода лежит интенсивная механическая обработка твердыми мелющими телами в мельницах разного типа в течение различного времени до равномерного распределения фаз по объему [1]. Для получения композиционной керамики на основе  $ZrO_2$ - $Al_2O_3$  в качестве исходных компонентов используют соответствующие оксиды [42,64–67]. В работе [65] смешивали порошки диоксида циркония, оксида кальция (6,5 мол.% по отношению к  $ZrO_2$ ) и оксида алюминия (0-25,0 масс.%). Оксид кальция использовали в качестве стабилизатора. Полученные порошковые смеси диспергировали в дистиллированной воде, подвергали гомогенизации ультразвуком после чего измельчали в шаровой планетарной мельнице в течение 5 ч. После измельчения смесь сушили, формовали и обжигали. Наилучшие механические и трибологические свойства были получены на материалах, содержащих 5,0 масс.%  $Al_2O_3$  –



микротвердость  $12,48 \pm 0,25$  ГПа, трещиностойкость  $7,50 \pm 0,35$  МПа  $m^{1/2}$ , прочность  $668 \pm 50$  МПа. Существенными недостатками данного метода по сравнению с химическими методами являются неравномерность распределения компонентов и загрязнение порошка продуктами износа мелющих тел и рабочих частей оборудования. Для равномерного распределения требуется более длительные режимы измельчения, что будет влиять на агломерированность конечных порошков.

### 1.3.2 Методы формования

Формование порошков, как и синтез, является важным технологическим этапом получения конечных изделий. Наиболее широко используемыми способами формования керамических изделий в настоящее время являются: сухое прессование, изостатическое прессование и шликерное литье. Однако существующие методы имеют существенные ограничения. Аддитивные технологии имеют ряд преимуществ, главной из которых является получение изделий сложной геометрической формы. Подробное описание приведенных методов формования будут рассмотрены ниже.

#### 1.3.2.1 Традиционные методы формования

*Сухое прессование.* Для осуществления данного метода формования используется простейшая пресс-форма, которая состоит из матрицы, верхнего и нижнего пуансона [68]. Порошок засыпается в металлическую форму, уплотняется прессом в вертикальном направлении с одной или с двух сторон непрерывно в течение времени (непрерывное) или с разгрузкой (ступенчатое прессование). После прессованная заготовка извлекается из пресс-формы.

Способ сухого прессования керамических материалов привлекает технологической простотой, низкой стоимостью комплектующих и оборудования, подходит для изготовления изделий простой геометрии (огнеупорные блоки, диски, уплотнительные кольца др. [69]).

*Изостатическое прессование.* Формование заготовок методом изостатического прессования представляет собой уплотнение порошка в условиях всестороннего сжатия в газе или жидкости. Порошок засыпается в эластичную оболочку, которая закрывается и помещается в сосуд высокого давления. Этот сосуд герметично закрывается, заполняется жидкостью или газом. Разделяют два вида изостатического прессования в зависимости от рабочей температуры: горячее (ГИП) и холодное (ХИП) изостатическое прессование. Разница ГИП от ХИП заключается в одновременном воздействии высокой температуры и давления, в случае ХИП давление прикладывается при температуре окружающей среды.

Методом ГИП можно получать детали простой формы. Изделия более сложной формы

получают методом ХИП с последующей термообработкой. В области формования циркониевой керамики применяют оба метода [70–72].

*Шликерное литье (шликерное формование)* представляет собой процесс формования керамических заготовок из суспензии частиц с использованием пористых форм [73–76]. Суспензия (или шликер) состоит из водного компонента (также возможно с применением спирта, органических растворителей) смешанного с порошком, которую заливают в пористую форму необходимой геометрии. Жидкая фаза отфильтровывается стенками пористой формы либо впитывается в тело формы, а порошковая масса плотным и равномерным слоем располагается во внутренней полости формы. После просушки форму удаляют, а полученное изделие подается на следующую операцию обжига. Шликерное литье позволяет получать изделия сложной формы различных размеров, тонкостенные, толстостенные и пустотелые изделия. В работе [74] методом шликерного литья получали цилиндрические тела диаметром 5 мм и длиной 60 мм. В качестве исходного порошка использовали коммерческие порошки состава 80 масс.%  $ZrO_2$ -20 масс.%  $Al_2O_3$ . Подготовленный шликер с содержанием твердых частиц 70 масс.% и 76 масс.% отливали в соответствующие гипсовые формы. Прочность полученных после обжига при 1520-1530 °С изделий составила 995-1030 МПа.

К недостаткам данного метода формования порошков следует отнести низкую прочность прессовок. Керамические изделия, изготовленные методом шликерного литья, имеют высокую остаточную пористость, что сказывается на ухудшении их прочностных характеристик.

### **1.3.2.2 Аддитивное производство**

В отличие от вышперечисленных технологий формования, аддитивное производство (АП) обеспечивает настоящие возможности использования 3D моделирования и проектирования для получения изделий практически любых геометрических форм и размеров, например, полости, внутренние отверстия, внутренние канавки и изгибы с небольшими углами, которые трудно изготовить с использованием обычных методов формования. Получение некоторых геометрических объектов невозможно классическими методами формования, например, закрытые поры или полости. Также использование АП для изготовления изделий в разы быстрее и дешевле, т.к. не требует специальных индивидуальных литейных форм, вспомогательного оборудования, что также приводит к сокращению отходов [77]. В свою очередь, «3D-печать» или «трехмерную печать» можно отнести к набору методов аддитивного производства, которые позволяют создавать трехмерные объекты под точным цифровым контролем. Согласно ГОСТ Р 57558-2017/ISO/ASTM 52900:2015, можно выделить следующие типы процесса трехмерной печати: экструзия материала, струйное нанесение материала, фотополимеризация в ванне и т.д.

Из всех процессов для изготовления керамических изделий наиболее актуальны следующие методы: моделирование методом послойного наплавления (Fused Deposition Modeling (FDM)), струйная печать (Material Jetting (MJ)), технология многоструйного моделирования (Multi Jet Modeling (MJM)), селективное лазерное спекание (Selective Laser Sintering (SLS)), стереолитография (Stereolithography (SLA)). Все методы, кроме SLS подразумевают получение неспеченных изделий, требующих последующую термическую обработку для удаления связующего и обжиг для получения плотноспеченного изделия.

Метод FDM реализовывается благодаря экструзии материалов, где объект строится путем нанесения расплавленного материала слой за слоем [77–82]. В работах отмечаются следующие ограничения данного метода: шероховатость поверхности готового изделия, слабое межслоевое соединение, которое влияет на механические свойства готового изделия, а также сложность в создании деталей с большими углами наклона, что подразумевает использование при печати поддержек и нависающих структур. В работе [79] порошок диоксида циркония смешивали с органическим связующим, нагревали и выдавливали из сопла слой за слоем. Варьировали температуру печати (130–190 °С), скорость выдавливания и размеры сопла. При низких температурах печати до 150 °С экструзия была затруднена из-за вязкости суспензии. Процесс экструзии при данных температурах нестабильный из-за изменения скорости выдавливания. Для оптимальной работы необходимы маленькие скорости выдавливания и большие размеры сопла, что в свою очередь влияет на точность передачи геометрических характеристик конечного изделия. Слои неспеченных изделий были однородные и плотные, но между слоями наблюдались зазоры, которые сложно избежать, используя метод FDM. Поэтому для изготовления изделия методом FDM авторами были выбраны более высокие температуры экструзии (190 °С), при которых наблюдалось более плотное межслоевое соединение, чем при экструзии при 130 °С. Плотность спеченного изделия достигала 99 %, а прочность при изгибе 890 МПа, что близко к уровню, достижимому при сухом прессовании или литье под давлением. Однако, качество поверхности (шероховатость) готовых изделий не была продемонстрирована.

Метод MJ использует технологию струйной печати, при которой материал пропускается через печатающую головку с диаметром сопла 20-75 мкм [77,80,81,83]. При струйной печати полимерных материалов используются фотополимеры. Материал подается через сопло и в виде капель наносится на рабочую пластину. Он затвердевает путем охлаждения или отверждения в УФ-излучением, так печатаются непрерывные слои. Для аддитивного производства керамических изделий методом MJ используются суспензии, содержащие порошок и связующее. В работе [83] использовался коммерческий струйный принтер XJET Carmel 1400 (Израиль). В качестве суспензии использовали порошок  $ZrO_2$  и запатентованную смесь эфиров гликоля и диспергатора (содержание порошка в суспензии около 45 масс.%). Были получены изделия

высокой плотности – до  $6,03 \text{ г/см}^3$  (99,7 %) после обжига при  $1450 \text{ }^\circ\text{C}$ . Из ограничений данного метода можно отметить образование пор, межслоевых трещин, отслоения, которые авторы связывают с перегревом суспензий, температурным градиентом между слоями, некорректная работа сопел (например, их закупорка), что может привести к образованию неравномерных слоев и т.д. Удаление лишнего материала с напечатанных деталей с помощью валика могло привести к возникновению напряжений внутри образца, что в последующем при термической обработке могло привести к образованию трещин в теле образца.

При получении изделий методом SLS используется лазер, с помощью которого порошковый материал спекается по точкам [80,81,84,85]. Данная технология включает в себя два важных этапа: нанесения слоя порошка с последующей лазерной обработкой. Порошковый материал наносится на платформу равномерным слоем, после чего лазерное излучение формирует на поверхности текущий слой. Затем платформа опускается на толщину одного слоя и снова наносится порошкообразный материал. Эти этапы повторяются до тех пор, пока не будет изготовлен готовый объект. Основным преимуществом SLS-технологии перед другими методами является отсутствие этапа удаления связующего. Основным недостатком метода SLS является остаточная пористость, которую трудно устранить [84]. Однако в некоторых случаях этот недостаток можно использовать для разработки пенокерамики, используемой в качестве фильтров или теплоизолятора.

Среди вышеперечисленных технологий АП изделий послойная фотополимеризация в ванне (процесс, в котором жидкий фотополимер выборочно отверждается (полимеризуется) в ванне световым излучением, ГОСТ Р 57558-2017/ISO/ASTM 52900:2015) имеет самую высокую точность соответствия геометрических параметров при производстве изделия. Фотополимеризацию в ванне можно разделить на:

- SLA-технологию (лазерная стереолитография), основанную на точечном сканировании лазерным лучом области, подлежащей отверждению;
- DLP-технологию (Digital Light Processing, цифровая светодиодная проекция), основанную облучении проецируемым от проектора при помощи матрицы с микрозеркалами;
- LCD-технологию (Liquid Crystal Display, жидкокристаллический дисплей), основанную на проецировании маски-изображения света от светодиодов на через жидкокристаллическую панель (ЖК-панель) [86]. ЖК-панель блокирует засвечивание в тех областях, которые не подлежат фотополимеризации.

Лазерная стереолитография основывается на воздействии лазерного луча на жидкую фотополимерную смолу. При SLA-производстве лазер с определенной длиной волны постепенно пиксель за пикселем полимеризует фотополимер, в результате чего фотополимер затвердевает и превращается в отвержденный слой на платформе в соответствии с заданной трехмерной

компьютерной модели. После формирования одного слоя платформа перемещается в вертикальном направлении на высоту, соответствующую заданной толщине, слоя и повторяет процесс для следующего слоя до полного построения объекта. Как правило, эта технология формования состоит из трех этапов: печать, удаление связующего и спекание, которые влияют на точность размеров и механические свойства напечатанных деталей. В статье [87] были получены изделия для дентальной имплантологии из  $ZrO_2-Al_2O_3$  методом SLA. Суспензия  $ZrO_2-Al_2O_3$ , содержала 45 об.% порошка и 4 масс.% диспергатора. Конечные изделия достигли своих максимальных значений (относительная плотность 99,09 %, твердость по Виккерсу 16,66 ГПа и трещиностойкость  $6,88 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$ ) после обжига при  $1600 \text{ }^\circ\text{C}$ . Проведенные биологические испытания с использованием rBMSCs показали отсутствие цитотоксичности биокерамических материалов  $ZrO_2-Al_2O_3$ .

В соответствии с Комплексной научно-технической программой и проектом полного инновационного цикла, формирующейся в рамках приоритетов научно-технологического развития Российской Федерации «Аддитивные технологии. Новые материалы и технологические процессы» схожие DLP- и LCD-технологии объединены общим названием – цифровая светодиодная проекция (ЦСП).

Метод ЦСП предполагает использование источника, работающего в ультрафиолетовом диапазоне [88,89]. В поддон (ванну) принтера с прозрачным дном наливают суспензию, состоящую из фотополимерной смолы и порошкообразного материала. Рабочий столик перемещается в ванну, наполненную суспензией, отступая от ее дна на толщину слоя будущего объекта. Под ванной располагается проектор, который проецирует на дно изображение каждого слоя через фокусирующую линзу. Под воздействием ультрафиолетового источника света необходимая часть материала полимеризуется. После этого столик автоматически поднимается на следующий слой. Из преимуществ данной технологии стоит отметить простоту метода, высокое разрешение передачи геометрических характеристик – разрешение от 40 до 140 мкм [90] и более высокую скорость печати по сравнению с SLA.

Одной из перспективных областей применения аддитивного производства керамических изделий является медицина, где одним из ключевых требований является индивидуальное производство биоимплантатов [91]. Поэтому метод ЦСП нашел широкое применение в челюстно-лицевой хирургии и ортодонтии.

С помощью технологии ЦСП был изготовлен керамический абатмент (опорно-соединительный ортопедический компонент) для зубного имплантата из диоксида циркония [92]. Массовая доля порошка в суспензии составила 78 %. Авторами данной работы было исследовано влияние различных параметров термообработки на качество спекания  $ZrO_2$  и определена оптимальная температура обжига напечатанного изделия. Напечатанное изделие после

термообработки при 1450 °С характеризовалось микроструктурой без пор и других дефектов с относительной плотностью 99,48 %. Прочность образца на трехточечный изгиб составляла 600 МПа.

Также есть работы, посвященные изготовлению цельнокерамических зубов методом ЦСП (рис. 1.4) [93].

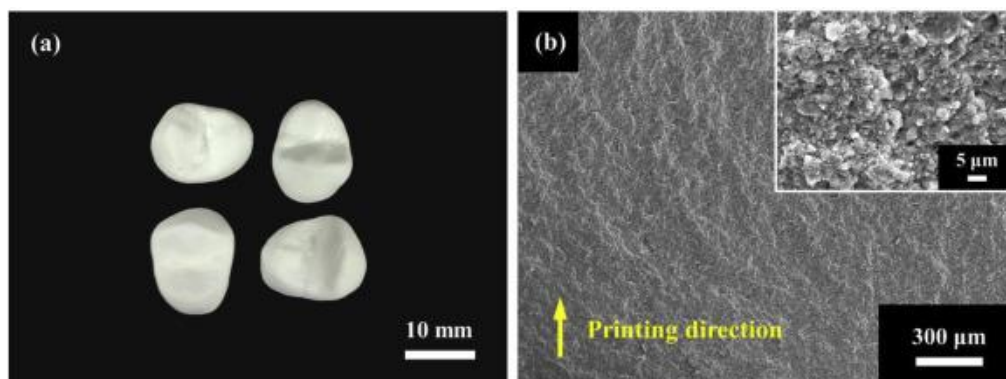


Рисунок 1.4 – Модель зуба, напечатанная на 3D-принтере технологией ЦСП, и её микроструктура [93]

После обжига при 1500 °С в течение 3 ч были получены плотные изделия из керамики  $ZrO_2$ . В рамках данной работы были проведены исследования на образцах, полученных методом полусухого прессования и спеченных при тех же условиях, что и модель зуба. Была получена керамика с относительной плотностью  $98,02 \pm 0,32$  %, твердостью по Виккерсу  $12,62 \pm 0,15$  ГПа и вязкостью разрушения  $6,11 \pm 0,36$  МПа·м<sup>1/2</sup>. Были проведены биологические исследования *in vitro*, показавшие отсутствие цитотоксичности и наличие матричных свойств поверхности в отношении линии мезенхимальных стволовых клеток костного мозга крыс (rBMSCs).

В настоящее время многие работы сосредоточены на оптимизации процессов печати, составов суспензий и поиске решений для изготовления конечных изделий без дефектов и с требуемыми свойствами [87,93–98]. Материалы из  $ZrO_2$  и  $ZrO_2-Al_2O_3$  имеют белый цвет. Для изготовления керамических изделий методом ЦСП представляет интерес введение добавок, обладающих светопоглощающей способностью. Материалы со значительным поглощением УФ-излучения снижают проникновение света внутрь суспензии и, следовательно, снижают глубину и ширину дополнительной фотополимеризации («паразитной засветки»), что влияет на разрешение при трехмерной печати [99,100]. Добавление добавок-пигментов в порошок может способствовать различному поведению суспензии при отверждении в процессе трехмерной печати методом ЦСП, что до сих пор исследовано весьма ограниченно. Для улучшения разрешения используют как органические, так и неорганические добавки-пигменты, способные окрашивать материал [101]. Известно, что суспензии на основе коммерческого порошка  $ZrO_2$

Tosoh Corporation продемонстрировали изменение характеристик передачи геометрических характеристик при ЦСП-производстве керамики с использованием добавок-пигментов на основе оксидов переходных металлов: кобальта, которые обладают синим цветом [59,102,103], железа – желтым, коричневато-красным цветом [103,104]. Также известно о существовании других окрашивающих оксидных систем на основе никеля – бледно-зеленый цвет [105,106], марганца – черный цвет [106], меди – черный [107,108], хрома – зеленый, черный, фиолетовый в зависимости от степени окисления [102,109].

В работе [103] исследовалось влияние цветowych пигментов:  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  (синий),  $\text{ZrSiO}_4(\text{Fe}_2\text{O}_3)$  (красный) и  $\text{ZrSiO}_4(\text{Pr}_2\text{O}_3)$  (желтый) на поглощения света (рис. 1.5).

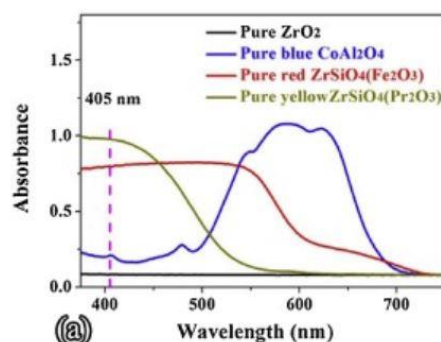


Рисунок 1.5 – Светопоглощение порошков при длине волны от 350 до 800 нм [103]

Авторами данной работы было выявлено, что светопоглощение порошков желтого цвета является самым высоким при воздействии излучением 405 нм. С помощью трехмерной печати методом ЦСП были изготовлены синие, красные и желтые изделия из  $\text{ZrO}_2$ , стабилизированного 3,0 мол.%  $\text{Y}_2\text{O}_3$  (3Y-ZrO<sub>2</sub>), с последующим удалением фотополимера и высокотемпературным обжигом. Относительная плотность синих, красных и желтых изделий составила 96,98, 94,8 и 94,05 % соответственно. Согласно данным растровой электронной микроскопии (РЭМ), введение  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  не приводит к изменению размера зерен относительно  $\text{ZrO}_2$ , однако,  $\text{ZrSiO}_4(\text{Fe}_2\text{O}_3)$  и  $\text{ZrSiO}_4(\text{Pr}_2\text{O}_3)$  способствуют росту крупных зерен, размер которых в пределах от 1,0 до 4,0 мкм.

Авторами в рамках работы [100] были изготовлены УФ-отверждаемые нанокompозитные смолы 3Y-ZrO<sub>2</sub> разного цвета с содержанием керамики 50 об.% (рис. 1.6). Были получены белые, розовые, желтые и серые нанокompозитные суспензии на основе 3Y-ZrO<sub>2</sub> с оптимальными физическими свойствами. Напечатанные на 3D-принтере разноцветные объекты из 3Y-ZrO<sub>2</sub>, обожженные при 1450 °C в течение 180 мин, показали высокую относительную плотность > 99,90 % и высокую прочность при изгибе > 930 МПа, что сравнимо с показателями коммерческого 3Y-ZrO<sub>2</sub>, полученного традиционным методом. Необходимо отметить, что в данных работах отсутствуют сведения о биологических свойствах получаемой цветной керамики.

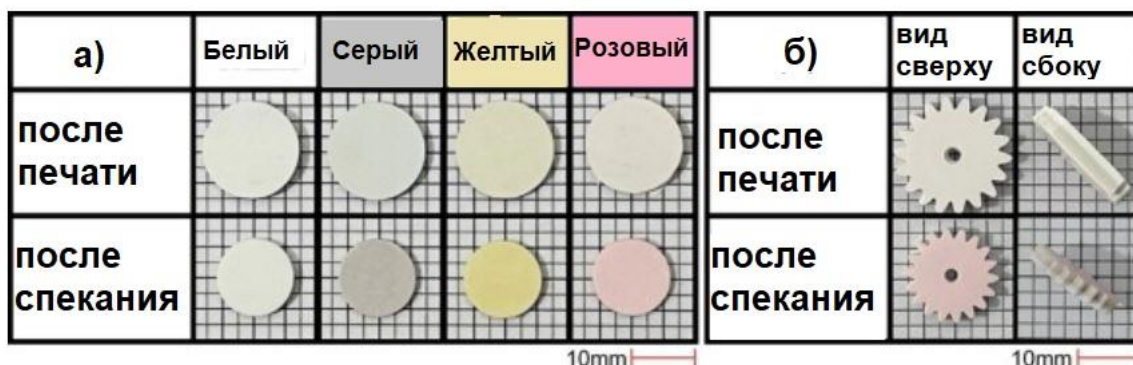


Рисунок 1.6 – Оптические изображения 3D-печатных объектов до и после обжига: дискообразные объекты (а) и шестеренки разного цвета (б) [100]

К настоящему времени имеется ограниченное число публикаций по влиянию цвета порошка  $ZrO_2$  и суспензии на его основе на полимеризационную активность. Поэтому стоит актуальная задача в разработке материалов на основе  $ZrO_2-Y_2O_3-Al_2O_3$ , обладающих контролируемой полимеризационной активностью, для получения изделий заданных геометрических параметров.

### 1.3.3 Обжиг керамики

Обжиг является одним из важных этапов получения конечного изделия.

*Традиционный обжиг в печах.* Под традиционным обжигом подразумевается высокотемпературный нагрев формованных заготовок в электрических печах. Выбор типа и атмосферы работы печи зависят от задач применения конечных изделий.

Наиболее распространенный вариант обжига керамических материалов на основе  $ZrO_2$  – обжиг на воздухе, т.к. не требует сложных по конструкции печей и не вызывает нежелательных реакций в материале. Также является экономичным и легко масштабируемым подходом. К недостаткам данного метода можно отнести неравномерность нагрева по объему образца. Для изделий, полученных методами аддитивных технологий, традиционный обжиг является наиболее распространенным [110–112]. Также ему зачастую предшествует операция удаления полимерной составляющей путем длительной термической обработки, в том числе с использованием защитных атмосфер [113].

*Обжиг под давлением.* Обжиг под давлением в литературе известен как горячее прессование (ГП). Метод заключается в проведении процесса спекания при одновременном действии на прессовку высокой температуры и значительных внешних напряжений [49]. Порошок засыпают в пресс-форму при комнатной температуре и выдерживают под давлением и



при высокой температуре при  $0,5-0,95T_{пл}$  в течение нескольких минут до нескольких часов [1]. Для достижения наибольшего эффекта, данным способом необходимо оптимизировать температуру, давление, время и дисперсность порошков для получения плотных изделий [114,115].

В работе [116] была получена керамика 3Y-TZP, упрочненная частицами металлического тантала в количестве 20 об.%, с плотность  $> 98 \%$ . Температура термообработки составляла  $1400 \text{ }^\circ\text{C}$  в течение 1 ч. При достижении температуры горячего прессования создавалось одноосное давление 45 МПа. Недавно разработанные композиты с пластинчатыми металлическими частицами демонстрируют высокое значение ударной вязкости –  $16 \pm 0,6 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$ .

Образцы керамики 3Y-TZP после ГП демонстрировали тенденцию роста зерен с ростом температуры [117]. Консолидацию порошков проводили ГП в вакууме: предварительно при нагрузке 3 МПа откачивали воздух, нагревали до  $1150 \text{ }^\circ\text{C}$  со скоростью 30 К/мин. При этой температуре нагрузка увеличивалась до 20 МПа. Далее поднимали температуру со скоростью 30 К/мин до конечной с выдержкой 1 ч при 40 МПа. По данным РЭМ наблюдался умеренный рост зерен до температуры обжига  $1400 \text{ }^\circ\text{C}$ . Размеры зерен достигают значения  $320 \pm 40 \text{ нм}$ . Повышение температуры до  $1500 \text{ }^\circ\text{C}$  приводит к значительному росту зерна – 650 нм. Наиболее крупные зерна достигают размеров  $\sim 1 \text{ мкм}$ .

К основным недостаткам метода можно отнести высокую стоимость конечного изделия, что связано с высокой стоимостью оборудования и получения изделий только простой формы.

Методом ГИП, в отличие от ГП, можно получать изделия сложной формы. При ГИП материалы подвергают воздействию одновременно высокой температуры (от сотен до  $2000 \text{ }^\circ\text{C}$ ) и изостатическому давлению газа в герметичном сосуде высокого давления. (до 200 МПа). Одной из важных особенностей технологии ГИП является снижение температуры спекания до 10-15 %, что является следствием приложенного давления. После проведения баротермической обработки сохраняется мелкозернистая структура, которая во много определяет показатели механических свойств [118–120].

Основным недостатком ГИП, как и в случае ГП, является высокая стоимость оборудования и самого изделия.

*Микроволновое спекание.* Микроволновое спекание получило развитие во второй половине 80-х годов. Нагрев материала в данном методе обжига происходит при помощи микроволнового излучения. В отличие от традиционного обжига, метод микроволнового спекания позволяет минимизировать температурный градиент в спекаемом материале, поскольку, нагрев происходит по всему объему материала.

Работы [108,121–123] исследователей показывают большую эффективность микроволнового по сравнению с традиционным обжигом. В [123] авторы показали, что на

некоторых составах циркониевой керамики можно получить плотность близкую к теоретической (более 99 %) при более низких температурах и с меньшим временем выдержки микроволновым спеканием, чем при традиционном обжиге. Также авторы показали, что при помощи микроволнового спекания можно получить керамику с меньшим размером зерен, чем традиционным обжигом, что связано с более низкой скоростью нагрева и более длительным временем выдержки для полного уплотнения образца по сравнению с микроволновым спеканием.

С другой стороны, микроволновое спекание требует больших затрат энергии для нагрева массивных изделий.

*Искровое плазменное спекание.* Искровое плазменное спекание позволяет быстро, в течение нескольких минут, спекать материалы до плотности, близкой к теоретической [124]. Порошок помещают в графитовую пресс-форму и подвергают одностороннему сжатию (прикладываемое давление < 200 МПа). Далее не снимая нагрузки, через пресс-форму пропускают большой постоянный ток, который вызывает быстрый и равномерный нагрев [1].

В работе [124] была показана большая эффективность искрового плазменного спекания диоксида циркония, стабилизированного 8,0 мол.% оксидом иттрия (YSZ), сравнению как с традиционным спеканием, так и ГП. Авторы продемонстрировали, что искровое плазменное спекание позволяет достичь большей плотности, чем в других случаях (рис. 1.7).

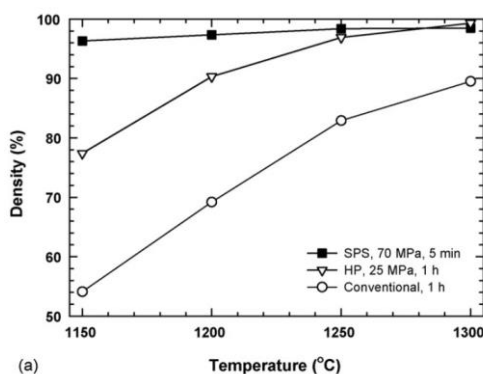


Рисунок 1.7 – Плотность образцов YSZ, спекенных разными методами в зависимости от температуры [124]

Так, при сравнительном исследовании методов обжига искровым плазменным спеканием были получены плотные материалы YSZ с плотностью 98,5 % и средним размером зерна 3,3 мкм, традиционным обжигом достигнута плотность 97,5 % и средний размер зерен 12,0 мкм.

Из недостатков метода можно выделить высокую стоимость конечного изделия из-за ограниченной производительности метода, трудность обжига изделий сложной формы. Также метод малоприменим к крупногабаритным изделиям.

#### 1.4 Влияние добавок на свойства $ZrO_2$ и композитов на основе $ZrO_2-Al_2O_3$

Для получения керамических материалов на основе  $ZrO_2$  и  $ZrO_2-Al_2O_3$  с низкой пористостью и высокой плотностью необходимо применять высокие температуры спекания – 1600 °С [42]. Высокие температуры являются ингибиторами роста зерен, что в свою очередь приводит к снижению механических свойств. Из литературных данных известно, что снизить температуру спекания можно с помощью активирования спекания, которое возможно за счет получения высокодисперсных нанопорошков (методы синтеза которых рассмотрены в пункте 1.3.1 настоящей диссертации), термической и механической активации. Одним из эффективных методов снижения температуры спекания оксидных материалов является введение различных модифицирующих добавок. Кроме того, использование таких добавок показывает, что помимо снижения температуры спекания они способны регулировать фазовый состав, микроструктуру, тем самым оказывая влияние на конечные свойства готовых изделий. [49].

Для  $ZrO_2$  в качестве модифицирующих добавок используются оксиды следующих металлов: Co, Ni, Fe, Li, Bi, Zn, Mn, Ga, Gd [125–127]. Действие оксидных добавок основано на внедрении в решетку катионов отличной валентности или катионов с большим или меньшим радиусом, по сравнению с катионом  $Zr^{4+}$ . В результате введения таких добавок в решетке кристаллического материала появляются многочисленные дефекты (вакансии), которые способствуют интенсификации процесса спекания материалов.

В работе [108] изучалось влияние концентрации оксида меди ( $CuO$ ) на свойства ATZ-керамики (содержание  $Al_2O_3$  в количестве 20 масс.%). Было выявлено, что увеличение температуры спекания и концентрации  $CuO$  приводит к росту размера зерен как  $Al_2O_3$ , так и  $t-ZrO_2$ . Введение 0,5 и 1,0 масс.%  $CuO$  в ATZ оказывало вредное влияние на стабильность тетрагональной фазы, приводя к спонтанному фазовому превращению тетрагональной фазы в моноклинную, что отрицательно сказывается на относительную плотность и механические характеристики. По результатам комплексных исследований, авторами была определена оптимальная концентрация  $CuO$  (0,2 масс.%), которая способствовала высокому уплотнению – 99 %, твердости – 13,1 ГПа и вязкости разрушения –  $7,1 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$  после обжига при 1500 °С. Однако проведенные испытания гидротермального старения ATZ-материалов показали, что введение  $CuO$  неэффективно для подавления фазового превращения  $t-ZrO_2$  в  $m-ZrO_2$ .

В работах [125,128–130] отмечено положительное влияние кобальта на процесс спекания керамики  $ZrO_2$ . В работе [129] введением  $Co_2O_3$  от 1,0 до 15,0 масс.% в  $ZrO_2$ , стабилизированный 8,0 мол.%  $Y_2O_3$  (8YSZ), получена плотная керамика при 1400 °С. Авторами данной работы было выявлено уменьшение параметров кристаллической решетки кубического  $ZrO_2$  с введением 1,0 масс.%  $Co_2O_3$ . С другой стороны, увеличение концентрации добавки не приводило дальнейшему

изменению параметров решетки, что указывает на предельную растворимость  $\text{Co}_2\text{O}_3$  в 8YSZ. В работе [130] было исследовано влияние добавок  $\text{CoO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MnO}_2$  на твердость и трещиностойкость  $\text{Y-ZrO}_2$  керамики. Было обнаружено, что каждая добавка по отдельности способствует росту количества моноклинной фазы  $\text{ZrO}_2$ , что приводит к ухудшению механических свойств  $\text{Y-TZP}$ . При введении 1,5 масс.%  $\text{CoO}$  и 1,5 масс.%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в  $\text{Y-ZrO}_2$  за счет формирования растворов замещения и внедрения была достигнута плотная структура при температуре 1450 °С с микротвердостью 1209 кгс/мм<sup>2</sup> и трещиностойкостью 8,4 МПа·м<sup>1/2</sup>. Максимальные значения трещиностойкости были получены на составе, содержащем 1,5 масс.%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 3,0 масс.%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и 1,5 масс.%  $\text{CoO}$ .

Небольшое количество добавок оксида марганца способствует улучшению механических свойств, сопротивлению низкотемпературной деградации керамических материалов диоксида циркония и композитов на его основе [131–137]. В работе [132] было выявлено положительное влияние добавок  $\text{MnO}_2$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  на спекание и механические свойства 3Y-TZP. Оптимальная температура обжига такого материала 1450 °С. Авторам работы [131] удалось получить керамику 3Y-TZP с высокой относительной плотностью 98 %, высокими значениями твердости (> 13 ГПа) и высоким модулем упругости (> 200 ГПа) при спекании 1250 °С при введении 0,3 масс.%  $\text{MnO}_2$ . Образцы подвергали ХИП при 200 МПа с последующим обжигом без давления на воздухе в печи быстрого нагрева. Было показано, что добавка  $\text{MnO}_2$  имела незначительное влияние на размер зерна тетрагональных зерен. Также было выявлено положительное влияние  $\text{MnO}_2$  на подавление гидротермальной деградации керамики  $\text{Y-TZP}$ .

В работах [138–140] при введении  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  в  $\text{Y-ZrO}_2$ , содержащий 3,0 и 8,0 мол.% оксида иттрия, за счет формирования растворов замещения и внедрения в решетке  $\text{Y-ZrO}_2$  была достигнута плотная структура при температуре 1150 °С, однако не было представлено данных о механических свойствах полученных материалов. Авторы работы [48] исследовали влияние  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  на механические характеристики и гидротермальную стабильность TZP-керамики, спеченной при 1600 °С. Трещиностойкость керамики (Y, Nb, Fe)-TZP увеличивается с ростом концентрации  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (рис. 1.8).

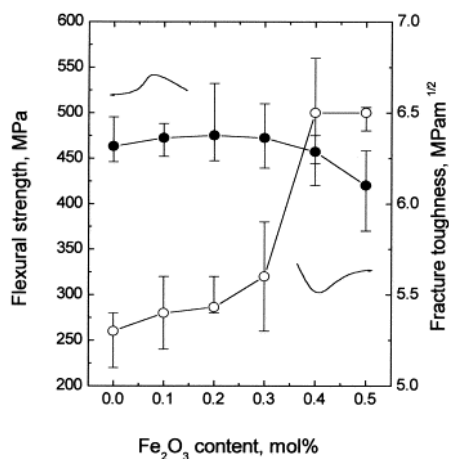


Рисунок 1.8 – Прочность и трещиностойкость (Y, Nb, Fe)-TZP в зависимости от содержания Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [48]

Также (Y, Nb, Fe)-TZP были дополнительно упрочнены добавлением 20 об.% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Прочность и трещиностойкость композитов (Y, Nb, Fe)-TZP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, содержащих 0,1 мол.% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> по сравнению с монокристаллическим (Y, Nb, Fe)-TZP увеличились с 480 до 700 МПа и с 5,2 до 8,5 МПа·м<sup>1/2</sup>, соответственно. Введение Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> приводит к снижению прочности и росту трещиностойкости с увеличением содержания Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Уменьшение прочности композитов авторы связывают с увеличением размера зерен t-ZrO<sub>2</sub> при увеличении концентрации Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Также в рамках данного исследования удалось изменить цвет керамики с белого до желтовато-коричневого путем добавления Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, что перспективно для применения в качестве материала для зубных коронок. В области реставрационной стоматологии имеются трудности с подбором цвета для реставрации зуба [141]. Существующие методы получения коронок зубов различной цветовой гаммы не позволяют получить стойкую стоматологическую керамику однородного цвета. Благодаря окрашиванию в оттенки совпадающими с цветом зубов оксид железа является перспективным для применения в качестве пигмента для изменения цвета циркониевой керамики [141,142].

В исследованиях [143] показана перспективность применения 3Y-TZP, легированного празеодимом, как материал для реставрационной стоматологии. Проведённые исследования колориметрических параметров показали, что показатели разработанных составов керамик находились в пределах естественного цвета зубов.

Кроме того известно, что для интенсификации процесса спекания оксидных керамик используются добавки, образующие жидкую фазу [144–148]. Имеются работы направленные на исследование влияния SiO<sub>2</sub> на спекание циркониевых керамик. В работе [147] проводились дилатометрические исследования 3Y-TZP с SiO<sub>2</sub> (в количестве 0,2 масс.%). Авторами данной

работы было выявлено, что небольшое количество  $\text{SiO}_2$  имеет сильное влияние на кинетику спекания, а также приводит к ускорению спекания нанопорошков 3Y-TZP.

Авторами [145] было показано, что введение оксида кремния ( $\text{SiO}_2$ ) способствовало увеличению скорости спекания кубического диоксида циркония, стабилизированного 8,0 мол.%  $\text{Y}_2\text{O}_3$ . В результате введения  $\text{SiO}_2$  спекание проходило по жидкофазному механизму. Жидкая фаза, образующаяся на границе зерен в результате реакции  $\text{SiO}_2$  с диоксидом циркония и иттрием, способствовала снижению температуры обжига до 1300 °С.

В работе [146] исследуется влияние  $\text{SiO}_2$  на микротвердость, шероховатость поверхности, вязкость разрушения, микроструктуру, а также коэффициент теплового расширения материала 5Y-TZP с 20 масс.%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и различным содержанием  $\text{SiO}_2$  (5, 10, 15 масс.%) при температуре обжига 1600 °С. Для такого материала, содержащего 15 масс.%  $\text{SiO}_2$  получена прочность при трехточечном изгибе  $366 \pm 9$  МПа и трещиностойкость  $5,21 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$ .

В то же время, силикат натрия также рассматривается как перспективный материал для формирования жидкой фазы при спекании композиционного материала  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$  [149] и кубического диоксида циркония [150]. Температура плавления метасиликата натрия 1089 °С, в то время как дисиликат натрия плавится уже при 874 °С.

## 1.5 Постановка и обоснование поставленных целей и задач работы

Проведенный анализ литературных источников позволяет сделать следующие выводы:

- Композиционные материалы на основе  $\text{ZrO}_2$  и его соединений, обладая сочетанием высоких химических и физико-механических характеристик, нашли широкое распространение в различных областях промышленности. В настоящее время ведутся работы по исследованию влияния различных добавок на свойства керамики  $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Анализ современного состояния показал, что, несмотря на большой объем исследований, посвященных керамическим материалам на основе  $\text{ZrO}_2$  и, в частности, системы  $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ , крайне важным остается вопрос получения материалов с сохранением механических и биологических свойств. Поэтому материалы системы  $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$  до сих пор представляют как научный, так и практический интерес.

- Выбор конкретного способа получения готовых керамических изделий зависит от поставленных задач. Производство изделий традиционными методами с желаемым набором свойств со сложной геометрией требует больших энергетических и экономических затрат. На сегодняшний день некоторые особые формы и элементы трудно изготовить с использованием обычных процессов формования, в том числе методами горячего и изостатического прессования, например, полости, внутренние отверстия, внутренние канавки и изгибы с небольшими углами.

В то же время методы АП способны устранить данные ограничения, открыв новые возможности для различных областей промышленности. Создание изделий любых геометрических форм и размеров – одно из преимуществ аддитивных технологий, что позволит осуществить переход к персонализированному производству, в первую очередь биомедицинских изделий. В последние годы АП получило быстрое развитие, находя многочисленные применения в машиностроении, аэрокосмической технике, в решении гражданских задач и медицине.

Анализ литературных данных позволил сделать выбор объектов исследования:  $ZrO_2$ - $Y_2O_3$ - $Al_2O_3$  с содержанием  $Y_2O_3$  в количестве 3,0 мол.%,  $Al_2O_3$  от 5 до 20 масс.% с добавками на основе оксидов переходных металлов, таких как  $MnO$ ,  $Fe_2O_3$  или  $CoO$  и комплексных добавок на основе  $MnO$ ,  $Fe_2O_3$  или  $CoO$  совместно с дисиликатом натрия ( $Na_2Si_2O_5$ ). В качестве метода получения порошков был выбран способ химического соосаждения из растворов солей, который позволяет гомогенность распределения компонентов по всему объему. В качестве метода формования порошков были выбраны одноосное прессование и метод ЦСП, который позволяет производить изделия сложной формы быстро и с высоким разрешением.

В связи с этим, основной **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).

Полученные материалы будут предназначены для изготовления персонализированных медицинских изделий, поэтому в ходе работы были проведены исследования цитотоксичности и цитосовместимости полученной керамики совместно с коллегами в МНИОИ им. П.А. Герцена – филиал ФГБУ «НМИЦ радиологии» Минздрава России.

## ГЛАВА 2. МАТЕРИАЛЫ, МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

### 2.1 Материалы и технология порошков

#### 2.1.1 Исходные реактивы

Для получения порошков на основе ATZ в работе были использованы следующие реактивы: цирконий хлорокись 8-водный ( $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ ) классификации «хч», алюминий хлористый 6-водный ( $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ ) классификации «хч», иттрий хлористый 6-водный ( $YCl_3 \cdot 6H_2O$ ) классификации «хч», гидроксид аммония ( $NH_4OH$ ) «ос.ч», бикарбонат аммония ( $NH_4HCO_3$ ) классификации «ч», марганец уксуснокислый 4-водный ( $Mn(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$ ) классификации «чда», железоаммонийные квасцы 12-водные ( $(NH_4)Fe(SO_4) \cdot 12H_2O$ ) классификации «чда», кобальт хлористый 6-водный ( $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ ) классификации «ч», натрия метасиликат 9-водный ( $Na_2SiO_3 \cdot 9H_2O$ ) классификации «чда» и тетраэтоксисилан  $(C_2H_5O)_4Si$  классификации «чда».

#### 2.1.2 Методика получения порошков

ATZ-порошки получали методом соосаждения из растворов солей хлоридов циркония, алюминия и иттрия, которые добавляли в водный 25 %-ный раствор аммиака. Осаждение проводили при значениях pH = 8-9. Осадок, полученный после синтеза, подвергали:

- 1) сушке в сушильном шкафу СШ-80-01 СПУ (ОАО «Смоленское СКТБ СПУ», Россия) при 60 °С на воздухе;
- 2) измельчению в планетарной мельнице (ООО «Техно-центр», Россия) в тефлоновых барабанах с шарами из  $ZrO_2$  (соотношение порошка и шаров 1:10) в этаноле при скорости 200 об/мин в течение 30 мин;
- 3) фильтрованию на воронке Бюхнера с использованием вакуумной установки, снабженной вакуумным насосом Siemens D-91056 Erlangen;
- 4) термообработке в муфельных печах (ИП Соловьев А.В., Россия) при температуре 650 °С с изотермической выдержкой течение 3 ч;
- 5) повторному измельчению при 250 об/мин в течение 10 мин;
- 6) термообработке при 700 °С для удаления тефлонового намола.

Полученные порошки nATZ (где n – это содержание оксида алюминия – 5, 10 и 20 масс.%) обозначали 5ATZ, 10ATZ и 20ATZ, соответственно (табл. 2.1).



Таблица 2.1 – Расчетный состав шихты nATZ (где n = 5, 10, 20)

№ п/п	Обозначение	Расчетные значения		
		ZrO <sub>2</sub> , масс. %	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , мол. %	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , масс. %
1	5ATZ	95	3	5
2	10ATZ	90	3	10
3	20ATZ	80	3	20

### 2.1.3 Введение модифицирующих добавок

Введение добавок проводили следующим образом:

1) Соли марганца ( $Mn(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$ ), железа  $((NH_4)Fe(SO_4) \cdot 12H_2O)$  или кобальта ( $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ ) растворяли в дистиллированной воде и смешивали с ATZ-порошком (описание в разделе 2.1.2). Далее подвергали выпариванию при постоянном перемешивании и просеиванию через капроновое сито 65 мкм. Количество соли рассчитывали из содержания оксидов в мол. % – 0; 0,33; 1,0; 3,0 MnO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> или CoO по отношению к ZrO<sub>2</sub>. Обозначение и расчетное количество добавок представлены в таблице 2.2.

Таблица 2.2 – Обозначение и расчетное количество добавок в материалах nATZ (где n=5, 10, 20)

№ п/п	Обозначение	Содержание добавки, мол. %		
		MnO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CoO
1	nATZ	0	0	0
2	nATZ-0,33Mn	0,33	0	0
3	nATZ-1Mn	1,0	0	0
4	nATZ-3Mn	3,0	0	0
5	nATZ0-0,33Fe	0	0,33	0
6	nATZ-1Fe	0	1,0	0
7	nATZ-3Fe	0	3,0	0
8	nATZ-0,33Co	0	0	0,33
9	nATZ-1Co	0	0	1,0
10	nATZ-3Co	0	0	3,0

2) Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O и (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O)<sub>4</sub>Si, а также Mn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O, либо (NH<sub>4</sub>)Fe(SO<sub>4</sub>)·12H<sub>2</sub>O, либо CoCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O растворяли в дистиллированной воде. Полученный раствор также смешивали с ATZ-порошком и при постоянном перемешивании выпаривали до сухого остатка. Просеивание проводили с использованием капронового сита 65 мкм. Расчетное количество Na<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub> – 5,0 масс.%, количество добавки рассчитывали из содержания оксидов металлов в мол. % – 0; 0,33 мол. % по отношению к ZrO<sub>2</sub>. Обозначение и расчетное количество добавок представлены в таблице 2.3.

Таблица 2.3 – Обозначение и расчетное количество добавок в материалах nATZ (где n=5, 10, 20), содержащих 5,0 масс.% Na<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

№ п/п	Обозначение	Содержание добавки, мол.%		
		MnO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CoO
1	nATZ-5Na	0	0	0
2	nATZ-5Na-Mn	0,33	0	0
3	nATZ-5Na-Co	0	0,33	0
4	nATZ-5Na-Fe	0	0	0,33

## 2.2 Получение керамических образцов

### 2.2.1 Получение образцов путем прессования и свободного обжига

#### 2.2.1.1 Прессование

Формование заготовок проводили методом статического одноосного прессования на прессе марки ПРГ (5т). Использовали металлическую пресс-форму для получения заготовок размером 30×4×4 мм. Взвешенную навеску порошка засыпали в пресс-форму и нагружали при давлении 100 МПа.

#### 2.2.1.2 Обжиг заготовок

Формованные заготовки обжигали в электрических печах с силитовыми и хромитлантановыми нагревателями (ИП Соловьев А.В., Россия) на воздухе в интервале температур 1200-1550 °С со скоростью нагрева 6 °С/мин. Затем проводили изотермическую выдержку в течение 2 ч. Охлаждение проводили в выключенных печах.

### 2.2.2. Аддитивное производство изделий

#### 2.2.2.1 Приготовление суспензии

Аддитивное производство изделий методом ЦСП проводили на суспензиях (порошок-фотополимер) (рис. 2.1). В качестве полимера использовался акрилатный фотополимер, содержащий фотоинициаторы бензофенонового типа [151].



Фотополимерная смола

Введение порошка

Готовая суспензия

Рисунок 2.1 – Приготовление суспензии, предназначенной для трехмерной печати

Готовые порошки смешивали с фотополимером в различном соотношении по массе с помощью верхнеприводной мешалки до разбиения порошковых агломератов. Пригодность суспензии для трехмерной печати определяли исходя из заданных параметров вязкости, полученных ранее экспериментальным путем ( $\sim 1200$  мПа·с) [151].

### 2.2.2.2 Трехмерная печать

Трехмерная печать изделий выполнялась на 3D-принтерах WANHAO (Precision Casting Co., Китай) и Photon Mono (Shenzhen Anycubic Technology Co., Китай). Данные принтеры работают по технологии послойной полимеризации смол. Главной особенностью которых являются технология проекции изображения, которая использует жидкокристаллический экран (Liquid Cristal Display, LCD). Основные характеристики 3D-принтера Photon Mono приведены в таблице 2.4.

Таблица 2.4 – Технические характеристики 3D принтера Photon Mono

<b>Параметр</b>	<b>Значение</b>
Размер области построения	130×80×165мм
Толщина слоя	10 мкм
Точность позиционирования по оси XY	51 мкм
Скорость печати	50 мм/ч

Отверждение материала происходит под воздействием УФ. В качестве источника света используется интегрированный ультрафиолетовый свет с длиной волны 405 нм.

После трехмерной печати изделия промывали в этаноле для удаления неотвержденной фотополимерной смолы, высушивали на воздухе и подвергали термической обработке.

### 2.2.2.3 Термическая обработка изделий после трехмерной печати

Термическая обработка изделий, полученных трехмерной печатью, проводилась в два этапа:

1) *низкотемпературный пиролиз* – изделия после трехмерной печати (сырец) подвергали удалению фотополимерного связующего в атмосфере азота в интервале температур 25-360 °С в течение 120 ч.

2) *высокотемпературный обжиг* – неплотнospеченные изделия обжигали в печах электросопротивления в диапазоне температур от 1450 до 1600 °С на воздухе.

## 2.3 Методы исследования

### 2.3.1 Методы исследования порошков

*Удельная поверхность.* Измерение удельной поверхности ( $S_{уд}$ ) порошков проводили на анализаторе Tristar 3000 (Micrometics, США) методом Брунауэра-Эммета-Теллера (БЭТ). Анализатор состоит из криостата, газового распределительного коллектора системы измерения давления газа, вакуумного насоса и блока электроники со встроенным микропроцессором. Система Автосорб выполняет предварительную обработку данных, полученных при измерении объема и давления, и представляет результаты в виде площади поверхности по БЭТ.

Уравнение БЭТ имеет вид:

$$1/W (P_0 / P) - 1 = 1 / W_m C + (C - 1)P / W_m C P_0 ,$$

где  $W$  – масса газа, адсорбированного при относительном давлении;

$P/P_0$  – относительное давление ( $P/P_0$  от 0,05 до 0,3);

$W_m$  – масса адсорбата.

Параметр  $C$  является постоянной метода БЭТ и относится к энергии адсорбции первого слоя, величина этого параметра указывает на величину взаимодействия адсорбента и адсорбата.

*Пикнометрическая плотность.* Пикнометрическую плотность (ПП) порошков измеряли на газовом (гелиевом) автоматическом пикнометре ULTRAPYC 1200e (Quantachrome Instruments, США). Разрешение метода 0,0001 г/см<sup>3</sup>. Суть метода состоит в вытеснении газа образцом известной массы. Сначала заполняется гелием измерительная ячейка с исследуемым образцом известного объема. Свободный объем измерительной ячейки, доступный для частиц газа, уменьшается на истинный объем образца. После заполнения газом и равновесного давления измерительная ячейка подключается к дополнительной камере известного объема, и давление падает. На основе значений объемов и давлений, а также массы образца вычисляются истинный объем и истинная плотность образца.

*Насыпная плотность.* В качестве методики определения насыпной плотности (НП) использовали ГОСТ 19440-94 метод использования воронки. Прибор для определения насыпной плотности представлен на рисунке 2.2.

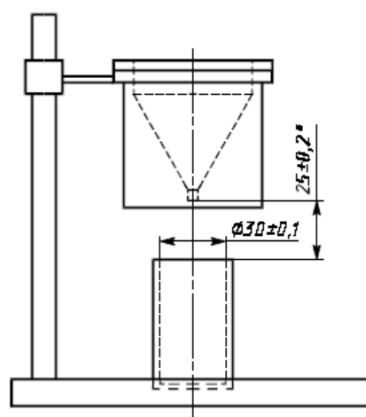


Рисунок 2.2 – Прибор для определения НП [152]

Для определения объема, занимаемого гранулированным порошком, производят измерения внутреннего объема мерного стакана. В воронку высыпают порошок, задвижку держат закрытой. Задвижку открывают, порошок высыпается в мерный стакан, заполняя его полностью и образуя сверху избыток. Избыток снимается линейкой по уровню. Производится взвешивание мерного стакана с насыпанным в нем порошком. Измерения повторяются трехкратно для образца каждой партии для определения среднего значения.

Насыпную плотность ( $\gamma_{\text{нас}}$ ) в г/см<sup>3</sup> вычисляют по формуле:

$$\gamma_{\text{нас}} = \frac{m_1 - m_2}{V},$$

где  $m_1$  – масса мерного стакана с гранулированным порошком, г;

$m_2$  – масса мерного стакана, г;

$V$  – внутренний объем мерного стакана (объем гранулированного порошка), см<sup>3</sup>.

*Относительную насыпную плотность (ОНП)* рассчитывали, как отношение НП к ПП.

*Просвечивающая электронная микроскопия.* Морфологию полученных порошков и керамик исследовали методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на микроскопе JEOL JEM 2100 (JEOL, Япония). Образцы для ПЭМ растирали в ступке, проводили ультразвуковое диспергирование в изопропиловом спирте. Готовую суспензию наносили на электронно-микроскопическую медную сетку с углеродной подложкой. Исследования проводились в Белгородском государственном национальном исследовательском университете (НИУ «БелГУ»).

*Элементный анализ.* Количественный анализ элементов проводили методом атомно-эмиссионной спектроскопией с индуктивно связанной плазмой на спектрометре AES-ICP, Vista

Pro (США).

*Рентгенофазовый анализ.* Рентгенографические исследования порошков проводились на приборе «ДИФРЕЙ 401» (АО "Научные приборы", Россия) в  $\text{CrK}\alpha$ -излучении, спектры пересчитывались на  $\text{CuK}\alpha$  излучение с помощью встроенного программного обеспечения (длина волны составляла 1,5475 Å). Для идентификации соединений использовали картотеки ICDD и PCPDFWIN: c-ZrO<sub>2</sub> – ICDD 49-1642, t-ZrO<sub>2</sub> – ICDD 79-1771, m-ZrO<sub>2</sub> – ICDD 37-1484, корунд ( $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) – ICDD 42-1468.

*Спектроскопия в ультрафиолетовом видимом диапазоне (UV-Vis спектроскопия).* Коэффициент диффузионного отражения были измерены при помощи ультрафиолетового мини-спектрометра (Eye-OnePro 2, X-Rite, США). Коэффициенты диффузного отражения измерялись в диапазоне 380-730 нм с шагом 10 нм. Затем рассчитывали значения функции Кубелки-Мунка (F) по формуле:

$$F = \frac{(1 - R^2)}{2R},$$

где R – коэффициент диффузного отражения. Исследования проводились в Московском государственном университете им. М.В. Ломоносова (МГУ им. М.В. Ломоносова).

*Дилатометрическое исследование.* Для анализа активности материалов к спеканию проводили дилатометрическое исследование на приборе DIL 402 C (NETZSCH, Германия), нагрев осуществлялся до 1500 °С со скоростью 10 °С/мин на воздухе. Для исследований были сформованы таблетки диаметром 7,2 мм и высотой 3 мм методом статического одноосного прессования на прессе марки ПРГ (5т) при давлении 100 МПа.

### 2.3.2 Исследование свойств суспензии

*Толщина слоя при фотополимеризации.* В работе были проведены измерения толщины отвержденного слоя после фотополимеризации в зависимости от времени излучения. Приготовленную суспензию наносили на экран 3D-принтера Photon Mono (Китай) и подвергали воздействию УФ с длиной волны 405 нм в течение 20, 30, 50, 100, 150, 200, 300 сек. Измерение толщины отвержденного слоя измеряли с помощью оптического микроскопа «Биолан» (АО «ЛЮМО», Россия).

*Анализ устойчивости суспензий.* Устойчивость полученных суспензий, проводили путем визуального наблюдения во времени за движением границы осветления суспензий порошков, находящихся в пробирках одинакового диаметра на фоне градуированной шкалы.

### 2.3.3 Исследование керамических образцов после обжига

*Рентгенофазовый анализ.* Рентгенофазовый анализ (РФА) проводился на дифрактометре «Дифрей 401» (АО "Научные приборы", Россия). Полученные дифрактограммы анализировали с использованием данных картотеки ICDD и PCPDFWIN. Для идентификации фазового состава использовали карточки: c-ZrO<sub>2</sub> – ICDD 49-1642, t-ZrO<sub>2</sub> – ICDD 79-1771, m-ZrO<sub>2</sub> – ICDD 37-1484, α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – ICDD 42-1468, алюминат кобальта (CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) – ICDD 44-0160. При расчете параметров элементарной кристаллической ячейки осуществлялось уточнение порошковых дифрактограмм методом Ритвельда.

*Определение кажущейся плотности и открытой пористости.* Кажущуюся плотность и открытую пористость обожженных образцов определяли методом гидростатического взвешивания, который основан на насыщении жидкостью. В качестве жидкости использовали дистиллированную воду. Образцы сушили до постоянной массы ( $m_0$ ). Высушенные образцы насыщали водой кипячением в течение 2 ч. Кажущуюся плотность ( $\rho$ ) определяли по следующей формуле:

$$\rho = \frac{m_0}{m_1 - m_2} \rho_{\text{ж}}$$

Открытую пористость ( $P_o$ ) определили по формуле:

$$P_o = \frac{m_1 - m_0}{m_1 - m_2} \times 100,$$

где  $m_0$  – масса сухого образца;

$m_1$  – масса образца насыщенного жидкостью;

$m_2$  – масса насыщенного жидкостью образца, взвешенного в жидкости;

$\rho_{\text{ж}}$  – плотность насыщающей жидкости.

Теоретическая плотность t-ZrO<sub>2</sub> была принята 6,1 г/см<sup>3</sup>, m-ZrO<sub>2</sub> – 5,5 г/см<sup>3</sup>, α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 4,0 г/см<sup>3</sup> [4].

*Просвечивающая электронная микроскопия.* Микрообразцы (ламели) для исследований структуры разработанных керамических материалов 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), оснащенной системой для энергодисперсионного анализа X-Max 80 (Oxford Instruments, Великобритания). Исследования проводились в Белгородском государственном национальном исследовательском университете (НИУ «БелГУ»).

*Растровая электронная микроскопия.* Для исследования микроструктуры образцов после обжига проводили подготовку поверхности керамики с использованием процедур шлифования и

полирования, а также термического травления при температуре  $T_{тр} = T_{спек} - 100$  °С. Образцы, полученные трехмерной печатью, исследовали без предварительной механической и термической обработки. Для уменьшения электрического заряда на поверхности непроводящей керамики при его сканировании высокоэнергетическим пучком электронов на образцы наносили токопроводящее покрытие. Метод нанесения – катодное распыление; материал покрытия – золото; установка Q150R ES Plus (Quorum Technologies Ltd., Великобритания). Исследование микроструктуры обожженных образцов производилась методом РЭМ на микроскопе Tescan Vega II (Tescan, Чехия). Источник электронов – вольфрамовый катод с термоэлектронной эмиссией. Исследования проводили в режиме вторичных (SE) и обратно-отраженных (BSE) электронов, при ускоряющем напряжении 20 кВ. Для определения размера зерен использовали метод случайных секущих.

*Электронный парамагнитный резонанс.* Исследования электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) проводились на спектрометре Elexsys E580 (Bruker, США) в X-диапазоне (частота генератора 9,61 ГГц) при комнатной температуре. Спектры были зарегистрированы в режиме постоянной частоты. Параметры настройки были выбраны таким образом, чтобы избежать насыщения, искажение и перемодуляцию сигнала (мощность 20 мВ, амплитуда модуляции 5 Гс). ЭПР исследования были реализованы в Казанском (Приволжском) федеральном университете («КФУ»).

*Механические свойства.* Исследование механических свойств проводили на предварительно шлифованных и полированных образцах. Прочность ( $\sigma$ , МПа) при изгибе определяли на испытательной машине Instron 5581 (Instron, США) с использованием стандартной оснастки для трехточечного изгиба. Нагружение проводилось с постоянной скоростью 0,5 мм/мин. Испытание образцов проводились при значениях между опорами 10 мм.

Микротвердость (Н, ГПа) образцов определяли на микротвердомере 401/402-MVD (Instron Wolpert Wilson Instruments, США) по методу Виккерса с использованием четырехгранного алмазного пирамидального индентора с углом между гранями 136° и переменных нагрузок – 2, 3 и 5 Н. Время выдержки нагрузки 10 сек.

Трещиностойкость ( $K_{1c}$ , МПа·м<sup>1/2</sup>) материалов определяли методом индентирования по определению длины трещины, выходящей из вершины отпечатка от вдавливания. Длину трещины определяли по снимкам РЭМ.

$K_{1c}$  вычисляли по формуле:

$$K_{1c} = 0,016 \left( \frac{E}{H} \right)^{1/2} P c^{-3/2},$$

где E – модуль Юнга, ГПа;

H – микротвердость, ГПа;



P – нагрузка, Н;

c – среднее расстояние от центра отпечатка до конца трещины, м.

### 2.3.4 Исследования *in vitro*

Исследования *in vitro* проводили на керамических гранулах. Керамические образцы после обжига измельчали в ступке до образования гранул и проводили ситовую классификацию с получением целевой фракции 465-800 мкм. Перед началом экспериментов образцы материалов взвешивали и стерилизовали 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 (0,2 г материала в 1 мл экстрагирующего раствора). В качестве экстрагирующего раствора использовали полную ростовую среду для культивирования клеток (ПРС) состава: среда для культивирования ДМЕМ (ПанЭко, Россия) с добавлением 10 % эмбриональной телячьей сыворотки (HyClone, США), 4 mM L-глутамин (ПанЭко, Россия), 50 мкг/мл гентамицина (ПанЭко, Россия) и 1M раствор Нерес Na-соль (ПанЭко, Россия). В процессе приготовления вытяжек была сохранена стерильность образцов. Экстракцию осуществляли в течение 24 ч в термостате (37 °С) при постоянном перемешивании на орбитальном шейкере (Elmi, Латвия). Для каждого образца вытяжек определяли показатель pH раствора (Hanna, Германия).

На этапе доклинических испытаний *in vitro* последовательно изучали острую цитотоксичность опытных образцов биоматериалов в отношении тест-культуры (24-72 ч культивирования) по ГОСТ Р ИСО 10993.5-99. После исключения токсичных образцов, исследовали матриксные (для клеток) свойства поверхности отобранных образцов при длительном (10 – 14 дней) совместном культивировании с клетками и делали заключение о цитосовместимости.

Исследование *in vitro* проводили на модели перевивной линии клеток остеосаркомы человека MG-63 (Российская коллекция клеточных культур позвоночных, Институт цитологии РАН, Санкт-Петербург). Перед началом экспериментов культура была протестирована на отсутствие микоплазмы с помощью ПЦР метода. Плотность посева клеток в эксперименте составляла  $7,0 \times 10^3$ /лунку (96-луночный планшет Costar, США) в объеме 200 мкл ПРС. Клетки MG-63 культивировали в CO<sub>2</sub>-инкубаторе (Sanyo, Япония) при 5 % CO<sub>2</sub>, 37 °С. Внесение экстрактов образцов к клеткам осуществляли через 24 ч после посева клеток в лунки, в состоянии субконфлюэнтного монослоя культуры MG-63. Для этого из лунок декантировали культуральную среду и добавляли экстракты в объеме 150 мкл на пробу. В качестве отрицательного контроля к клеткам вносили ПРС, в качестве положительного контроля – 50 %

раствор ДМСО (ПанЭко, Москва) в ПРС. Для вытяжек из каждого образца материалов и контролей использовали не менее трех дублей. Все манипуляции с материалами и клетками осуществляли в условиях стерильного бокса в ламинарном шкафу II класса защиты (Heraeus, Германия). Планшеты с клетками культивировали в CO<sub>2</sub>-инкубаторе при 37 °С и 5 % CO<sub>2</sub>. Сроки культивирования клеток саркомы человека с вытяжками составили 72 ч.

Жизнеспособность культуры MG-63 определяли с помощью МТТ-теста, который основан на способности дегидрогеназ живых клеток восстанавливать 3-(4,5-диметилтиазолил-2)-2,5-дифенилтетразолий бромистый (МТТ, (Sigma, США)) в голубые кристаллы формазана, нерастворимые в воде.

Исследование материалов было реализовано в МНИОИ им. П.А. Герцена – филиал ФГБУ «НМИЦ радиологии» Минздрава России.

### ГЛАВА 3. ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Третья глава посвящена изучению влияния добавок  $MnO$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $CoO$ , в том числе комплексных добавок  $Na_2Si_2O_5$  совместно с  $MnO$ ,  $Fe_2O_3$  или  $CoO$  на фазовый состав, микроструктуру, физико-механические свойства керамических материалов 5ATZ, 10ATZ и 20ATZ. Исследование влияние Mn-, Fe- или Co-содержащих добавок и их концентрации на поглощающую способность, а также толщину отвержденного слоя суспензий на их основе. В данной главе описаны основные результаты исследования и их обсуждение.

#### 3.1 Свойства порошков и керамических материалов без добавок

В таблице 3.1 приведены экспериментальные данные элементного анализа содержания элементов в порошках составов 5ATZ, 10 ATZ и 20ATZ.

Таблица 3.1 – Экспериментальные данные содержания элементов в порошках

№ п/п	Обозначение	Содержание элементов, масс.%		
		Zr	Y	Al
1	5ATZ	61,8±1,9	3,3±0,1	1,94±0,06
2	10ATZ	58,2±1,8	3,3±0,1	3,8±0,1
3	20ATZ	51,76±1,6	2,77±0,08	8,0±0,2

Согласно данным РФА, полученные порошки составов 5ATZ, 10ATZ и 20ATZ после синтеза, помола и термообработки при 650 °С состояли из фазы  $t-ZrO_2$  с низкой степенью закристаллизованности (рис. 3.1), что характерно для порошков после термической обработки при данных температурах [153,154].

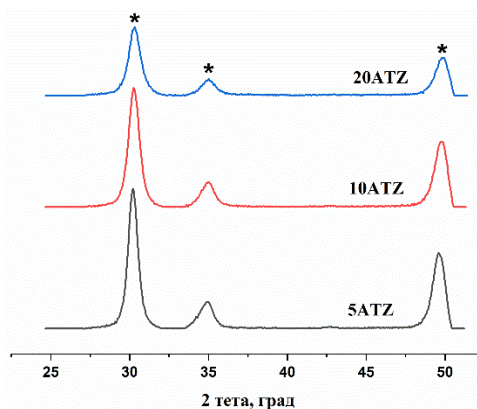
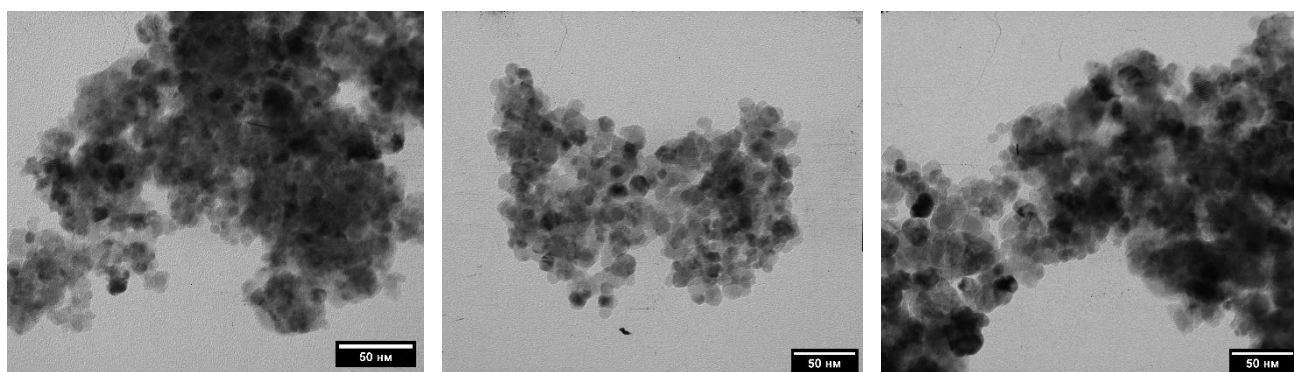


Рисунок 3.1 – Дифрактограммы порошков nATZ (n=5, 10, 20), где \* –  $t-ZrO_2$

На дифрактограммах составов 5ATZ, 10ATZ и 20ATZ пики  $Al_2O_3$  отсутствовали из-за низкой степени кристалличности порошков. В работе [155] было показано, что единственной кристаллической фазой в  $ZrO_2-Al_2O_3$  при содержании  $ZrO_2$  более 75 мол.% является  $t-ZrO_2$ .

Исследование морфологии частиц методом ПЭМ показало, что порошки материалов 5ATZ и 10ATZ состояли из округлых частиц размером менее 10 нм (рис. 3.2 а, б).



а)

б)

в)

Рисунок 3.2 – ПЭМ-изображения порошков 5ATZ (а), 10ATZ (б) и 20ATZ (в)

Увеличение содержания  $Al_2O_3$  до 20 масс.% (20ATZ) приводило к укрупнению частиц до размером до 25 нм (рис. 3.2 в). Эти данные согласуются с данными удельной поверхности ( $S_{уд}$ ) и ОНП, приведенными в таблице 3.2.

Таблица 3.2 – Значения насыпной (НП), пикнометрической (ПП) и относительной насыпной (ОНП) плотностей, удельной поверхности ( $S_{уд}$ ) порошков nATZ

Наименование	НП, г/см <sup>3</sup>	ПП, г/см <sup>3</sup>	ОНП, %	$S_{уд}$ , м <sup>2</sup> /г
5ATZ	0,41±0,02	5,0±0,2	8,2±0,4	64
10ATZ	0,33±0,02	5,0±0,2	6,6±0,3	47
20ATZ	0,27±0,01	4,5±0,2	6,0±0,3	54

С увеличением концентрации  $Al_2O_3$  наблюдается общая тенденция снижения дисперсности, а также показателей НП, ПП и ОНП. Данное поведение связано с формированием полимодального распределения частиц по размерам в композиционных порошках с большим содержанием  $Al_2O_3$ .

Были проведены дилатометрические испытания материалов 5ATZ, 10ATZ и 20ATZ с целью выявления влияния концентрации  $Al_2O_3$  на изменение усадки при обжиге. Полученные данные показали, что увеличение содержания  $Al_2O_3$  в материалах способствует снижению величины усадки после обжига (рис. 3.3). Так, материалы 5ATZ и 10ATZ характеризовались

величиной линейной усадкой 10,5, а 20ATZ – 7,5 %. Начало активного снижения линейной усадки для 5ATZ начинается с 870, для 10ATZ с 1010, 20ATZ с 1070 °С.

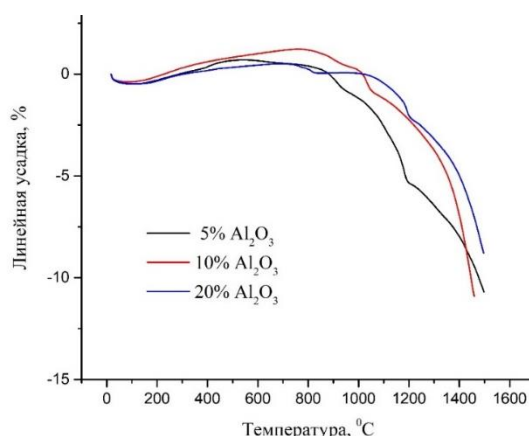


Рисунок 3.3 – Кривые усадки материалов nATZ (n=5, 10 и 20 масс.% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)

Влияние содержания Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в материалах, а также температуры обжига на фазовый состав и микроструктуру изучали на формованных прессованием (давление прессования 100 МПа) образцах после термической обработки в температурном диапазоне от 1450 до 1500 °С.

РФА керамических материалов 5ATZ, 10ATZ и 20ATZ после обжига представлены на рисунке 3.4. В результате обжига при 1450 °С материалы 5ATZ представляют собой смесь двух фаз – t-ZrO<sub>2</sub> и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Повышение температуры обжига до 1500 °С не приводило к изменению фазового состава. В 10ATZ и 20ATZ-материалах после обжига при 1450 °С помимо t-ZrO<sub>2</sub> и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> присутствует до 5,0 масс.% m-ZrO<sub>2</sub>; с увеличением температуры обжига до 1500 °С доля m-ZrO<sub>2</sub> растет в обоих составах.

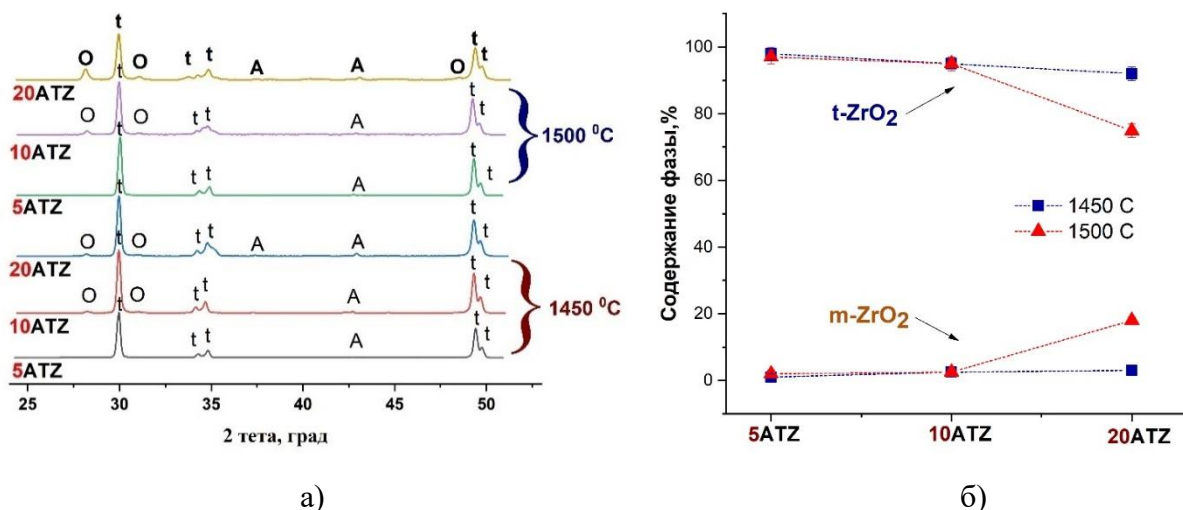


Рисунок 3.4 – Дифрактограммы керамик (а) и содержание фаз (б) после обжига при 1450 и 1500 °С, где t – t- ZrO<sub>2</sub>, O – m-ZrO<sub>2</sub>, A – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

На рисунке 3.5 представлены РЭМ изображения полированных после термического

травления поверхностей обожженных 5ATZ-, 10ATZ- и 20ATZ-материалов.

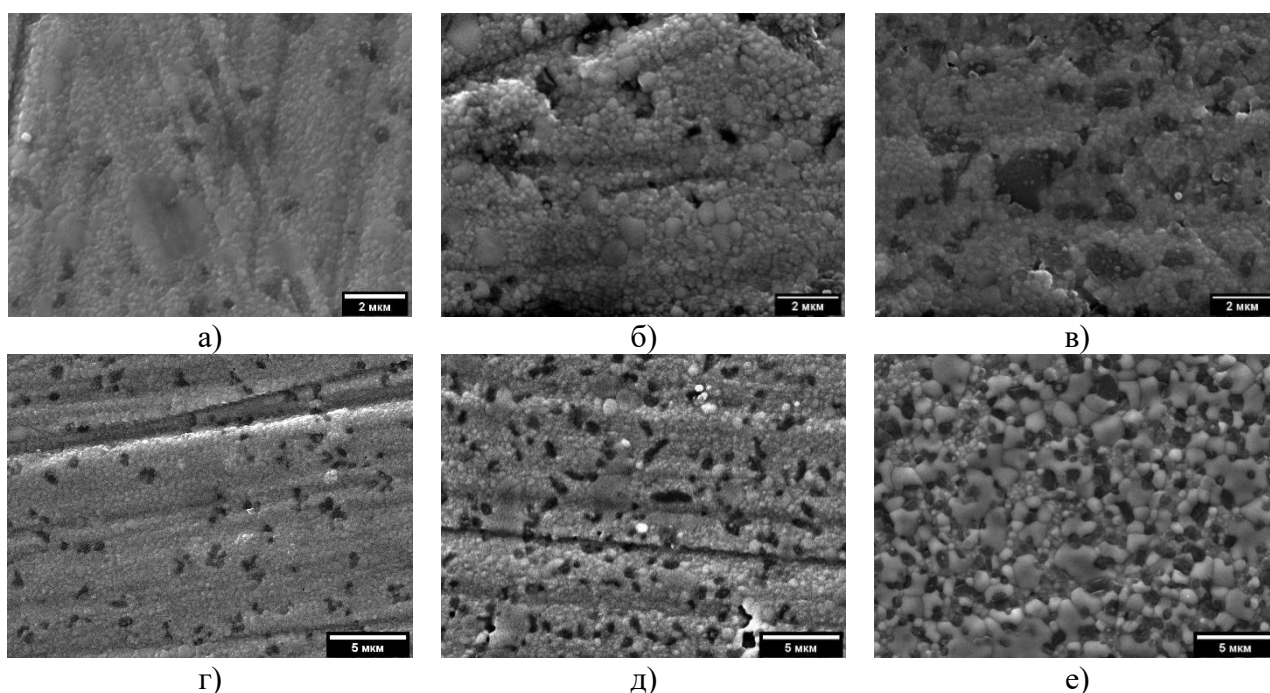


Рисунок 3.5 – РЭМ изображения керамических материалов 5ATZ (а, г), 10ATZ (б, д) и 20ATZ (в, е) после обжига при 1450 (а, б, в) и при 1500 °С (г, д, е) при разных увеличениях.

Светлые зерна – ZrO<sub>2</sub>, темные зерна – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Исследование микроструктуры показало, что по мере увеличения концентрации Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в материалах и температуры обжига с 1450 до 1500 °С происходит рост зерен. Микроструктура состава 5ATZ после обжига при 1450 °С плотная и состоит из зерен ZrO<sub>2</sub> округлой формы размерами до 0,2 мкм, наблюдается наличие отдельных крупных зерен размерами от 1,0 до 2,5 мкм, а также зерен Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, относительно равномерно распределенных по объему матрицы ZrO<sub>2</sub>. Светлые зерна соответствуют ZrO<sub>2</sub>, темные зерна – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. С повышением температуры обжига до 1500 °С изменений в микроструктуре не наблюдается. Образцы составов 10ATZ и 20ATZ характеризуются неравномерной пористой микроструктурой, состоящей из мелких зерен размером 0,1-0,3 мкм, а также более крупных – 1,0-2,0 мкм после обжига при 1450 °С (рис. 3.5 б). Оксид алюминия распределен относительно равномерно в материале в виде агломератов зерен размером до 0,5 мкм. При повышении температуры обжига до 1500 °С происходит заметный рост зерен по сравнению с 5ATZ. Для состава 20ATZ доля крупных зерен значительно больше, чем мелких.

Таким образом, получены ATZ-порошки с содержанием 5, 10 и 20 масс.% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Увеличение содержания Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> способствует увеличению среднего размера частиц порошков, подтвержденных данными ПЭМ и БЭТ. Изучение фазового состава показало, что увеличение

концентрации  $Al_2O_3$  приводит к формированию фазы  $m-ZrO_2$ , количество которой растет с увеличением температуры обжига.

### 3.2 Влияние добавок на свойства ATZ-материалов

В таблице 3.3 приведены расчётные и экспериментальные данные химического анализа по содержанию элементов в порошках после введения добавок. Было выявлено, что фактическое содержание элементов практически совпадает с расчетным.

Таблица 3.3 – Расчетные и экспериментальные данные по содержанию элементов в порошках

Состав	Расчетное количество, масс.%			Фактическое содержание, масс.%		
	Mn	Fe	Co	Mn	Fe	Co
10ATZ-0,33Mn	0,15±0,01	-	-	0,14±0,01	-	-
10ATZ-1Mn	0,45±0,01	-	-	0,45±0,01	-	-
10ATZ-3Mn	1,36±0,04	-	-	1,21±0,04	-	-
5ATZ-0,33Fe	-	0,15±0,01	-	-	0,15±0,01	-
5ATZ-1Fe	-	0,46±0,01	-	-	0,44±0,01	-
5ATZ-3Fe	-	1,38±0,04	-	-	1,23±0,04	-
5ATZ-0,33Co	-	-	0,16±0,01	-	-	0,18±0,01
5ATZ-1Co	-	-	0,48±0,01	-	-	0,42±0,01
5ATZ-3Co	-	-	1,46±0,04	-	-	1,28±0,04

Ниже приведены результаты исследований влияния выбранных добавок на фазовый состав, формирование микроструктуры, механические свойства 5ATZ, 10ATZ и 20ATZ материалов, а также на толщину отвержденного слоя после фотополимеризации и механические свойства керамических изделий, полученных трехмерной печатью методом ЦСП с последующим обжигом.

#### 3.2.1 Влияние марганец-содержащих добавок

##### 3.2.1.1 Исследование фазового состава

Для изучения кристаллической структуры полученных ATZ керамических материалов, содержащих  $MnO$  ( $nATZ-Mn$ , где  $n = 5, 10$  и  $20$  масс.%) был проведен РФА в характеристическом интервале  $2\theta$  от  $25$  до  $52^\circ$ . Результаты РФА приведены на рисунках 3.6, 3.7 и 3.8. По данным РФА, материалы состава 5ATZ после обжига при  $1400^\circ C$  характеризовались единственной фазой

t-ZrO<sub>2</sub> (рис. 3.6 а). Введение 0,33 и 1,0 мол.% MnO не приводило к изменению фазового состава, при введении 3,0 мол.% MnO кроме t-ZrO<sub>2</sub> наблюдалось формирование незначительной доли m-ZrO<sub>2</sub>. Повышение температуры обжига до 1450 °С не приводило к изменению фазового состава для 5ATZ и 5ATZ-0,33Mn (рис. 3.6 б). По мере увеличения концентрации MnO от 1,0 до 3,0 мол.% доля m-ZrO<sub>2</sub> росла. Фазовый состав 5ATZ-3Mn был представлен m-ZrO<sub>2</sub>, t-ZrO<sub>2</sub> и c-ZrO<sub>2</sub>.

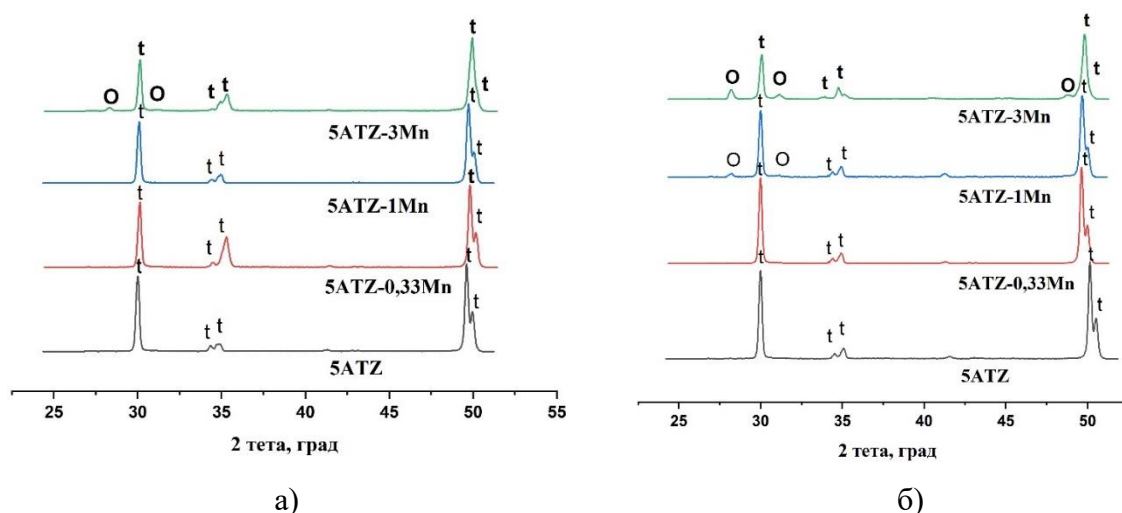


Рисунок 3.6 – Дифрактограммы керамических материалов 5ATZ-Mn после обжига при 1400 (а) и 1450 °С (б), где t – t-ZrO<sub>2</sub>, o – m-ZrO<sub>2</sub>

Материалы 10ATZ после обжига при 1450 °С имели следующий фазовый состав – t-ZrO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и незначительную долю m-ZrO<sub>2</sub> (рис. 3.7 а). Введение MnO в количестве 0,33 мол.% не приводило к изменению фазового состава относительно исходного состава без добавки. Увеличение концентрации MnO приводило к увеличению доли m-ZrO<sub>2</sub> для 10ATZ-1Mn до 6,7 %, для 10ATZ-3Mn до 30,0 %. При введении MnO основной пик t-ZrO<sub>2</sub> смешался в сторону больших углов по сравнению с составом без добавки, что может свидетельствовать о внедрении иона марганца в решетку диоксида циркония [154]. Введение 3,0 мол.% MnO приводило к формированию помимо t-ZrO<sub>2</sub> фазы c-ZrO<sub>2</sub>, на что указывает исчезновение дуплета 49,8-51,2° с появлением единственного пика, что характерно для c-ZrO<sub>2</sub>.

Повышение температуры обжига до 1500 °С материалов приводило к увеличению доли m-ZrO<sub>2</sub> более 20,0 масс.% для составов, содержащих добавку (рис. 3.7 в, г).



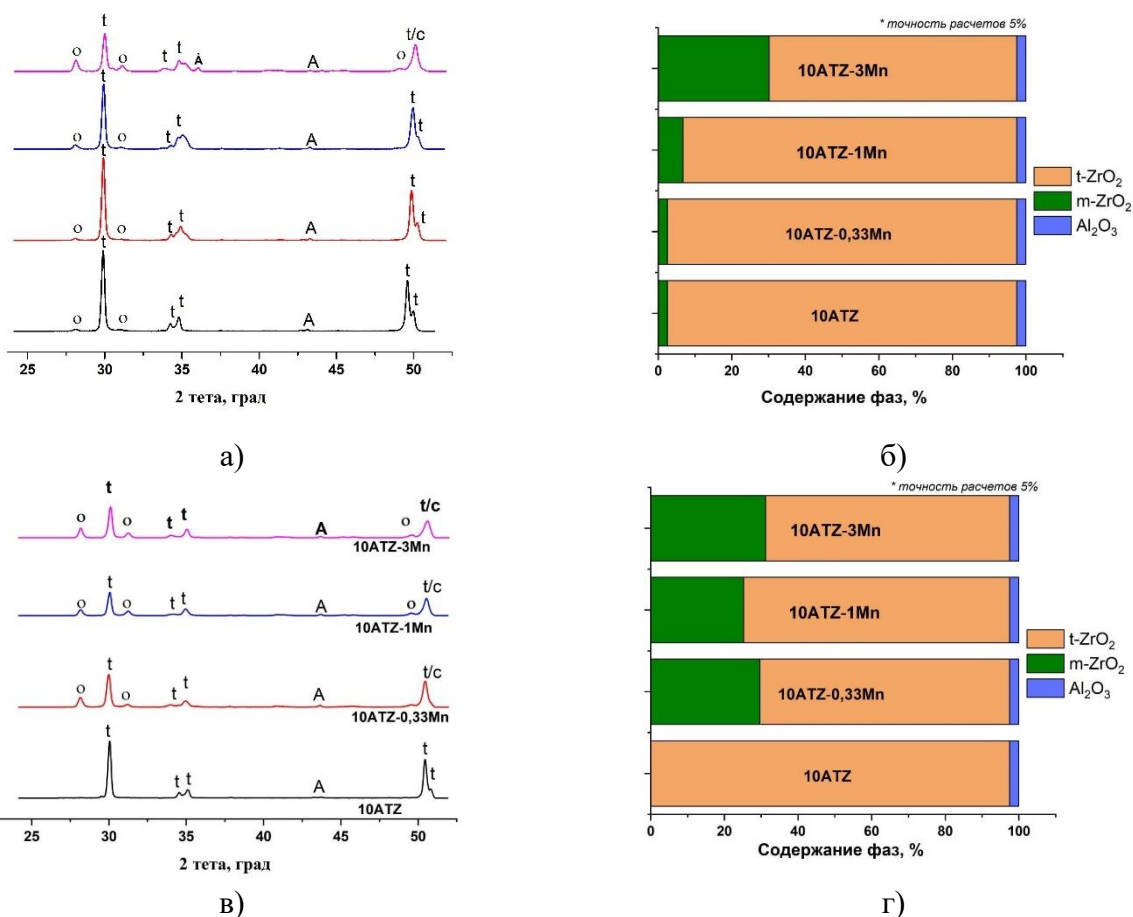


Рисунок 3.7 – Дифрактограммы (а, в) и содержание фаз (б, г) зависимости от состава керамики 10ATZ-Mn после обжига при 1450 (а, б) и 1500 °С (в, г), где  $t$  –  $t$ - $ZrO_2$ ,  $o$  –  $m$ - $ZrO_2$ ,  $c$  –  $c$ - $ZrO_2$ ,  $A$  –  $Al_2O_3$

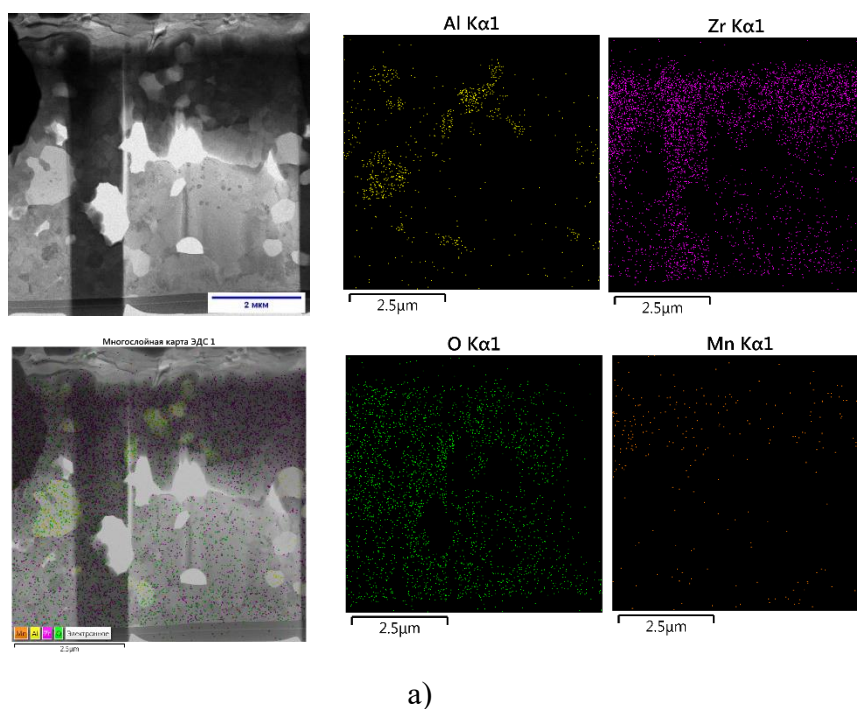
В таблице 3.4 представлены результаты расчетов параметров  $a$ ,  $c$  и объема кристаллической решетки  $t$ - $ZrO_2$  в зависимости от содержания  $MnO$  в керамике 10ATZ после обжига при 1450 °С. На дифрактограммах 10ATZ-3Mn трудно выделить  $t$ - $ZrO_2$  из-за перекрытия пиками кубической модификации  $c$ - $ZrO_2$ . Поэтому параметры решетки  $t$ - $ZrO_2$  были рассчитаны для составов 10ATZ, содержащих 0; 0,33 и 1,0 мол.%  $MnO$ . Расчёты показали, что введение  $MnO$  привело к изменению параметров  $a$  и  $c$  по сравнению с чистыми материалами (табл. 3.4).

Таблица 3.4 – Параметры ( $a$ ,  $c$ ) и объем ( $V$ ) элементарной ячейки  $t$ - $ZrO_2$  для керамики 10ATZ-Mn после обжига при 1450 °С.

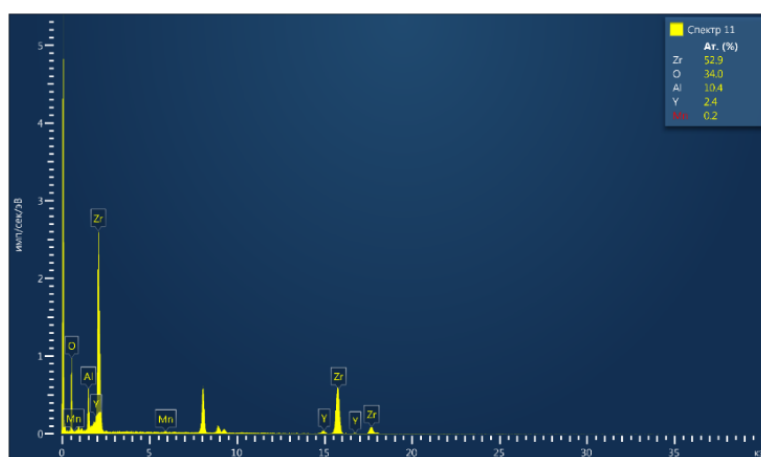
Образец	$a \pm 0,005, \text{ \AA}$	$c \pm 0,005, \text{ \AA}$	$V \pm 5\%, \text{ \AA}^3$
10ATZ	3,658	5,256	70,34
10ATZ-0,33Mn	3,649	5,249	69,87
10ATZ-1Mn	3,658	5,248	70,22

Небольшое количество MnO приводило к уменьшению параметров  $a$  и  $c$ , что указывает на вхождение иона марганца в решетку  $t\text{-ZrO}_2$  (ионный радиус  $\text{Zr}^{4+} - 0,84 \text{ \AA}$ ,  $\text{Mn}^{2+} - 0,83 \text{ \AA}$  [154]). Такие искажения можно связать с образованием вакансий по кислороду и их перераспределением, которое приводит к уменьшению параметров решетки, что может влиять на микроструктуру и механические свойства керамики.

Предположение о вхождении марганца в решетку  $t\text{-ZrO}_2$  подкрепляются данными энергодисперсионного анализа в режиме картирования, проведенного при исследовании методом ПЭМ. На рисунке 3.8 представлены изображения ПЭМ, где темная матрица – диоксид циркония, светлые зерна – оксид алюминия, а также распределение элементов в поле изображения (Zr, Al, O, Mn).



а)



б)

Рисунок 3.8 – ПЭМ изображения и карты распределения элементов (а), энергодисперсионный спектр (б) 10ATZ-0,33Mn после обжига при 1450 °С

Картина распределения циркония соответствует темной матрице на изображении, алюминий – светлым зернам, кислород распределен равномерно по всей исследуемой площади.

Показано, что марганец равномерно распределен в зернах диоксида циркония. При этом, сегрегации по границам зерен не выявлено. Зоны, обогащенные алюминием, характеризуются практически полным отсутствием марганца.

На рисунке 3.9 представлены карты распределения Zr, Al, O, Mn в 10ATZ-3Mn после обжига при 1450 °С. Видно, что распределение элементов имеет схожий характер с 10ATZ-0,33Mn, которое показывает присутствие и равномерное распределение Mn в ZrO<sub>2</sub> (рис. 3.9). Также выявлено наличие Mn в зернах Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, что может указывать на формирование алюмомарганцевой шпинели. Однако по данным РФА данная фаза не была зарегистрирована.

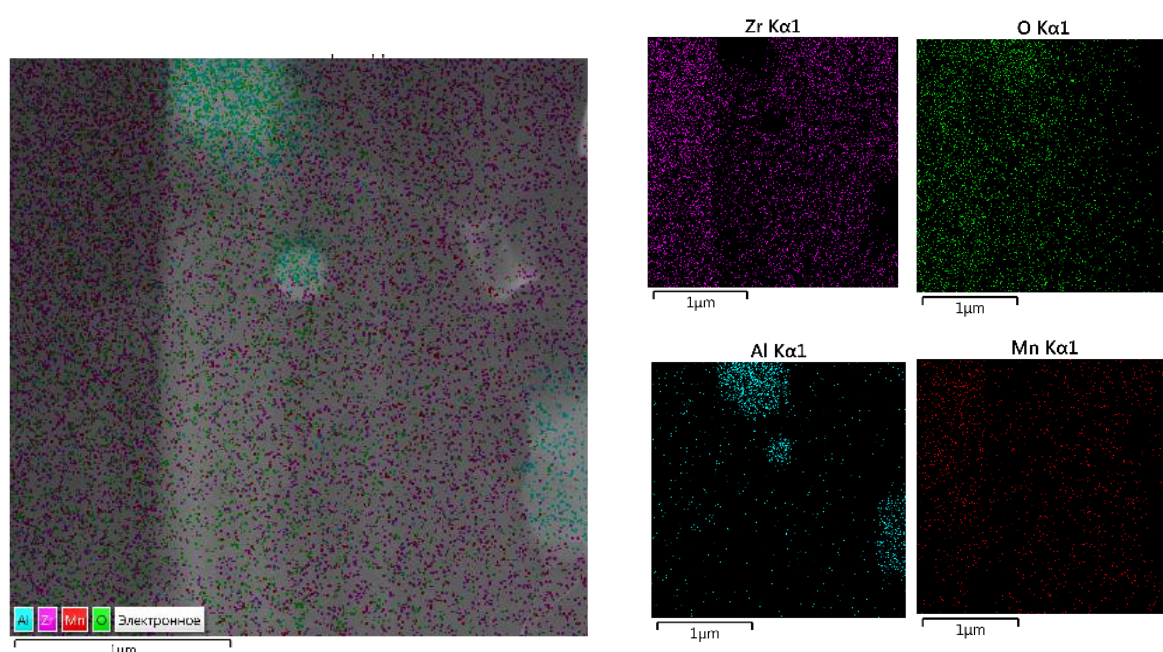


Рисунок 3.9 – ПЭМ-изображения и карты распределения элементов 10ATZ-3Mn после обжига при 1450 °С

Для керамических материалов 20ATZ после обжига при 1450 °С характерно наличие фаз t-ZrO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и незначительной доли m-ZrO<sub>2</sub>, аналогично с 10ATZ (рис. 3.10). Введение 0,33 мол.% MnO не приводило к изменению фазового состава. Увеличение концентрации MnO приводило к увеличению доли m-ZrO<sub>2</sub> до 25 %, а также исчезновению дуплета 49,8-51,2° с появлением единственного пика для материалов 20ATZ-1Mn и 20ATZ-3Mn.

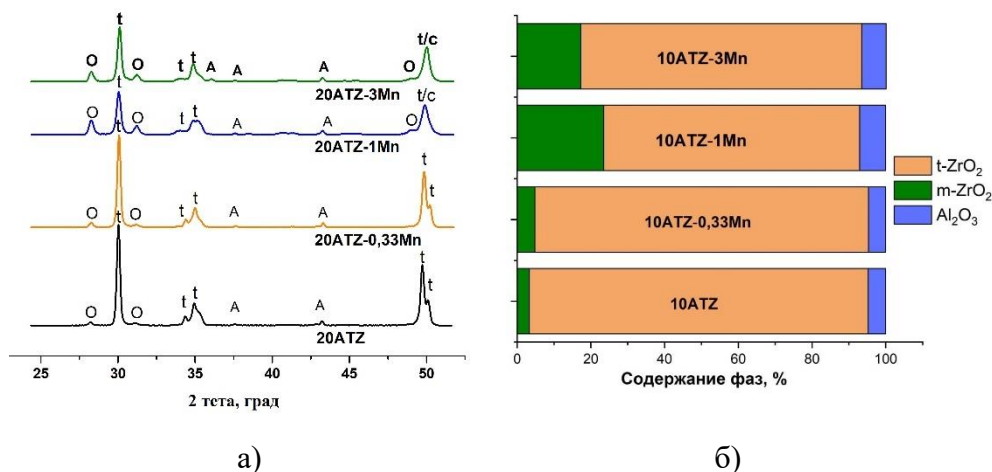


Рисунок 3.10 – Дифрактограммы (а) и содержание фаз (б) керамики 20ATZ-Mn после обжига при 1450 °С, где t – t-ZrO<sub>2</sub>, O – m-ZrO<sub>2</sub>, c – c-ZrO<sub>2</sub>, A – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Повышение температуры обжига до 1500 °С приводило к увеличению доли m-ZrO<sub>2</sub> для 20ATZ. Для 20ATZ, содержащих MnO, доля моноклинной фазы уменьшалась по сравнению с материалами без добавки.

### 3.2.1.2 ЭПР исследования

Известно, что наиболее характерные степени окисления марганца: +2, +3 и +4. Поэтому, для уточнения его степени окисления в порошке и в керамике, в данной работе использовался метод ЭПР.

Методом ЭПР удастся характеризовать энергетические состояния атомов или ионов, обладающие неспаренными электронами. Это оказывается возможным благодаря тому, что электрон обладает магнитным моментом, природа которого может быть связана со спиновым (S) или орбитальным (L) угловыми вкладами.

В спектрах ЭПР образцов с марганцем, во всем концентрационном диапазоне, наблюдаются широкие бесструктурные линии. Марганец с электронной конфигурацией 3d<sup>5</sup> в основном состоянии <sup>6</sup>S<sub>5/2</sub> обладает электронным спином S = 5/2. В магнитном поле за счет зеемановского взаимодействия возникает 6 спиновых уровней: M<sub>s</sub> = -5/2, -3/2, -1/2, 1/2, 3/2 и 5/2. Образующийся градиент внутреннего кристаллического поля из-за окружающих ионов и низкой симметрии, приводит к возникновению начального «нулевого» расщепления спиновых подуровней за счет добавочного орбитального магнетизма. Как следствие, в спектрах ЭПР наблюдаются дополнительные линии тонкой структуры (ТС). Исследуемые образцы находятся в порошкообразном состоянии и, в результате чего, все ориентации нанокристаллов относительно внешнего магнитного поля являются абсолютно равновероятными. Энергия начального расщепления (D и E – основные параметры ТС) зависит от взаимного расположения главной оси

кристалла  $c$  (нанокристалла – одной порошинки) с силовыми линиями вектора магнитной индукции внешнего поля  $B_0$ . Соответствующая угловая зависимость параметров ТС приводит к наложению всех структур друг на друга. В результате, порошковый спектр представляет собой суперпозицию спектров от каждой ориентации со своим определенным набором параметров ТС, что ведет к наличию одной широкой бесструктурной линии (механизм такого неоднородного уширения – неразрешенная ТС). В случае  $Mn^{2+}$  ТС от одной определенной ориентации, к примеру, в параллельной, будет наблюдаться 5 линий ТС ( $^2S = 5$ ), одна центральная компонента и две нецентральные линии с каждой стороны. Выражения для расчетов величин резонансных магнитных полей всех компонент ТС, кроме центрального перехода, зависят от параметров ТС, которые в свою очередь зависят от угла между осью кристаллита и  $B_0$ . Центральная компонента ТС ( $M_S = 1/2 \leftrightarrow -1/2$ ) зависит только от величины и степени анизотропии  $g$ -фактора, который в случае ионов с суммарным нулевым орбитальным моментом  $L = 0$  ( $Mn^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ) является изотропной величиной. Отсюда вывод, что сигнал центрального перехода вне зависимости от ориентации порошинки во внешнем поле всегда будет иметь одну и ту же величину резонансного магнитного поля. Для  $Mn^{2+}$   $g$ -фактор = 2,002-2,006, что примерно равно для марганца в диоксиде циркония. Для  $Mn^{3+}$  и  $Mn^{4+}$   $g$ -фактор  $< 2$  [156].

На рисунке 3.10 представлены ЭПР спектры порошков и керамик 5ATZ и 10ATZ в зависимости от концентрации добавки.

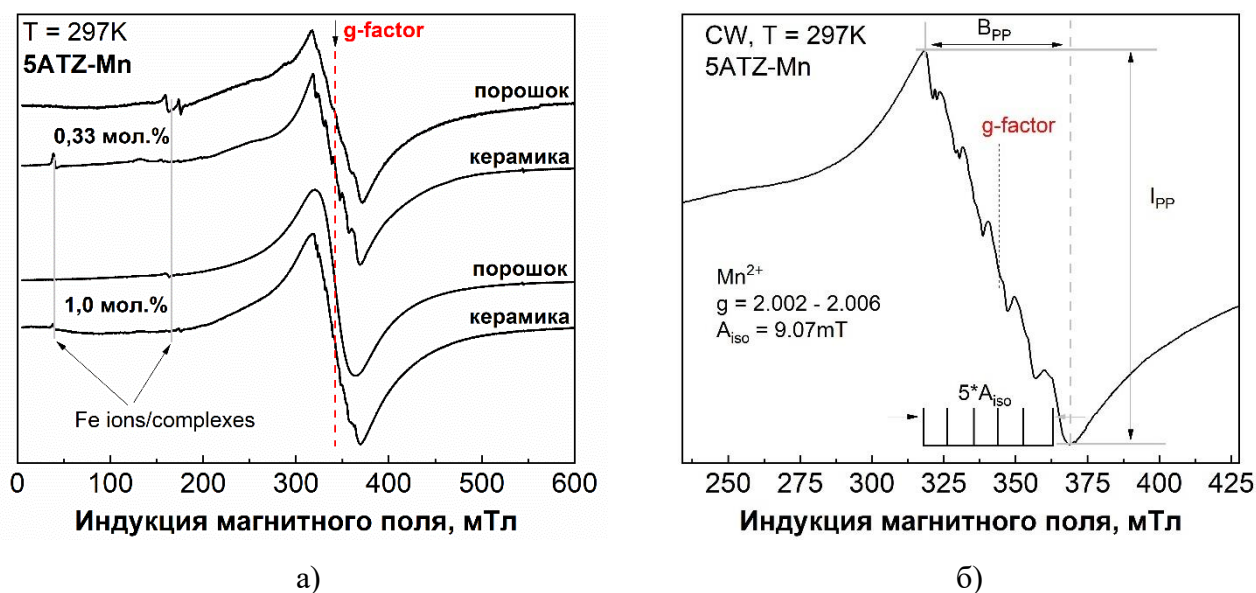


Рисунок 3.11 – ЭПР спектры материалов 5ATZ в зависимости от концентрации добавки

Спектр ЭПР центрального перехода, с наличием 6 линий сверхтонкого взаимодействия на расстоянии  $A_{iso} = 90,7$  Гс (рис. 3.11 б). На центральном переходе  $M_S = 1/2 \leftrightarrow -1/2$  присутствует сверхтонкая структура из 6 эквидистантных линий ( $2 \cdot I + 1$ ) с приблизительно одинаковой

амплитудой, которая обусловлена наличием у марганца ( $^{55}\text{Mn}$ , 100 % распространенность) собственного ядерного спина  $I = 5/2$ . Взаимодействие магнитного момента электронной оболочки иона с магнитным моментом ядра осуществляется посредством контактного Ферми взаимодействия из-за наличия ненулевой электронной плотности иона на участке ядра  $^{55}\text{Mn}$ . По определению, взаимодействие такого рода является изотропным. Величина энергии изотропного сверхтонкого взаимодействия  $A_{\text{iso}} = 90,6$  Гс (9,07 мТл), что соответствует данным из литературных источников [157,158]. По литературным данным ЭПР исследований для  $\text{MnO}$  величина энергии изотропного сверхтонкого взаимодействия составляет от 80 до 100 Гс, для  $\text{Mn}^{3+}$  и  $\text{Mn}^{4+}$  эти величины существенно отличаются.

Таким образом, по данным ЭПР, было подтверждено присутствие марганца в степени окисления +2 в порошке и керамике ATZ.

### 3.2.1.3 Исследование открытой пористости и плотности

В таблицах 3.5 и 3.6 представлены результаты измерения открытой пористости и плотности для материалов nATZ после термической обработки.

Измерения показали, что введение  $\text{MnO}$ , а также варьирование температуры обжига позволяет получать материалы с открытой пористостью менее 1,0 %. Материалы состава 5ATZ-1Mn и 5ATZ-3Mn имели открытую пористость менее 1,0 % уже после обжига при 1400 °С. Введение  $\text{MnO}$  и повышение температуры обжига приводили к увеличению значений плотности материалов. Содержание  $\text{MnO}$  в количестве 3,0 мол.% снижает плотность получаемых материалов по сравнению с 5ATZ-0,33Mn и 5ATZ-1Mn, что связано с формированием m-ZrO<sub>2</sub>, плотность которого меньше плотности t-ZrO<sub>2</sub>.

Таблица 3.5 – Результаты измерений открытой пористости (П) и плотности (ρ) для керамики на основе 5ATZ в зависимости от содержания  $\text{MnO}$  и температуры обжига ( $T_{\text{обж}}$ )

Содержание $\text{MnO}$ , мол.%	$T_{\text{обж}} = 1400$ °С		$T_{\text{обж}} = 1450$ °С	
	П, %	ρ, г/см <sup>3</sup>	П, %	ρ, г/см <sup>3</sup>
<b>0</b>	10,1±0,5	5,1±0,2	3,2±0,2	5,4±0,1
<b>0,33</b>	3,9±0,2	5,4±0,3	0,30±0,02	5,5±0,3
<b>1,0</b>	0,20±0,01	5,4±0,3	0,10±0,01	5,3±0,3
<b>3,0</b>	0,10±0,01	5,2±0,1	0,10±0,01	5,0±0,2

Открытая пористость снижалась с повышением температуры обжига – после 1450 °С составила 3,2±0,2, 7,8±0,4 и 9,0±0,5 % для составов 5ATZ, 10ATZ и 20ATZ, соответственно, после



1500 °С – менее 1,0 % для всех составов. Плотность данных материалов увеличивалась с повышением температуры обжига и достигала максимальных значений после 1500 °С.

Для составов 10ATZ, содержащих MnO, после обжига при 1400 °С открытая пористость составила менее 1,0 %. Введение MnO существенно влияло на плотность материалов, повышая ее до теоретических значений.

Таблица 3.6 – Результаты измерений открытой пористости (П) и плотности (ρ) для керамик на основе 10ATZ и 20ATZ в зависимости от содержания MnO и температуры обжига (Т<sub>обж</sub>)

Содержание MnO, мол. %	Т <sub>обж</sub> = 1400 °С		Т <sub>обж</sub> = 1450 °С		Т <sub>обж</sub> = 1500 °С	
	П, %	ρ, г/см <sup>3</sup>	П, %	ρ, г/см <sup>3</sup>	П, %	ρ, г/см <sup>3</sup>
<b>10ATZ</b>						
<b>0</b>	9,5±0,5	5,0±0,2	7,8±0,4	5,2±0,2	0,30±0,02	5,6±0,3
<b>0,33</b>	0,40±0,05	5,6±0,3	0,3±0,02	5,7±0,3	0,10±0,03	5,7±0,3
<b>1,0</b>	0,30±0,02	5,7±0,3	0,5±0,03	5,7±0,3	0,10±0,02	5,6±0,3
<b>3,0</b>	0,20±0,01	5,6±0,3	0,5±0,02	5,6±0,3	0,20±0,01	5,6±0,2
<b>20ATZ</b>						
<b>0</b>	-	-	9,0±0,5	4,9±0,1	0,20±0,01	5,2±0,3
<b>0,33</b>	-	-	5,3±0,3	5,1±0,5	0,40±0,05	5,4±0,3
<b>1,0</b>	-	-	1,9±0,1	5,3±0,3	0,20±0,01	5,4±0,1
<b>3,0</b>	-	-	0,10±0,01	5,3±0,2	0,10±0,01	5,4±0,3

Материалы составов 20ATZ-Mn после обжига при 1450 °С характеризовались более высокими значениями открытой пористости по сравнению с материалами 5ATZ-Mn и 10ATZ-Mn. При этом, введение MnO в количестве 3,0 мол.% (состав 20ATZ-3Mn) способствовало снижению открытой пористости ~ 0,1 % и увеличению плотности материалов. Повышение температуры обжига до 1500 °С приводило к снижению величины открытой пористости менее 0,5 % для всех составов.

### 3.2.1.4 Исследование микроструктуры

Исследования микроструктуры полированной поверхности материалов показали, что введение MnO более 1,0 мол.% и повышение температуры обжига способствуют существенному росту зерен (рис. 3.12). Такая тенденция характерна для всех составов в ряду nATZ-Mn.

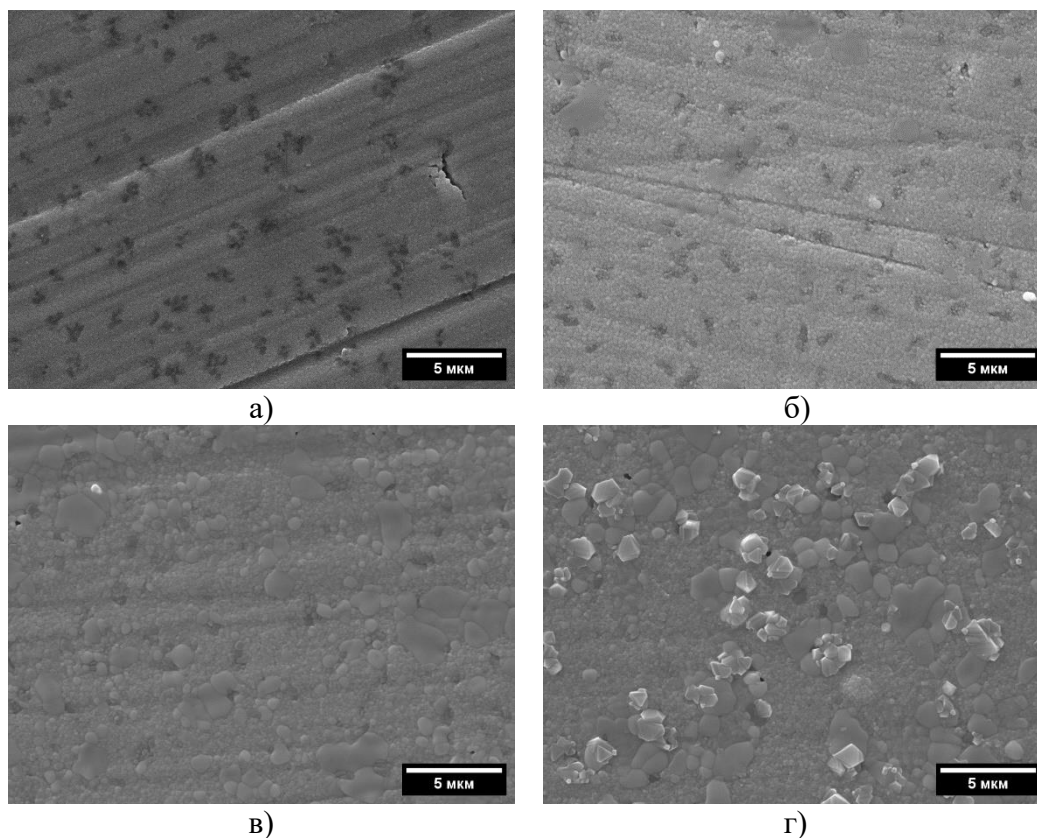


Рисунок 3.12 – РЭМ изображения керамики 5ATZ, содержащей 0 (а), 0,33 (б), 1,0 (в) и 3,0 (г) мол.% MnO, после обжига при 1400 °С

Согласно данным РЭМ, материалы 5ATZ после обжига при 1400 °С характеризовались равномерной микроструктурой  $ZrO_2$  с зернами округлой формы и размером в диапазоне 100-200 нм. Зерна  $Al_2O_3$  равномерно распределены в матрице в виде сгруппированных мелких зерен, размер которых был менее 200 нм. Морфология зерен округлая. Также видно, что в материалах наблюдается наличие пор размером 1,0-2,5 мкм. Введение оксида марганца в количестве 0,33 мол.% приводило к незначительному росту зерен (рис. 3.12 б). Так, микроструктура состава 5ATZ-0,33Mn плотная и образована преимущественно мелкими (50-200 нм) и в малом количестве крупными (0,5-1,0 мкм и отдельными до 2,0 мкм) зернами  $ZrO_2$ . Изменение размеров зерен  $Al_2O_3$  не наблюдалось. С увеличением концентрации добавки в материале, количество крупных зерен возрастало. Видно, что для состава 5ATZ-3Mn их размер достигает 2,0-4,0 мкм.

Анализ микроструктуры образцов 5ATZ после обжига при 1450 °С показал схожую тенденцию роста зерен с увеличением концентрации MnO в материалах (рис. 3.13).



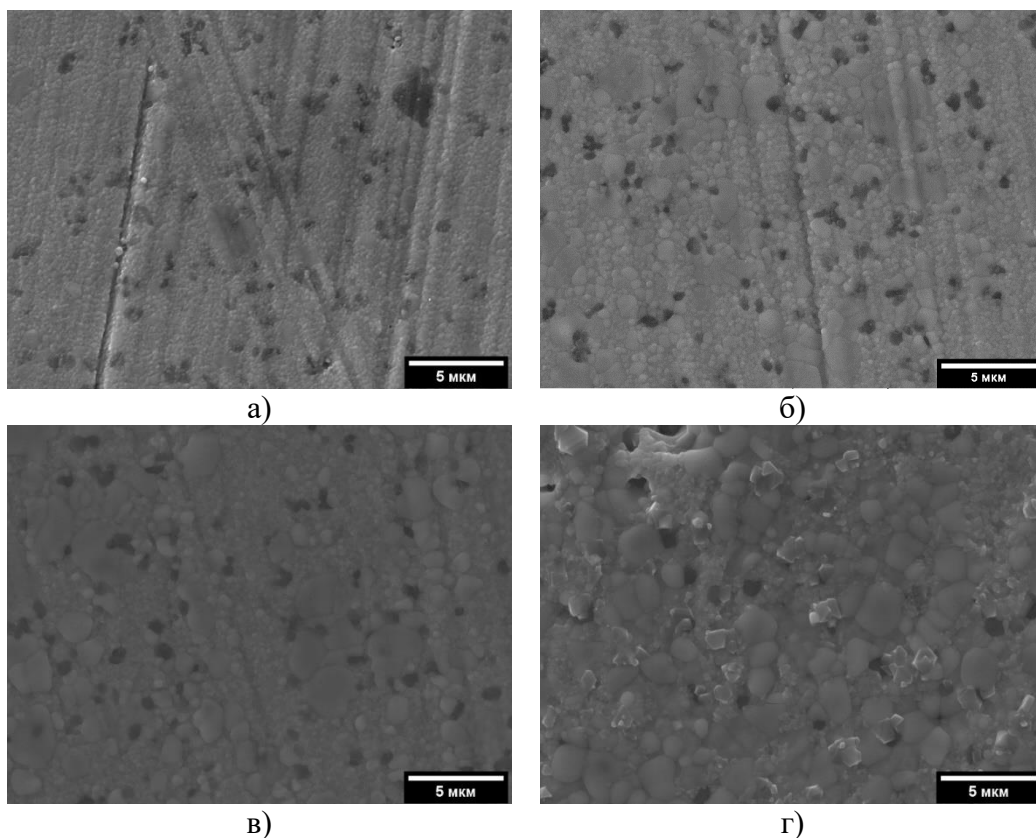


Рисунок 3.13 – РЭМ изображения керамики 5ATZ, содержащей 0 (а), 0,33 (б), 1,0 (в) и 3,0 (г) мол.% MnO, после обжига при 1450 °С

В материалах 10ATZ, аналогично материалам 5ATZ-Mn, введение MnO приводит к росту зерен по мере увеличения концентрации добавки. Микроструктура образцов состава 10ATZ неравномерная пористая и сложена преимущественно зернами округлой формы  $ZrO_2$ : мелкими размером 0,1-0,3 мкм, а также более крупными 1,0-2,0 мкм (рис. 3.14 а). Оксид алюминия распределен равномерно в материале в виде вытянутых агломератов размером до 0,5 мкм. Микроструктура 10ATZ-0,33Mn плотная, но также неоднородна, имеются как мелкие зерна до 200 нм, средние до 500 нм, так и крупные до 2,5 мкм. Повышение концентрации MnO более 1,0 мол.% приводит к рекристаллизации, аналогично материалам 5ATZ-Mn.

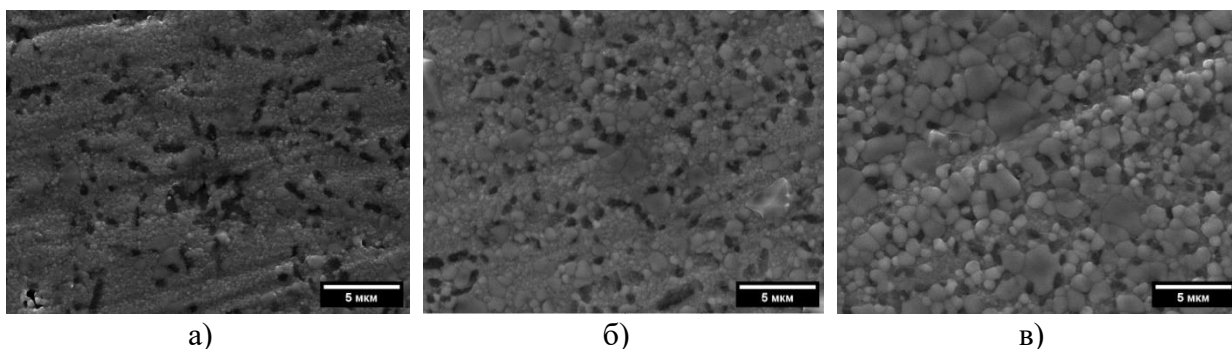
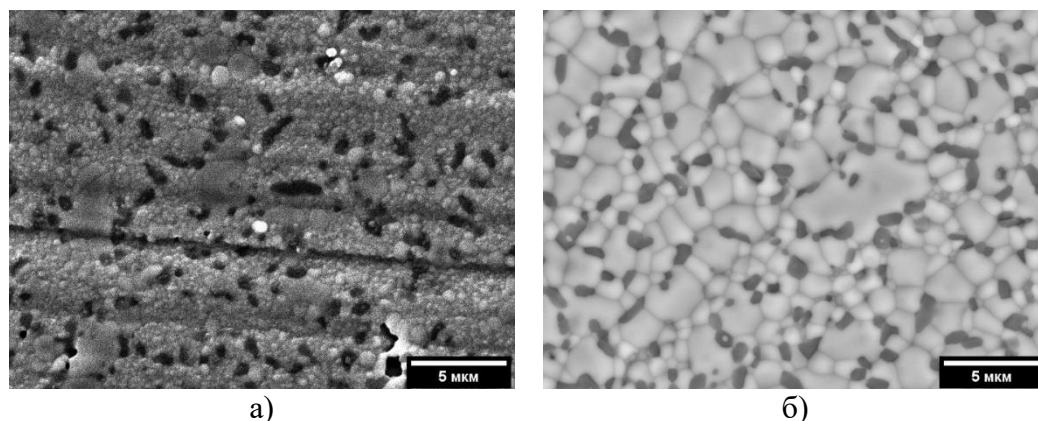


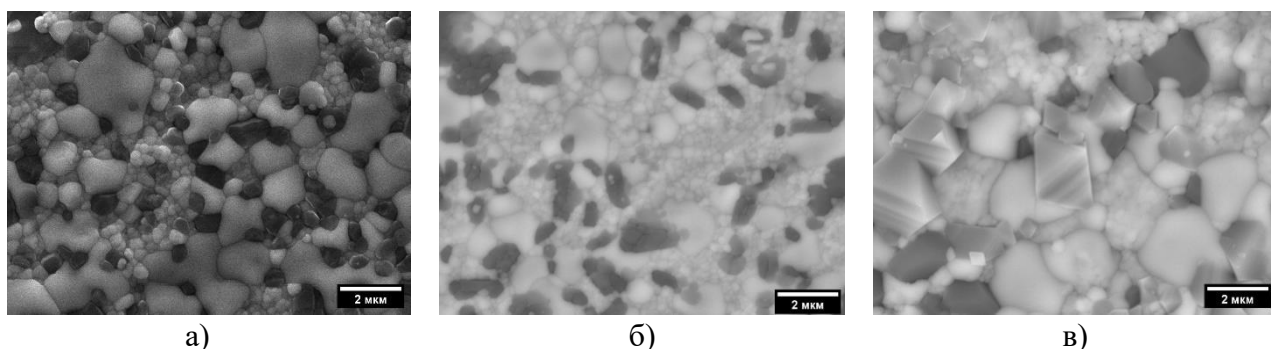
Рисунок 3.14 – РЭМ изображения керамики 10ATZ, содержащей 0 (а), 0,33 (б) и 1,0 (в) мол.% MnO, после обжига при 1450 °С

Повышение температуры обжига до 1500 °С приводило к более заметному росту зерен как для 10ATZ, так и для материалов, содержащих MnO (рис. 3.15). Для состава 10ATZ-3Mn наблюдалась рекристаллизация: крупные зерна  $ZrO_2$  (5,0-7,0 мкм) занимают до 70 % поверхности.



а)  
б)  
Рисунок 3.15 – РЭМ изображения керамики 10ATZ, содержащей 0 (а), 0,33 (б) мол.% MnO, после обжига при 1500 °С

Микроструктура керамических материалов 20ATZ сформирована из зерен большего размера по сравнению с материалами 5ATZ и 10ATZ. После обжига при 1500 °С она плотная, представлена мелкими (200-400 нм), крупными (1,0-2,0 мкм) зернами  $ZrO_2$  и отдельными зернами  $Al_2O_3$  от 0,4 до 1,0 мкм (рис. 3.16 а). Микроструктура 20ATZ-0,33Mn также состоит из мелких зерен  $ZrO_2$  до 0,2 мкм, крупных зерен до 1,5 мкм и агрегатов зерен  $Al_2O_3$  размером до 2,0 мкм. Необходимо отметить, что микроструктура данного материала характеризовалась меньшим количеством крупных зерен по сравнению с материалами без добавок, что вероятно можно связать с задержкой роста зерен из-за наличия добавки MnO. С другой стороны, микроструктура материалов, содержащих 3,0 мол.% MnO, характеризовалась преимущественно наличием крупных зерен как  $ZrO_2$  так и  $Al_2O_3$ , размер которых достигает 3,0 мкм и 2,0 мкм соответственно.



а)  
б)  
в)  
Рисунок 3.16 – РЭМ изображения керамики 20ATZ, содержащей 0 (а), 0,33 (б), 3,0 мол.% MnO (в), после обжига при 1500 °С

Таким образом, увеличение концентрации MnO от 1,0 мол.% и повышение температуры обжига материалов 5ATZ, 10ATZ и 20ATZ способствуют росту зерен, размер которых может достигать до 7,0 мкм.

### 3.2.1.5 Исследование механических свойств

В таблицах 3.7, 3.8 представлены результаты исследований прочности при трехточечном изгибе и микротвердости.

Таблица 3.7 – Зависимость прочности при изгибе ( $\sigma$ ) и микротвердости (HV) для керамики на основе 5ATZ от содержания MnO и температуры обжига ( $T_{\text{обж}}$ )

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

Установлено, что введение MnO приводит к росту механических свойств по сравнению с материалами без добавок. Для материалов состава 5ATZ максимальное значение прочности – 762±20 МПа было достигнуто после обжига при 1400 °C на составе 5ATZ-1Mn, что в 2,5 раза выше по сравнению с материалами без добавок. Кроме того, открытая пористость данного материала составила менее 1,0 %, плотность 5,4±0,3 г/см<sup>3</sup>. Увеличение концентрации добавки приводило к существенному падению прочности, что может быть связано с ростом количества m-ZrO<sub>2</sub> (рис.3.6 б). Микротвердость материалов, содержащих MnO, превышала значение микротвердости материалов без добавки в 1,3 раза. Повышение температуры обжига до 1450 °C также приводит к росту прочности керамических материалов – изменение значений в пределах 33 %.

Прочность 10ATZ материалов после обжига при 1450 °C, составила 530±27 МПа, при 1500 °C – 470±24 МПа. Обжигом при 1450 °C, получена плотноспеченная мелкокристаллическая керамика 10ATZ, содержащая MnO, с открытой пористостью менее 1,0 % и прочностью при изгибе более 700 МПа. Так, наибольшими значениями прочности (более 850 МПа) характеризовались материалы составов 10ATZ-0,33Mn и 10ATZ-1Mn после обжига при 1450 °C. Следует отметить, что введение 3,0 мол.% MnO приводит увеличению доли моноклинной фазы ZrO<sub>2</sub>, что приводит к резкому падению прочности до 379±45 МПа (после обжига при 1450 °C).

При повышении температуры обжига до 1500 °С значение прочности для данного состава не меняется. При этом, микротвердость данного материала достигала наибольших значений – 12,7±0,6 и 13,9±0,7 ГПа после обжига при 1450 и 1500 °С соответственно (табл. 3.8).

Таблица 3.8 – Зависимость прочности при изгибе ( $\sigma$ ) и микротвердости (HV) для керамик на основе 10ATZ и 20ATZ от содержания MnO и температуры обжига ( $T_{обж}$ )

Содержание MnO, мол. %	$T_{обж} = 1450\text{ }^{\circ}\text{C}$		$T_{обж} = 1500\text{ }^{\circ}\text{C}$	
	$\sigma$ , МПа	HV, ГПа	$\sigma$ , МПа	HV, ГПа
<b>10ATZ</b>				
<b>0</b>	530±27	8,3±0,4	470±24	10,6±0,5
<b>0,33</b>	<b>854±34</b>	11,1±0,5	<b>831±15</b>	12,3±0,6
<b>1,0</b>	<b>850±35</b>	11,4±0,6	468±25	11,8±0,6
<b>3,0</b>	379±45	12,7±0,6	341±33	13,9±0,7
<b>20ATZ</b>				
<b>0</b>	318±43	4,0±0,3	637±27	9,9±0,5
<b>0,33</b>	544±27	8,2±0,4	<b>771±30</b>	11,6±0,5
<b>1,0</b>	601±30	8,8±0,5	-	-
<b>3,0</b>	603±17	10,3±0,5	628±31	<b>13,8±0,5</b>

Материалы состава 20ATZ, полученные обжигом при 1450 °С, характеризовались меньшими значениями прочности, по сравнению с сериями материалов 5ATZ и 10ATZ. Это связано с недостижением плотнопеченного состояния при 1450 °С. Введение MnO приводило к увеличению прочности практически в 2 раза. Повышение температуры обжига до 1500 °С позволило достичь значений плотности близкой к теоретической, открытой пористости менее 1,0 % для всех составов. Величина средней прочности 771±38 МПа для состава 20ATZ-0,33Mn. Микротвердость 20ATZ материалов достигает максимальных значений. Наблюдается повышение с 4,0±0,3 ГПа (для состава 20ATZ) до 10,3±0,5 ГПа (для состава 20ATZ-3Mn). Наибольшим значением микротвердости обладал образец состава 20ATZ-3Mn после обжига при 1500 °С – 13,8±0,5 ГПа.

### 3.2.1.6 Трехмерная печать

Полученные композиционные материалы были использованы для формования изделий с применением аддитивного производства методом ЦСП. Данный метод основан на послойном

отверждении полимеризующейся суспензии под воздействием ультрафиолетового излучения. Поэтому в процессе печати поглощение и отражение влияют на полимеризационную активность и как следствие на точность воспроизведения геометрических характеристик изделия после печати. В этой связи были измерены спектры диффузионного отражения  $R(\lambda)$  и рассчитана функция Кубелки-Мунка, по уравнению  $F(R) = (1-R)^2/2R$ .

На рисунке 3.17 представлены кривые зависимости функций Кубелки-Мунка в зависимости от содержания добавки. Регистрация оптических спектров поглощения проводилась в интервале длин волн 380-730 нм с шагом 10 нм.

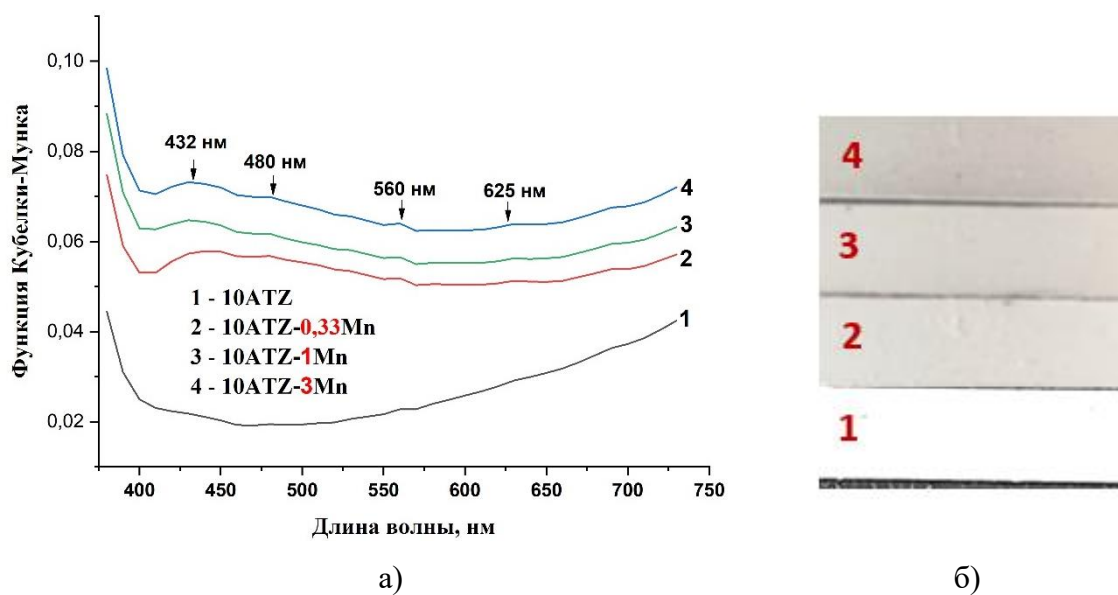


Рисунок 3.17 – Функции Кубелки-Мунка для 10ATZ-Mn (а) и заготовки после формования (б)

Видно, что для порошков состава 10ATZ без добавки белого цвета полос, поглощения не наблюдается (кривая 1). Цвет порошков составов с марганец-содержащей добавкой розово-серый и изменялся с увеличением концентрации добавки до более интенсивного (рис. 3.17 б). 10ATZ-Mn имели полосы поглощения при 432, 480, 560 и 625 нм. Также, выявлено, что интенсивность поглощения возрастает по мере роста концентрации добавки в порошках.

Определение начала осаждения частиц порошка в фотополимерной смоле изучали в режиме свободного оседания по изменению положения границы раздела между неосветлённым и осветлённым слоями. Для печати трехмерных объектов важно, чтобы суспензия была стабильна в течение процесса печати, т.е. суспензия не допускала осаждение частиц порошка. На рисунке 3.18 представлен модельный эксперимент устойчивости суспензий различных составов.

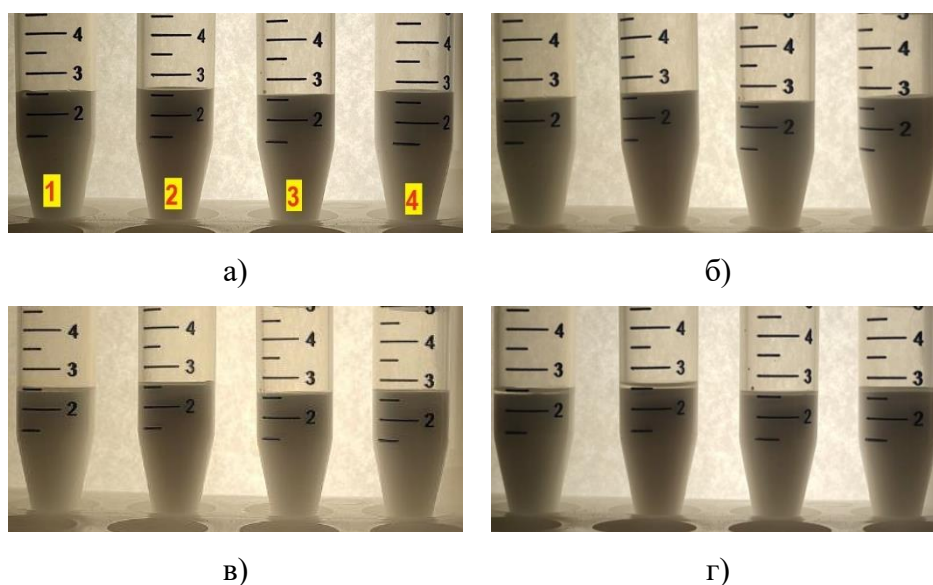


Рисунок 3.18 – Модельный эксперимент визуального наблюдения устойчивости суспензий на 0 (а), 1 (б), 3 (в) и 8 (г) сутки, где 1 – 10ATZ, 2 – 10ATZ-0,33Mn, 3 – 10ATZ-1Mn, 4 – 10ATZ-3Mn

Суспензии получали смешением порошка с фотополимерной смолой, помещали в градуированные пробирки и выдерживали до появления границы раздела суспензия-фотополимер. Было выявлено, что в течение 2-х суток эксперимента все суспензии являются устойчивыми. На третьи сутки эксперимента наблюдалось отслоение фотополимера от неосветленной суспензии на составах 10ATZ и 10ATZ-0,33Mn (рис. 3.18 в). На восьмые сутки появляется граница раздела между осветленными и неосветленными слоями и на других составах (рис. 3.18 г).

С целью изучения воздействия добавок на процессы полимеризации при трехмерной печати методом ЦСП суспензии, полученные смешением порошка с фотополимером, подвергали воздействию УФ с длиной волны 405 нм в течение различного времени. Мощность излучения была 280000 лк и оставалась постоянной. После воздействия измеряли толщину отвержденного слоя на оптическом микроскопе. Результаты измерений представлены на рисунке 3.19.

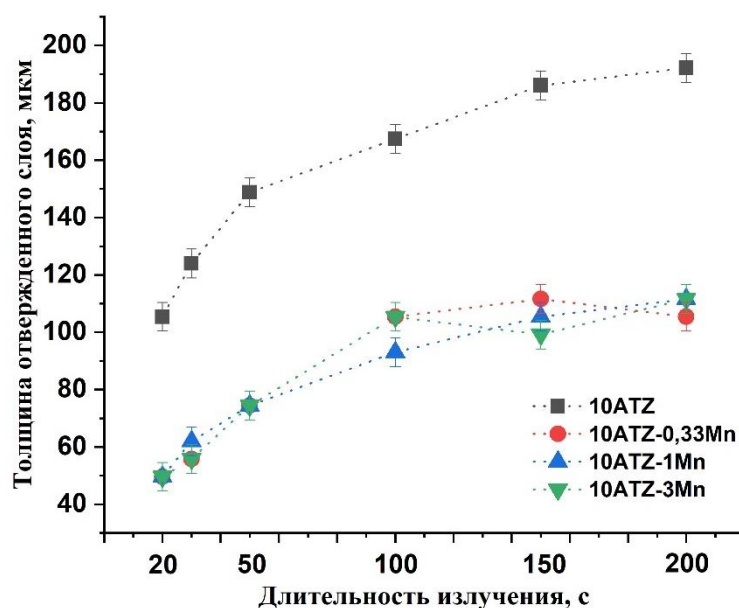


Рисунок 3.19 – Зависимость толщины отвержденного слоя от длительности воздействия УФ-излучения и состава суспензии

Полученные данные показали, что суспензия с наполнителем 10ATZ (без добавки) имеет значительную фотоактивность по сравнению с материалами, содержащими добавку (рис. 3.19). Полимеризация начиналась уже после 20 с воздействия излучения. Наличие добавки в порошках в минимальном количестве способствовало снижению толщины формирующегося отвержденного слоя практически в 2 раза (рис. 3.19), что является важным фактором при получении изделий методом ЦСП [159–161]. Это может существенно увеличить точность передачи геометрических характеристик изделий за счет снижения «паразитной засветки». Также важным при выборе режима печати (времени экспозиции) является то, что толщина отвержденного слоя после фотополимеризации суспензии должна превышать толщину слоя, заданная в программе, для обеспечения прочной адгезии слоев [98,162].

Исходя из результатов проведенных исследований керамических материалов, полученных методом одноосного прессования, а также свойств суспензий, для аддитивного производства изделий заданной формы были выбраны порошки составов 10ATZ как контроль и 10ATZ-0,33Mn который характеризовался высокими механическими свойствами после обжига и при 1450 и 1500 °С (табл. 3.8).

Для оценки качества трехмерной печати и пространственного разрешения использовали компьютерную модель шестеренки высотой 1 мм с различным размерами отверстий. Приготовление суспензии осуществляли путем смешения порошка и фотополимерной смолы до получения однородной массы. Доля порошка в суспензии составила 50,0 масс.% для всех составов. Режимы печати для обоих составов были одинаковые. На рисунке 3.20 представлены фотографии шестеренок после трехмерной печати составов 10ATZ (нижний ряд) и



10ATZ-0,33Mn (верхний ряд). Шестеренки состава 10ATZ-0,33Mn имели ровные четкие контуры в отличие от 10ATZ. Также были получены сквозные отверстия 2,0 и 1,5 мм в ряду 10ATZ-0,33Mn, при этом диаметр был близок к заданному. Отверстия 1,25 и 1,0 мм не были сформированы, однако на поверхности шестеренок отмечались следы отверстий.

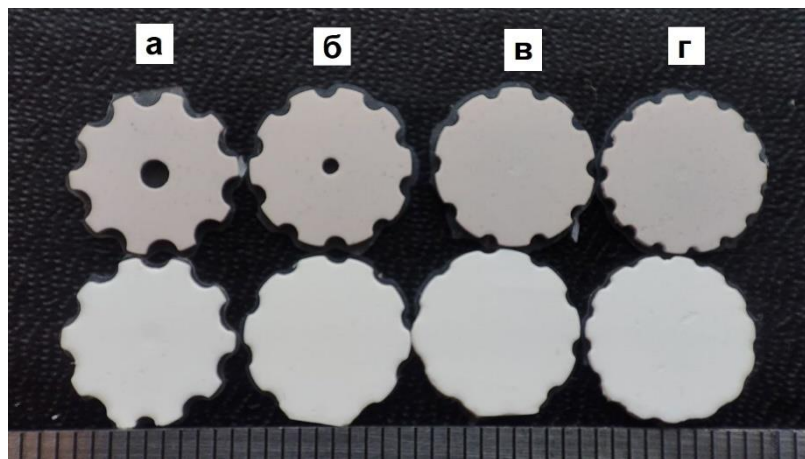
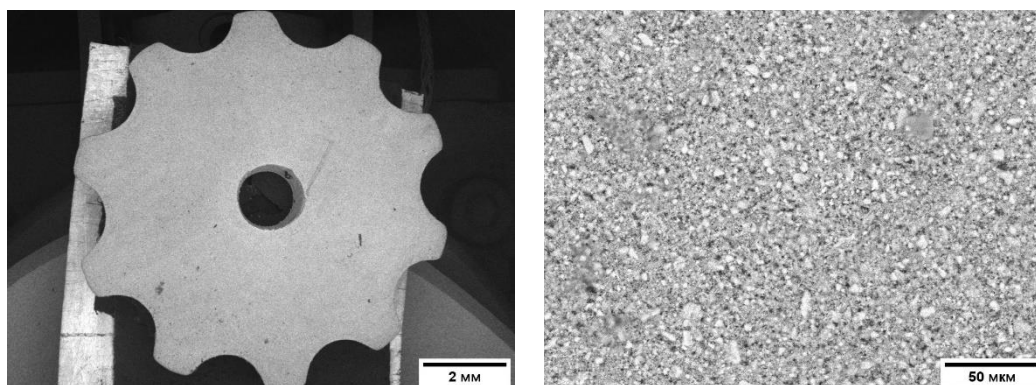


Рисунок 3.20 – Цифровые фотографии шестеренок, полученных в условиях трехмерной печати методом ЦСП, с различными диаметрами: 2,0 (а), 1,5 (б) 1,25 (в) и 1,0 (г) мм

Исходя из результатов исследований толщины отверждения от длительности излучения экспериментально были определены параметры печати на 3D-принтере Photon Mono: мощность излучения 280000 лк, время экспозиции 60 с, толщина слоя 35-50 мкм в зависимости от 3D модели. Для изготовления изделий доля порошка в суспензии составила 59,0 масс.% для всех составов – это максимальное количество твердой фазы (вязкость (~ 1200 мПа·с), при которой возможно изготовление изделий на 3D-принтере Photon Mono [151]. Высокое содержание порошка в суспензии необходимо для достижения высокой плотности конечного изделия.

На рисунке 3.21 представлены РЭМ-изображения изделия, полученного методом ЦСП. Изделия характеризовались отсутствием поверхностных и внутренних дефектов. По данным РЭМ, частицы порошка распределены равномерно по всему объему сырца.



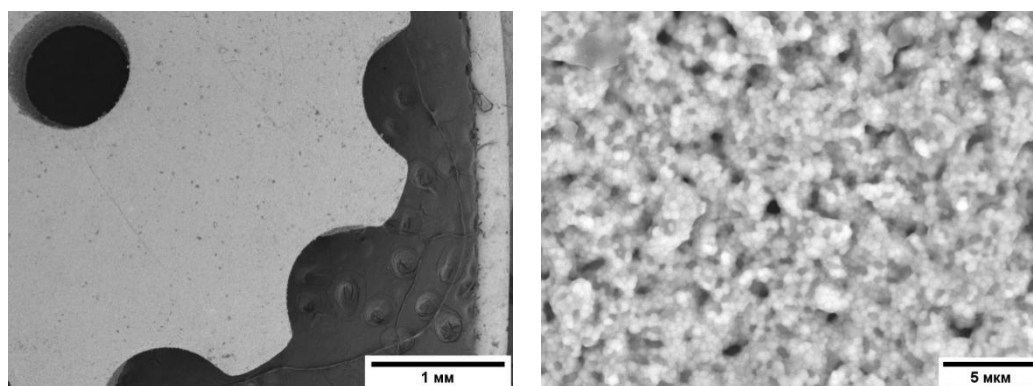


а)

б)

Рисунок 3.21 – РЭМ-изображения сырца состава 10ATZ, полученного с помощью трехмерной печати, при различных увеличениях

Согласно данным РЭМ, изделия после обжига характеризовались равномерной микроструктурой и наличием пор, образовавшихся в результате удаления органических компонентов фотополимера (рис. 3.22). Размеры пор находились в диапазоне от 200-300 нм. Микротвердость таких изделий составила  $8,5 \pm 0,4$  ГПа, трещиностойкость  $6,4 \pm 0,3$  МПа·м<sup>1/2</sup>.



а)

б)

Рисунок 3.22 – РЭМ-изображения изделия состава 10ATZ, полученного с помощью трехмерной печати и термической обработки, (а) и его микроструктура (б)

По данным РФА изделия 10ATZ характеризовались наличием фаз  $t\text{-ZrO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и незначительной доли  $m\text{-ZrO}_2$  (до 5 %) (рис.3.23). 10ATZ-0,33Mn имели аналогичный 10ATZ фазовый состав, доля  $m\text{-ZrO}_2$  достигала 25 %.

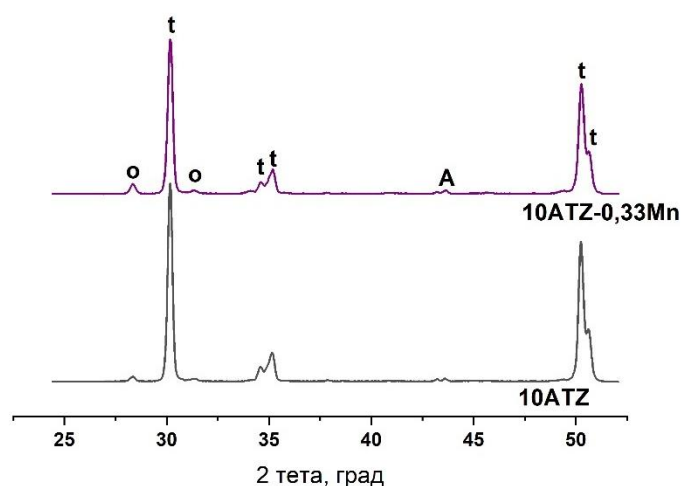
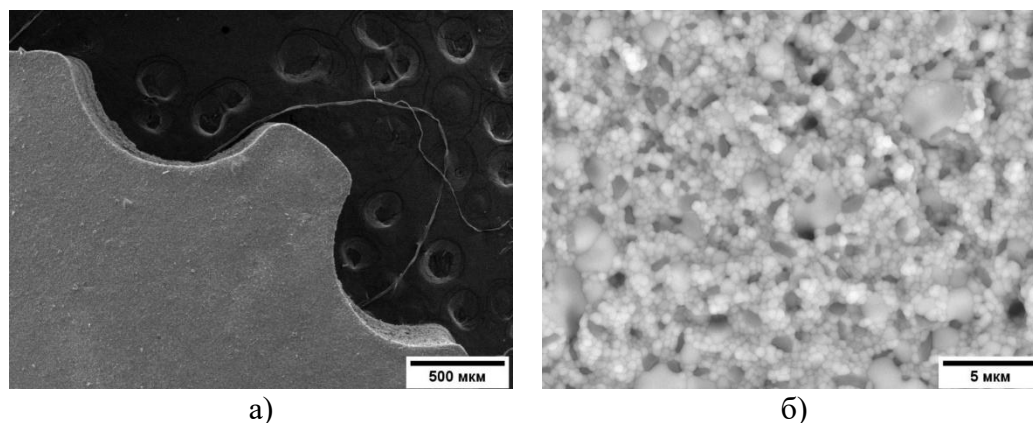


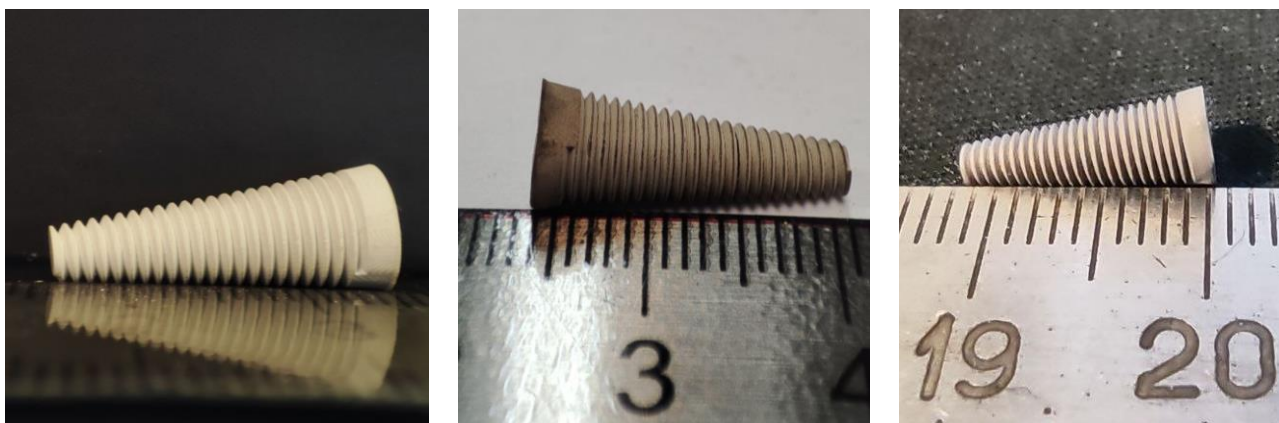
Рисунок 3.23 – Дифрактограммы 10ATZ и 10ATZ-0,33Mn, полученных в условиях трехмерной печати и после термической обработки, где t – t-ZrO<sub>2</sub>, O – m-ZrO<sub>2</sub>, A – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Сырцы состава 10ATZ-0,33Mn также характеризовались отсутствием дефектов на поверхности изделий (рис.3.24). Микроструктура после обжига более плотная по сравнению с контролем. Микроструктура характеризовалась наличием округлых пор размером до 300 нм и отсутствием трещин. Микротвердость изделий составила  $11,7 \pm 0,6$  ГПа, что близко к величинам, характерным для этой керамики, полученной по традиционной технологии. Трещиностойкость составила  $6,9 \pm 0,3$  МПа·м<sup>1/2</sup>.



а) б)  
Рисунок 3.24 – РЭМ-изображения изделия состава 10ATZ-0,33Mn, полученного с помощью трехмерной печати, после обжига

Также методом ЦСП были изготовлены различные керамические изделия (рис. 3.25-3.27). На рисунке 3.25 представлены фотографии зубного имплантата (винт) после трехмерной печати, удаления фотополимера и обжига. Изделие после удаления фотополимерной смолы (режим термической обработки см. пункт 2.2.2.3) не дает значительной усадки. Максимальная усадка достигается после обжига при 1500 °С и составляет ~ 31 % от исходного изделия.



а)

б)

в)

Рисунок 3.25 – Цифровые фотографии зубного имплантата после трехмерной печати (а), удаления фотополимера (б) и термической обработки при 1500 °С (в). Цена деления 1 мм

На рисунке 3.26 представлена компьютерная 3D-модель и цифровая фотография сырца фрагмента макропористой структуры костной ткани. Геометрия изделий после печати соответствовала компьютерной модели.



а)

б)

в)

Рисунок 3.26 – Компьютерная 3D-модель (а); цифровые фотографии сырца (б, в) фрагмента костной ткани с ценой деления 1 мм

После обжига при 1500 °С изделие характеризуется усадкой ~ 40 % (рис. 3.27). Поверхность изделия гладкая, без трещин и деформаций по всей поверхности.

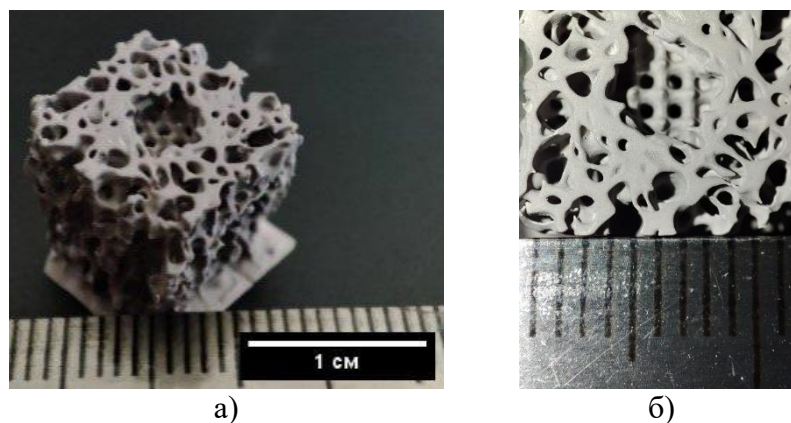


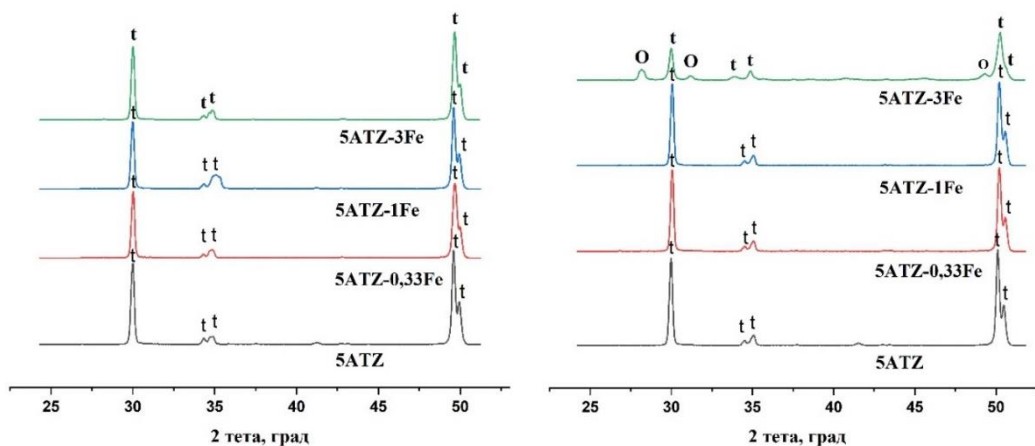
Рисунок 3.27 – Цифровые фотографии фрагмента костной ткани с макропористой структурой после термической обработки

Таким образом, были получены керамические ATZ-материалы, содержащие оксид марганца. Было установлено, что MnO приводит увеличению плотности, снижению открытой пористости, повышению механических свойств. Введение добавки способствует снижению толщины слоя, формирующего после фотополимеризации суспензий, на основе ATZ-материалов, что позволило увеличить точность передачи геометрических характеристик при трехмерной печати за счет способности поглощать длину волны излучения светодиодов. Изделия, содержащие MnO, после трехмерной печати методом ЦСП с последующим обжигом показали наилучшие результаты микротвердости и трещиностойкости по сравнению с материалами без добавки. Данные результаты сопоставимы с результатами образцов, полученных по традиционной технологии.

### 3.2.2 Влияние железо-содержащих добавок

#### 3.2.2.1 Исследование фазового состава

РФА керамических материалов 5ATZ после обжига при 1400 °С показал наличие основной фазы t-ZrO<sub>2</sub> во всех составах (рис. 3.28). Повышение температуры обжига до 1450 °С не приводило к изменению фазового состава для материалов, содержащих 0; 0,33 и 1,0 мол.% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Для материалов, содержащих Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в количестве 3,0 мол.%, наблюдалось образование m-ZrO<sub>2</sub> до 30 масс.%.

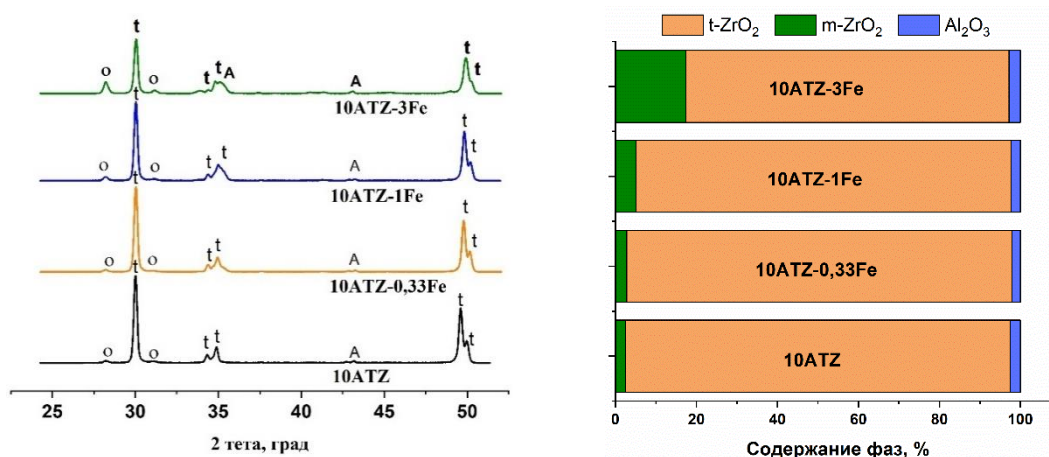


a)

б)

Рисунок 3.28 – Диффрактограммы образцов 5ATZ, полученных при различных температурах обжига: 1400 °C (а); 1450 °C (б), где t – t-ZrO<sub>2</sub>, O – m-ZrO<sub>2</sub>

Материалы состава 10ATZ без добавки и с 0,33 мол.% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> после обжига при 1450 °C характеризовались наличием фаз t-ZrO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и незначительной доли m-ZrO<sub>2</sub> (рис. 3.29). Дальнейшее повышение концентрации Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> приводило к увеличению доли моноклинной фазы ZrO<sub>2</sub> – до 17,2 масс.% (10ATZ-3Fe), похожую тенденцию отметили авторы работы [104].



a)

б)



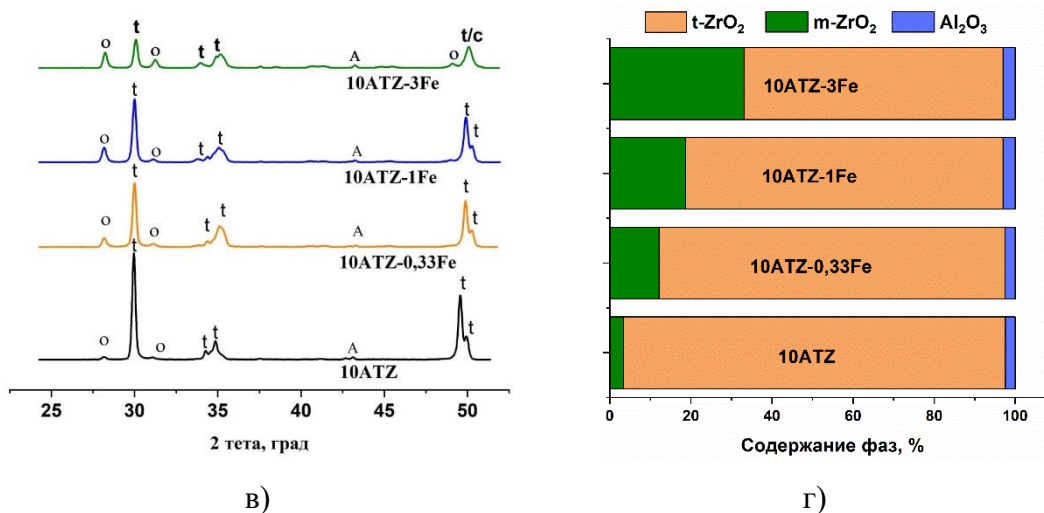


Рисунок 3.29 – Дифрактограммы (а, б) и содержание фаз (в, г) зависимости от состава керамики 10ATZ-Fe, полученных при различных температурах обжига: 1450 °C (а); 1500 °C (б), где t – t-ZrO<sub>2</sub>, O – m-ZrO<sub>2</sub>, A – α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Параметры кристаллической решетки t-ZrO<sub>2</sub>, определённые из экспериментальных дифрактограмм, полученных на образцах после обжига при 1450 °C представлены в таблице 3.9. Полученные данные показали, что при введении Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> происходит изменение параметров *a* и *c* по сравнению с чистыми материалами (табл. 3.9). Ионный радиус Fe<sup>3+</sup> характеризуется меньшим размером (0,64-0,68 Å) [163], по сравнению с Zr<sup>4+</sup> (ионный радиус 0,84 Å). Введение Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> приводило к сжатию решетки t-ZrO<sub>2</sub>. Такие же искажения наблюдали авторы работы [48]

Таблица 3.9 – Параметры (*a*, *c*) и объем (*V*) элементарной ячейки t-ZrO<sub>2</sub> керамики 10ATZ-Fe после обжига при 1450 °C

Образец	<i>a</i> ±0,005, Å	<i>c</i> ±0,005, Å	<i>V</i> ±5 %, Å <sup>3</sup>
10ATZ	3,656	5,224	69,83
10ATZ-0,33Fe	3,646	5,218	69,36
10ATZ-1Fe	3,640	5,213	69,07
10ATZ-3Fe	3,654	5,212	69,59

Повышение температуры обжига до 1500 °C способствовало формированию m-ZrO<sub>2</sub>. При этом, введение 3 мол.% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> приводит к исчезновению расщепления пиков при 2θ 49,46 и 50,06° с формированием единственного пика при 50,22°. Что свидетельствует о формировании кубической модификации ZrO<sub>2</sub>.

Для материалов 20ATZ характерно наличие фаз t-ZrO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и до 3 масс.% m-ZrO<sub>2</sub> после обжига при 1450 °C (рис. 3.30 а, б). Введение 0,33 и 1,0 мол.% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> приводило к

незначительному увеличению доли  $m\text{-ZrO}_2$ , при введении 3,0 мол.%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  доля моноклинной фазы достигала 30,0 масс.%.

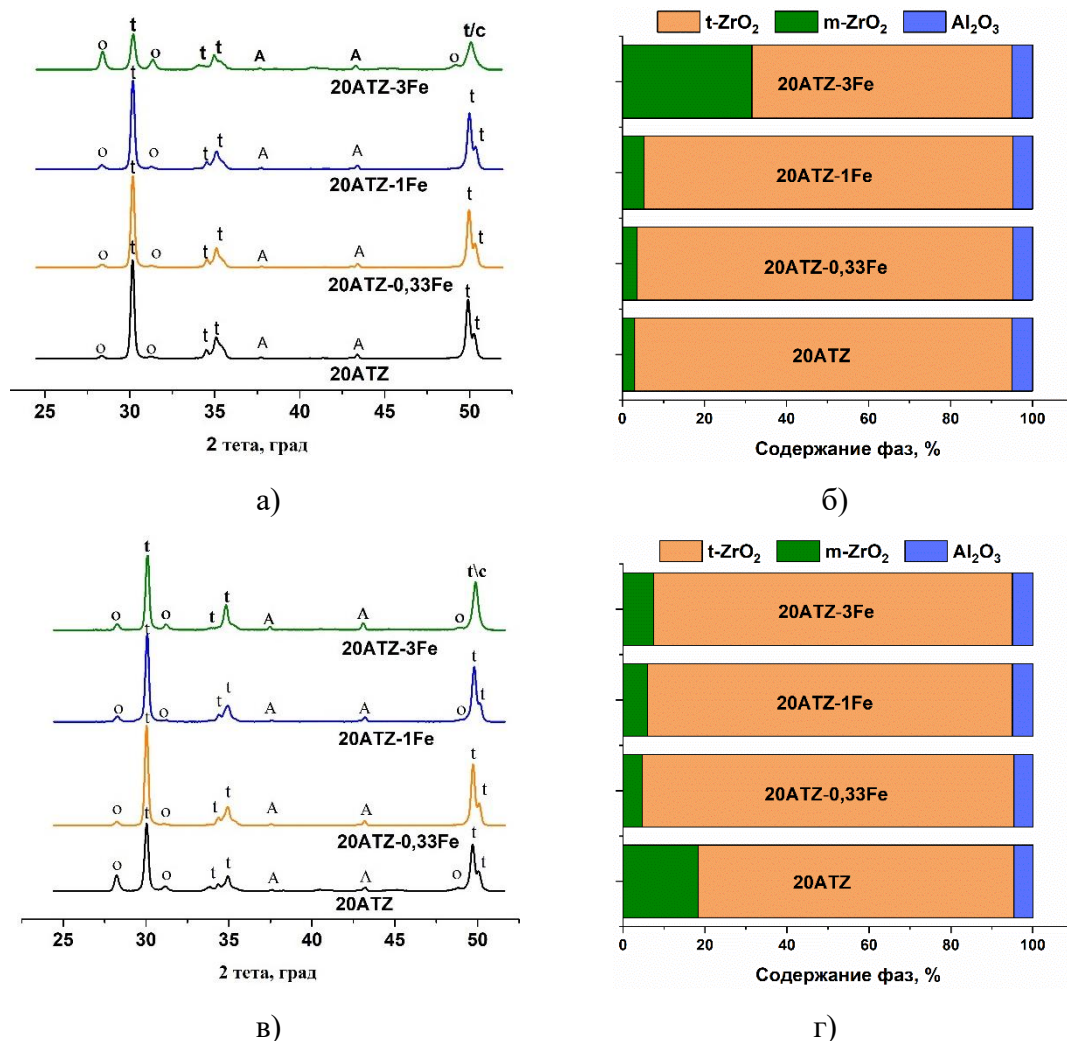


Рисунок 3.30 – Диффрактограммы (а, в) и содержание фаз (б, г) в зависимости от состава керамики 20ATZ-Fe, полученных при различных температурах обжига: 1450 (а); 1500 °С (в), где  $t$  –  $t\text{-ZrO}_2$ ,  $o$  –  $m\text{-ZrO}_2$ ,  $A$  –  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

В результате обжига при 1500 °С в материалах 20ATZ были зарегистрированы фазы  $t\text{-ZrO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $m\text{-ZrO}_2$ , доля которой достигала 18 масс.% (3.30 в, г). При этом введение  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  способствовало снижению количества  $m\text{-ZrO}_2$  по сравнению с 20ATZ.

### 3.2.2.2 Дилатометрические испытания

Дилатометрические испытания проводились в среде аргона при линейном нагреве от комнатной температуры до 1500 °С. Согласно полученным данным, введение  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  даже в минимальном количестве в ATZ-материалы способствует значительному ускорению линейной

усадки ( $\Delta L/L_0$ ) по сравнению с чистыми материалами (рис. 3.31).

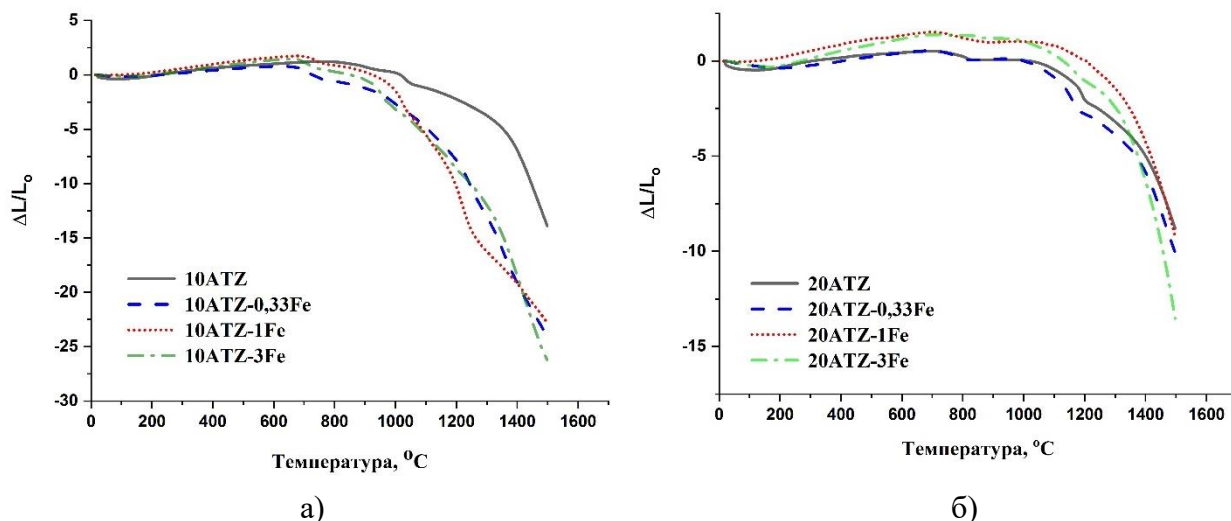


Рисунок 3.31 – Температурная зависимость линейной усадки материалов от содержания  $Fe_2O_3$ , где 10ATZ (а); 20ATZ (б)

Для материалов 10ATZ выраженный эффект наблюдался у состава 10ATZ-0,33Fe. Усадка для 10ATZ составила 13,8 % и возростала до 24,1 % при введении 0,33 мол.%  $Fe_2O_3$ . Было установлено, что первый этап спекания при температуре 900-950 °C связан с припеканием частиц в точках соприкосновения. Начало интенсификации процесса спекания, обусловленное уплотнением и удалением открытых пор материала при термообработке, происходило при температуре 1010 °C. Увеличение содержания добавки в материалах 10ATZ приводило росту величины линейной усадки до 26,2 %. Такие материалы показывали высокое уплотнение в диапазоне температур 1320-1350 °C.

Введение  $Fe_2O_3$  в материалы 20ATZ также способствовало росту усадки по сравнению с материалами без добавки, однако начало первой стадии проявляется при более высоких температурах – 1050-1200 °C (рис. 3.29 б). Материалы, содержащие 3,0 мол.%  $Fe_2O_3$ , характеризовались величиной усадки 13,3 %.

### 3.2.2.3 ЭПР исследования

Спектр ЭПР с неоднородно уширенными резонансными линиями образца 10ATZ-0,33Fe представлен на рисунке 3.32. Ионы  $Fe^{3+}$  в различных соединениях имеют очень большое значение расщепления нулевого поля.



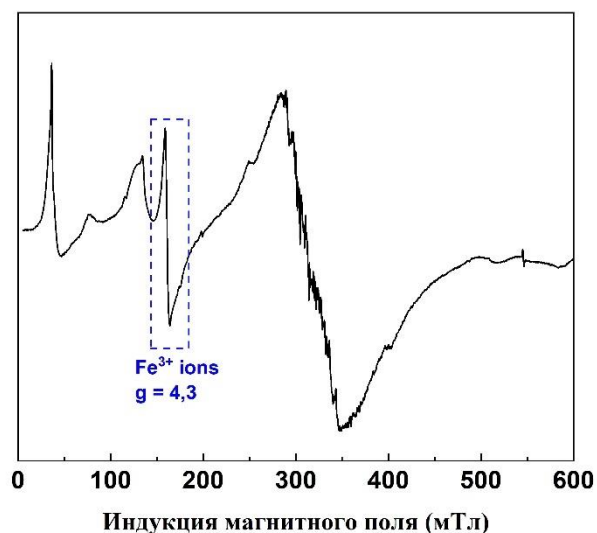


Рисунок 3.32 – Спектр ЭПР 10ATZ-0,33Fe при комнатной температуре

Подобное сильное воздействие кристаллического (электрического) поля приводит к образованию трех отдельных дублетов Крамерса, что ведет к появлению низкополевого резонансного перехода при  $g = 4,3$ . Таким образом, можно считать, что значение параметра  $D$  больше 9,6 ГГц, где данная величина – рабочая частота спектрометра  $\nu_{\text{СВЧ}}$  в X-диапазоне. Для данной спиновой системы параметры тонкой структуры соответствуют отношению  $E = D/3 \approx 3,2$  ГГц.

Таким образом, данные ЭПР исследований указывают, что железо в керамике находится в степени окисления +3.

#### 3.2.2.4 Исследование открытой пористости и плотности материалов

Данные измерения открытой пористости и плотности материалов 5ATZ, 10ATZ и 20ATZ, содержащих  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , представлены в таблицах 3.10 и 3.11.

Установлено, что введение  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  приводит к снижению значений открытой пористости по сравнению с материалами без добавок. После обжига при 1400 °С открытая пористость материалов состава 5ATZ составила  $10,1 \pm 0,5$  %, в то же время для материалов, содержащих  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , ее значение было меньше 1,0 %. Повышение температуры обжига приводило к снижению открытой пористости 5ATZ после обжига при 1500 °С значение которой достигало  $0,10 \pm 0,01$  %.  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  способствует уплотнению ATZ-материалов. Из таблицы 3.10 видно, что плотность образцов имеет незначительную тенденцию к росту значений с увеличением температуры обжига для образцов без добавки, а для образцов с добавкой обратную тенденцию, что можно объяснить падением скорости движения пор относительно движения границ зерен.

Таблица 3.10 – Результаты измерений открытой пористости (П) и плотности ( $\rho$ ) для керамики на основе 5ATZ в зависимости от содержания  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и температуры обжига ( $T_{\text{обж}}$ )

Содержание $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , мол. %	$T_{\text{обж}} = 1400 \text{ }^\circ\text{C}$		$T_{\text{обж}} = 1450 \text{ }^\circ\text{C}$	
	П, %	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	П, %	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>
<b>0</b>	10,1±0,5	5,1±0,2	3,2±0,2	5,4±0,1
<b>0,33</b>	0,20±0,01	5,4±0,3	0,10±0,01	5,4±0,3
<b>1,0</b>	0,70±0,04	5,5±0,3	0,10±0,01	5,4±0,3
<b>3,0</b>	0,20±0,01	5,3±0,1	0,10±0,01	5,1±0,2

Для материалов 10ATZ и 20ATZ плотность материалов как без добавки, так и с добавкой имеет тенденцию роста с увеличением температуры обжига (табл. 3.11). Максимальная плотность достигнута на материалах, содержащих  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , полученных обжигом при 1450 °C.

Таблица 3.11 – Результаты измерений открытой пористости (П) и плотности ( $\rho$ ) для керамик на основе 10ATZ и 20ATZ в зависимости от содержания  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и температуры обжига ( $T_{\text{обж}}$ )

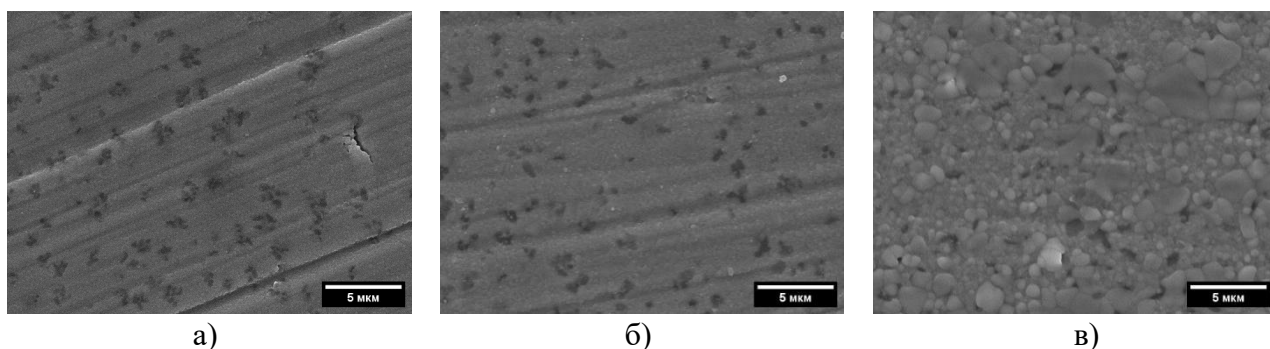
Содержание $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , мол. %	$T_{\text{обж}} = 1400 \text{ }^\circ\text{C}$		$T_{\text{обж}} = 1450 \text{ }^\circ\text{C}$		$T_{\text{обж}} = 1500 \text{ }^\circ\text{C}$	
	П, %	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	П, %	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	П, %	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>
<b>10ATZ</b>						
<b>0</b>	9,5±0,5	5,0±0,3	7,8±0,4	5,2±0,2	0,30±0,02	5,6±0,3
<b>0,33</b>	5,9±0,3	5,3±0,3	0,80±0,04	5,6±0,3	0,60±0,03	5,7±0,3
<b>1,0</b>	1,8±0,1	5,4±0,3	0,70±0,03	5,7±0,3	0,50±0,03	5,7±0,3
<b>3,0</b>	0,40±0,02	5,6±0,3	0,02±0,01	5,7±0,2	0,2±0,01	5,6±0,1
<b>20ATZ</b>						
<b>0</b>	-	-	9,0±0,5	4,9±0,1	0,9±0,1	5,2±0,3
<b>0,33</b>	-	-	12,3±0,5	4,9±0,4	0,40±0,02	5,4±0,3
<b>1,0</b>	-	-	5,6±0,3	5,1±0,3	0,20±0,01	5,4±0,3
<b>3,0</b>	-	-	0,50±0,03	5,3±0,3	0,20±0,01	5,4±0,2

Открытая пористость 10ATZ, содержащих 3,0 мол.%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , была менее 1,0 % уже после обжига при 1400 °C. Все материалы 10ATZ-Mn характеризовались пористостью менее 1,0 % после обжига при 1450 °C. Для материалов 20ATZ, содержащих  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , характерна более низкая открытая пористость по сравнению с материалами без добавки. Введение  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  в 20ATZ в количестве 3,0 мол.% и обжиг при 1450 °C приводит к достижению открытой пористости менее 1,0 %. Материалы, термообработанные при 1500 °C, характеризовались открытой пористостью

менее 1,0 % для всех составов.

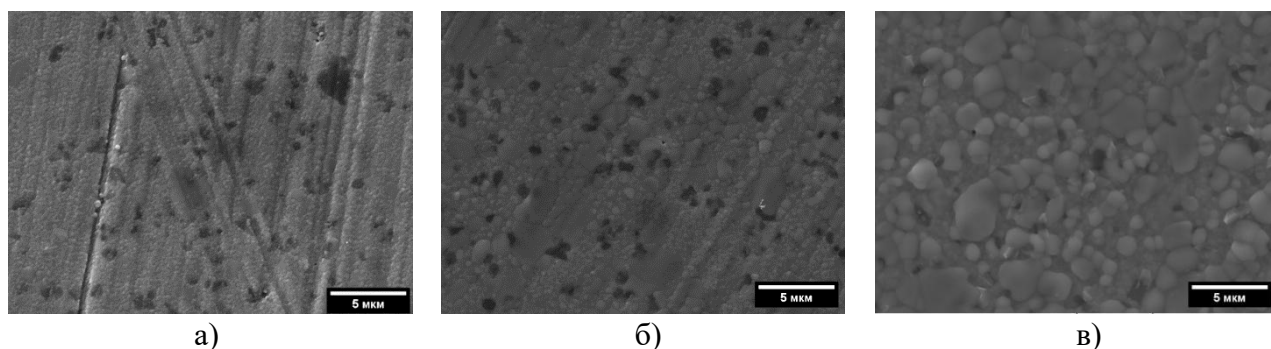
### 3.2.2.5 Исследование микроструктуры

Исследования микроструктуры поверхности материалов показали, что введение  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и повышение температуры обжига приводит к росту зерен (рис. 3.33-3.36). Согласно данным РЭМ, 5ATZ-материалы после обжига при 1400 °С характеризовались однородной пористой микроструктурой (рис. 3.33 а). Введение 0,33 и 1,0 мол.%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  не приводило к изменению микроструктуры керамик (рис. 3.33 б). Значительные изменения происходили при введении 3,0 мол.%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , которые сопровождались ростом зерен – размер отдельных крупных зерен  $\text{ZrO}_2$  достигал 1,0-5,0 мкм (рис. 3.33 в), схожая тенденция роста зерен с увеличением концентрации добавки в материалах наблюдается в работе [104].



а) б) в)  
Рисунок 3.33 – РЭМ-изображения керамики 5ATZ, содержащей 0 (а),  
1,0 (б), 3,0 (в) мол.%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , после обжига при 1400 °С

Микроструктура 5ATZ-Fe керамик после обжига при 1450 °С более плотная, по сравнению с материалами, обожженными при 1400 °С. Повышение температуры обжига, также приводило к росту размеров зерен (рис. 3.34).



а) б) в)  
Рисунок 3.34 – РЭМ-изображения керамики 5ATZ, содержащей 0 (а),  
1,0 (б), 3,0 (в) мол.%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , после обжига при 1450 °С

На рисунке 3.35 представлены РЭМ-изображения микроструктуры материалов 10ATZ после обжига при 1450 °С. Введение 0,33 мол.% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> приводило к укрупнению мелких зерен, размер которых возрастает до 0,5-0,7 мкм, а также росту количества крупных кристаллов до 50 % поля зрения (рис. 3.35 б). В структуре керамики, содержащей 1,0 мол.% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, наблюдалась дальнейшая рекристаллизация с появлением крупных зерен неправильной формы размером 2,0-3,0 мкм (рис. 3.35 в). При введении 3,0 мол.% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> наблюдали преобладание крупных зерен, которые занимали до 70 % поля зрения. Микроструктура 10ATZ-3Fe была сложена как из крупных зерен, размер которых составил от 1,5 до 3,0 мкм, средних от 0,5 до 1,0 мкм, так и мелких до 0,3 мкм (рис. 3.35 г).

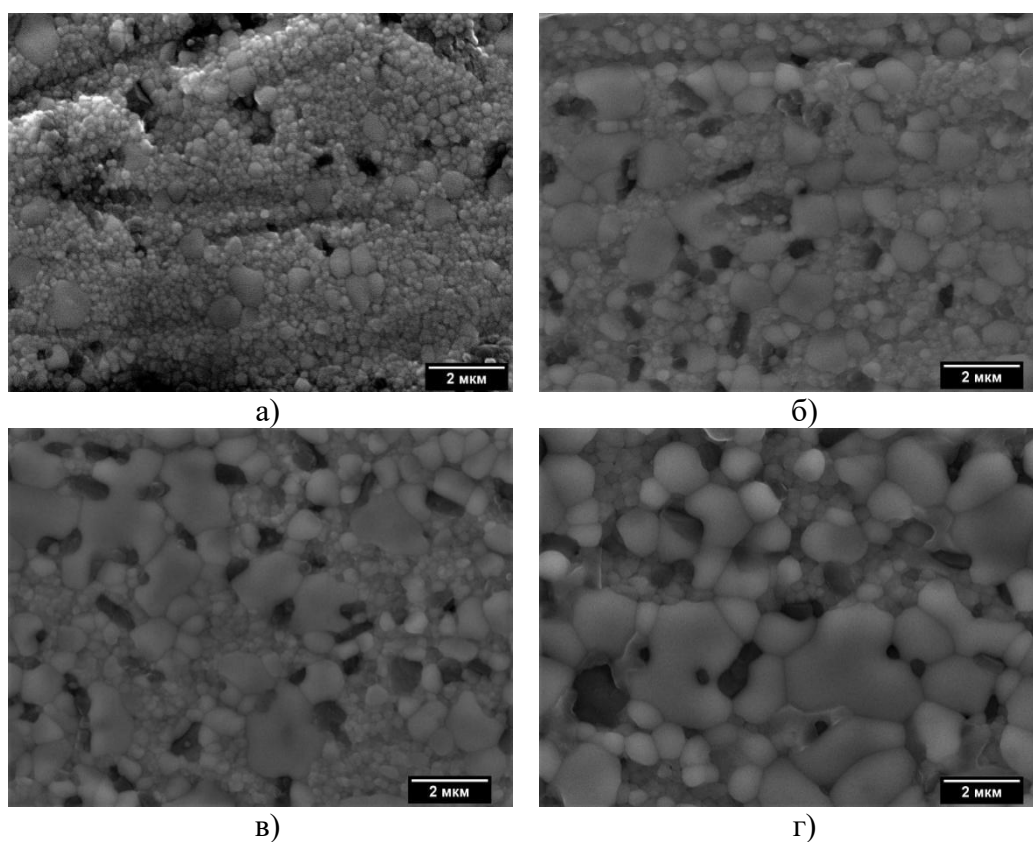


Рисунок 3.35 – РЭМ-изображения 10ATZ керамики, содержащей 0 (а), 0,33 (б), 1,0 (в) и 3,0 (г) мол.% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, после обжига при 1450 °С

Микроструктура 10ATZ после обжига при 1500 °С была сформирована как мелкими зернами размером до 50-200 нм, так и крупными до 4,0 мкм ZrO<sub>2</sub>, а также зернами Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Введение 0,33 мол.% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> приводило к укрупнению мелких зерен до 1,5 мкм и крупных до 5,0 мкм. Микроструктура 10ATZ-1Fe была образована мелкими зернами до 1,0 мкм и крупными зернами 2,0-4,5 мкм ZrO<sub>2</sub>, а также равномерно распределенными зернами Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> до 1,0 мкм в матрице ZrO<sub>2</sub>. Повышение концентрации оксида железа приводило к росту крупных зерен до 8,0 мкм.

Материалы 20ATZ с различным содержанием  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  после обжига при 1450 и 1500 °С имели аналогичную с материалами 10ATZ тенденцию роста зерен с введением добавки (рис. 3.36). Керамика состава 20ATZ-0,33Fe после обжига при 1450 °С имела однородную мелкокристаллическую структуру с размером зерен от 0,1 до 0,5 мкм. Увеличение содержания добавки приводило к появлению в структуре крупных зерен, размер которых составляет 2,0 мкм, при сохранении фракции зерен размером менее 0,5 мкм. Наблюдались участки скопления зерен оксида алюминия размером до 1,0 мкм. Распределение оксида алюминия равномерно по всей поверхности.

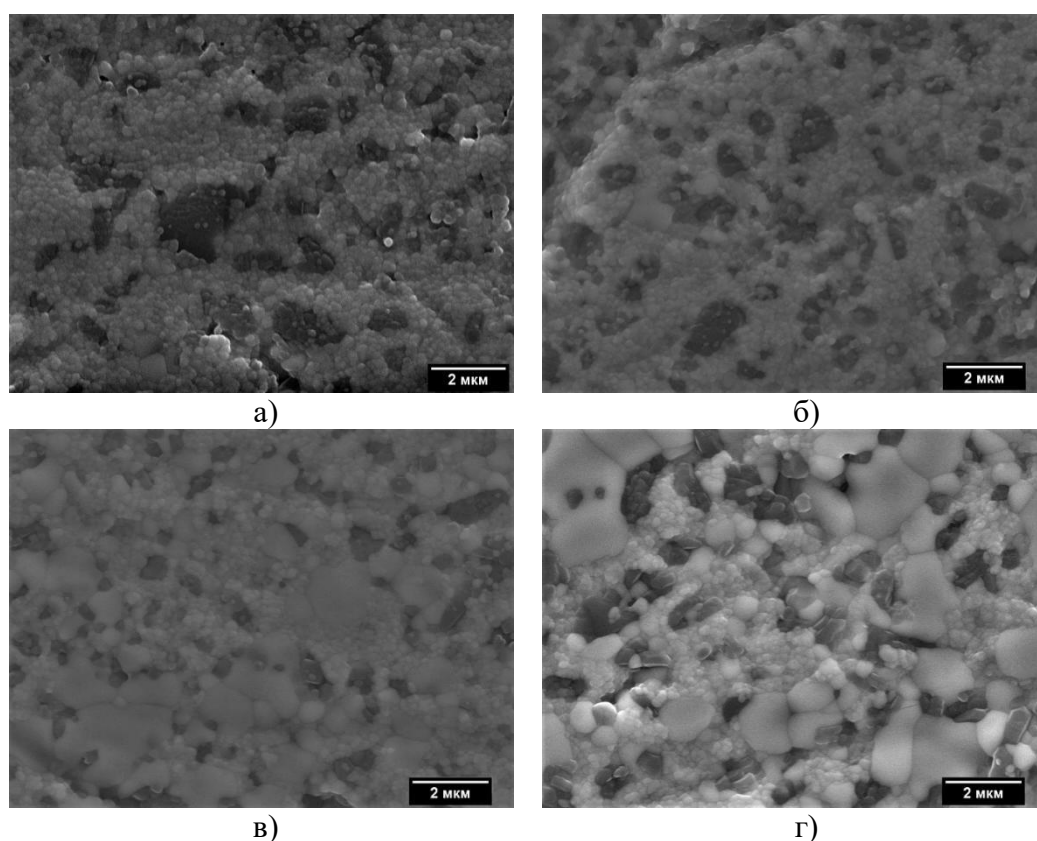


Рисунок 3.36 – РЭМ-изображения керамики 20ATZ, содержащей 0 (а), 0,33 (б), 1,0 (в) и 3,0 (г) мол.%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , после обжига при 1450 °С

Таким образом, в результате проведенных исследований обнаружено влияние вводимой добавки и ее количества на формирование микроструктуры ATZ-материалов после обжига. С увеличением концентрации  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  происходит рост зерен, рекристаллизация характерна для материалов, содержащих 1,0 и 3,0 мол.% добавки.

### 3.2.2.6 Исследование механических свойств

Проведенные механические испытания керамических образцов показали, что введение

Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> способствовало существенному росту прочности при трехточечном изгибе и микротвердости ATZ-материалов (табл. 3.12, 3.13). Составы 5ATZ-Fe характеризовались меньшими значениями прочности при изгибе по сравнению с 10ATZ-Fe. Наибольшие значения прочности были достигнуты на составе 5ATZ-0,33Fe – 698±14 МПа. Введением 0,33 мол.% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> удалось сохранить мелкозернистую микроструктуры, фазовый состав и достигнуть максимального уплотнения на серии образцов 5ATZ-Fe, обожженных при 1450 °С.

Таблица 3.12 – Зависимость открытой пористости (П), прочности при изгибе (σ) и микротвердости (HV) для керамики 5ATZ от содержания Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и температуры обжига (T<sub>обж</sub>)

Содержание Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , мол. %	T <sub>обж</sub> = 1400 °С			T <sub>обж</sub> = 1450 °С		
	П, %	σ, МПа	HV, ГПа	П, %	σ, МПа	HV, ГПа
<b>0</b>	10,1±0,5	304±20	7,2±0,2	3,2±0,2	500±25	8,2±0,4
<b>0,33</b>	0,2±0,01	584±20	8,2±0,4	0,1±0,01	<b>698±35</b>	8,2±0,5
<b>1,0</b>	0,7±0,04	567±27	8,8±0,5	0,1±0,01	639±58	8,6±0,4
<b>3,0</b>	0,2±0,01	500±27	8,5±0,4	0,1±0,01	590±26	8,3±0,4

Таблица 3.13 – Зависимость открытой пористости (П), прочности при изгибе (σ) и микротвердости (HV) для керамик 10ATZ и 20ATZ от содержания Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и температуры обжига (T<sub>обж</sub>)

Содержание Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , мол. %	T <sub>обж</sub> =1450 °С			T <sub>обж</sub> =1500 °С		
	П, %	σ, МПа	HV, ГПа	П, %	σ, МПа	HV, ГПа
<b>10ATZ</b>						
<b>0</b>	7,8±0,4	530±27	8,3±0,4	0,3±0,02	470±24	10,6±0,5
<b>0,33</b>	0,8±0,04	<b>760±20</b>	10,2±0,1	0,6±0,03	659±20	10,7±0,1
<b>1,0</b>	0,7±0,03	711±20	10,4±0,1	0,5±0,03	<b>717±40</b>	11,0±0,4
<b>3,0</b>	0,02±0,01	607±25	<b>11,2±0,5</b>	0,2±0,01	420±25	<b>11,9±0,5</b>
<b>20ATZ</b>						
<b>0</b>	9,0±0,5	318±43	4,0±0,3	0,2±0,01	637±27	9,9±0,5
<b>0,33</b>	12,3±0,5	451±15	6,0±0,3	0,4±0,02	626±32	10,6±0,5
<b>1,0</b>	5,6±0,3	475±34	8,6±0,4	0,2±0,01	<b>700±57</b>	10,9±0,5
<b>3,0</b>	0,5±0,02	621±50	9,1±0,4	0,7±0,03	628±62	8,8±0,3

За счет достижения плотной микроструктуры материалов и стабилизации t-ZrO<sub>2</sub> после обжига при 1450 °С для составов 10ATZ-0,33Fe была достигнута величина прочности при трехточечном изгибе 760±25 МПа (табл. 3.13). Дальнейшее увеличение содержания Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

приводило к снижению прочности для составов с 1,0 и 3,0 мол.% до  $711\pm 20$  и  $607\pm 25$  МПа, соответственно. Такое снижение прочности связано с формированием крупнозернистой микроструктуры, а также наличием до 20,0 масс.% низкопрочной фазы  $m\text{-ZrO}_2$ . Авторы [48] также наблюдали рост зерен, приводящий к снижению прочности керамики. Повышение температуры обжига до  $1500\text{ }^\circ\text{C}$  приводило к снижению прочности из-за появления моноклинной фазы  $\text{ZrO}_2$  в материалах и роста ее количества в  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -материалах. Также рост температуры обжига способствовал росту зерен керамики, приводя к потере механических свойств. Микротвердость росла с увеличением концентрации добавки.

Материалы состава 20ATZ характеризовались меньшей прочностью, по сравнению с серией материалов 10ATZ после обжига при  $1450\text{ }^\circ\text{C}$  из-за сохранения пористости в материалах и наличия крупных зерен. Так, прочность материалов 20ATZ составила  $318\pm 43$  МПа, а при введении 1,0 мол.%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  прочность достигала  $475\pm 20$  МПа. В материалах, содержащих 3,0 мол.%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , несмотря на открытую пористость ниже 1,0 %, прочность при изгибе составила  $621\pm 50$  МПа. Это связано со значительным количеством низкопрочной  $m\text{-ZrO}_2$ , согласно данным РФА, и преобладанием крупных зерен. Повышение температуры обжига до  $1500\text{ }^\circ\text{C}$  позволило достичь плотноспеченного состояния для всех составов и величины средней прочности около 700 МПа.

### 3.2.2.7 Трехмерная печать

Введение железо-содержащей добавки влияет на цветовые характеристики материалов (рис. 3.37). При введении добавки в исходный порошок происходит усиление насыщенности цвета материалов от бледного до насыщенного желтого цвета. При термообработке происходит изменение цвета наблюдается на составе ATZ-3Fe. После обжига образцы с высоким содержанием добавки характеризовались интенсивным цветом кирпичных тонов.



Рисунок 3.37 – Образцы порошковых материалов и керамик, где 1 – ATZ без добавки, 2 – ATZ-0,33Fe, 3 – ATZ-1Fe, 4 – ATZ-3Fe

ATZ-материалы, содержащие добавку на основе железа, также были исследованы на возможность получения изделий сложной формы методом ЦСП. На порошках были измерены спектры диффузионного отражения и рассчитана функция Кубелки-Мунка (рис. 3.38).

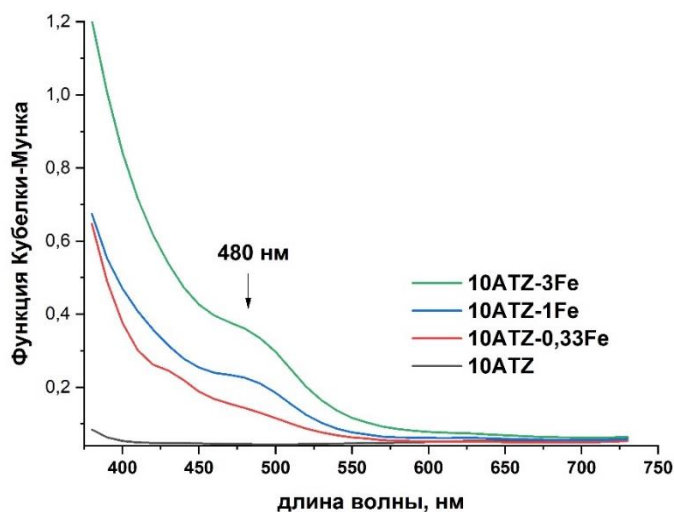


Рисунок 3.38 – Функции Кубелки-Мунка для порошков 10ATZ-Fe

В диапазоне 380 и 700 нм, была зарегистрирована полоса поглощения с положением 480 нм для составов 10ATZ-1Fe и 10ATZ-3Fe, однако характерных для соединений железа полос не было зарегистрировано. По литературным данным самое большое диффузное поглощение находится в ультрафиолетовой области и не попадает в спектр исследования [164].

Также было проведено исследование влияния состава порошка и длительности воздействия УФ с длиной волны 405 нм на формирование отвержденного слоя (рис. 3.39). Полученные результаты показали, что при фотополимеризации железо-содержащих суспензий, отверждение слоя происходит только после 100 с воздействия. Это свидетельствует о том, что наличие железо-содержащей добавки в составе порошка препятствует или приводит к замедлению полимеризации суспензий. Было выявлено, что оптимальные значения толщины формирующего слоя наблюдаются при воздействии УФ в течение 200 с. Однако, такое длительное воздействие замедляет процесс получения изделия. Поэтому трехмерная печать методом ЦСП изделий с использованием порошков состава 10ATZ-Fe и фотополимерной смолы разработанного состава в данных условиях не была реализована.



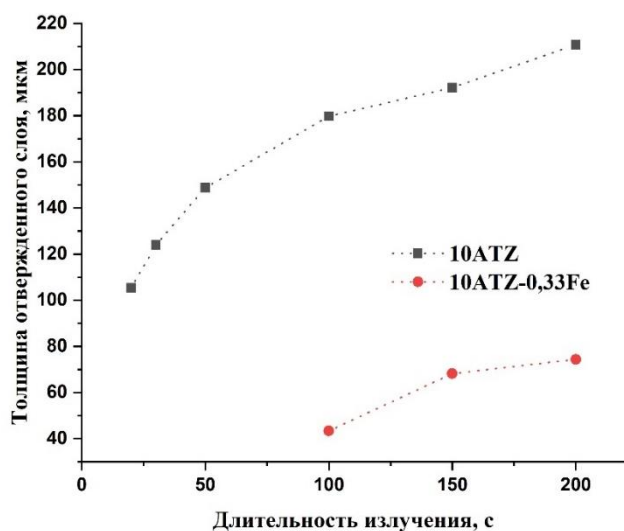


Рисунок 3.39 – Зависимость толщины отвержденного слоя от длительности воздействия УФ и состава суспензии

Таким образом, при введении  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  в количестве 0,33 мол.% наблюдалось сохранение фазового состава, снижение открытой пористости, повышение прочности при изгибе и микротвердости. Была достигнута максимальная прочность при изгибе ( $760 \pm 25$  МПа) в ряду составов 10ATZ-Fe. Также было выявлено, что использование суспензии на основе 10ATZ-Fe препятствует получению изделий методом ЦСП.

### 3.2.3 Влияние кобальт-содержащих добавок

#### 3.2.3.1 Исследование фазового состава

Проведенный РФА показал, что  $\text{ZrO}_2$  во всех образцах керамики 5ATZ после обжига при  $1350\text{ }^\circ\text{C}$  был представлен единственной фазой  $t\text{-ZrO}_2$  (рис. 3.40). Для состава, содержащего 3,0 мол.%  $\text{CoO}$ , наблюдалось образование шпинели  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$ , как результат взаимодействия  $\text{CoO}$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  при температуре выше  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  [165]. При  $1400\text{ }^\circ\text{C}$  фазовый состав существенно не изменился.

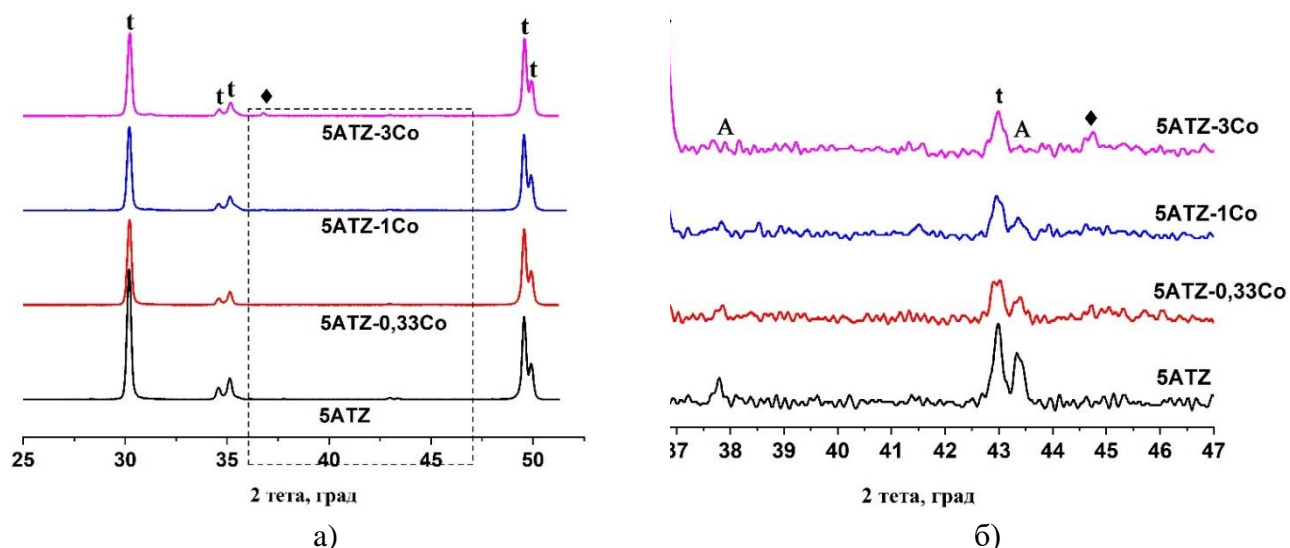


Рисунок 3.40 – Дифрактограммы 5ATZ-Co после обжига при 1350 °С, где t – t-ZrO<sub>2</sub>, A – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ♦ – CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

В таблице 3.14 представлены расчеты параметров ( $a$ ,  $c$ ) и объем ( $V$ ) элементарной ячейки t-ZrO<sub>2</sub> в зависимости от содержания CoO в керамике 5ATZ после обжига при 1350 °С.

Таблица 3.14 – Параметры ( $a$ ,  $c$ ) и объем ( $V$ ) элементарной ячейки t-ZrO<sub>2</sub> керамики 5ATZ-Co после обжига при 1350 °С

Образец	$a \pm 0,005, \text{ \AA}$	$c \pm 0,005, \text{ \AA}$	$V \pm 5 \%, \text{ \AA}^3$
5ATZ	3,604	5,172	67,18
5ATZ-0,33Co	3,603	5,164	67,04
5ATZ-1Co	3,605	5,172	67,23
5ATZ-3Co	3,608	5,176	67,37

При введении CoO происходит изменение параметров  $a$  и  $c$  по сравнению с чистыми материалами (табл. 3.14). CoO в количестве 0,33 мол.% приводит к уменьшению параметров  $a$  и  $c$ , что сопровождается сжатием решетки. Учитывая, что ионный радиус Zr<sup>4+</sup> (0,84 Å) больше, чем у Co<sup>2+</sup> (0,78 Å), такие искажения можно связать с замещением ионов циркония ионами кобальта, которые также наблюдали авторы работы [59]. При введении CoO более 1,0 мол.% наблюдается рост параметров, что может быть связано с деформационными эффектами, которые возникают при замещении ионов.

Дальнейшее повышение температуры обжига от 1450 до 1550 °С привело к образованию низкопрочного m-ZrO<sub>2</sub> для всех составов (рис. 3.41).

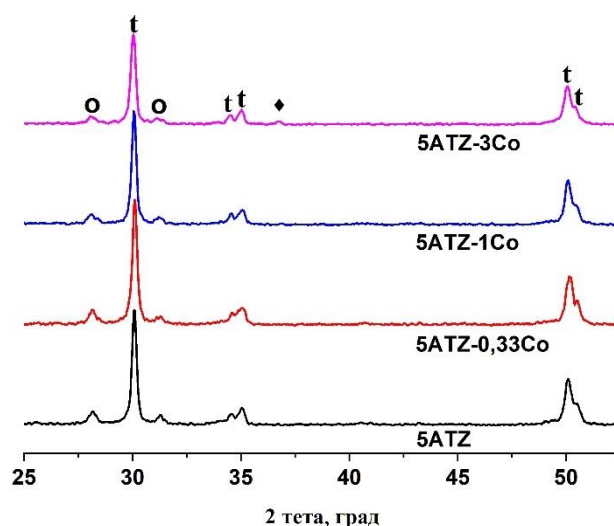
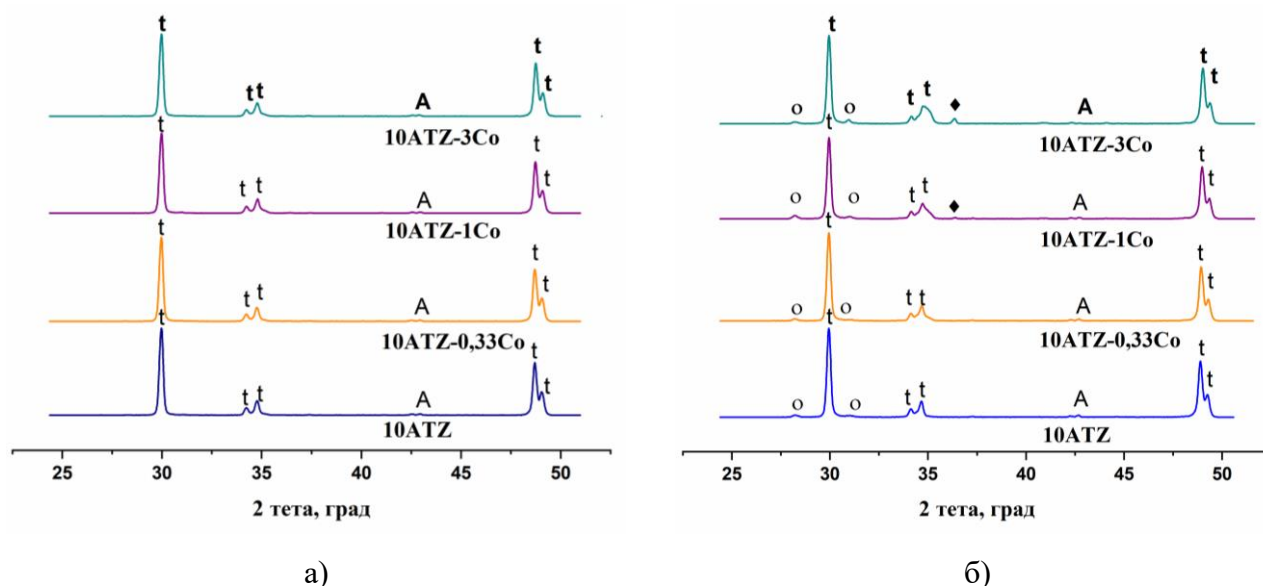


Рисунок 3.41 – Дифрактограммы 5ATZ-Co после обжига при 1450 °С,  
 где t – t-ZrO<sub>2</sub>, O – m-ZrO<sub>2</sub>, A – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ♦ – CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

Материалы 10ATZ после обжига при 1400 °С характеризовались присутствием t-ZrO<sub>2</sub> и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (рис. 3.42 а). Введение CoO не приводило к изменению фазового состава. Обжиг при 1450 °С материалов 10ATZ приводил к формированию фаз t-ZrO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, а также незначительной доли m-ZrO<sub>2</sub> – до 5 масс.% (рис. 3.42 б), значение которой возрастает с увеличением температуры обжига до 1500 °С (рис. 3.42 в). Введение CoO не приводило к изменению фазового состава материалов после обжига при 1450 °С. Для составов 10ATZ-1Co и 10ATZ-3Co наблюдалось образование шпинели CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, как и в случае материалов 5ATZ-3Co.



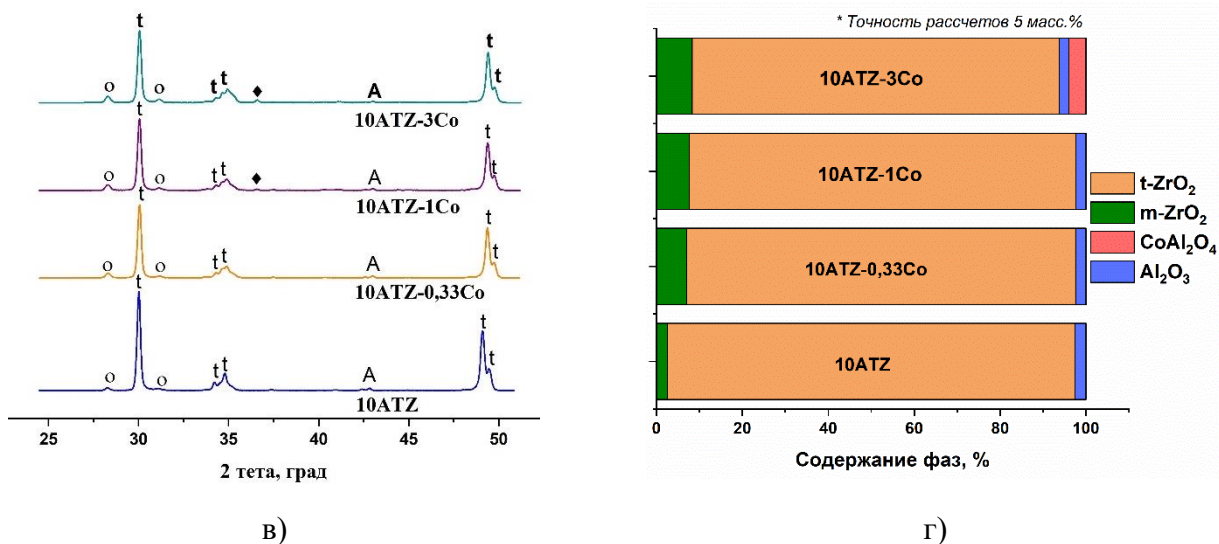


Рисунок 3.42 – Дифрактограммы 10ATZ-Co после обжига при 1400 (а), 1450 (б), 1500 °С (в) и содержание фаз после обжига при 1500 °С (г), где t – t-ZrO<sub>2</sub>, O – m-ZrO<sub>2</sub>, A – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ♦ – CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

Для материалов 20ATZ характерно формирование до 10 масс.% и до 20 масс.% m-ZrO<sub>2</sub> после обжига при 1450 и 1500 °С соответственно (рис. 3.43).

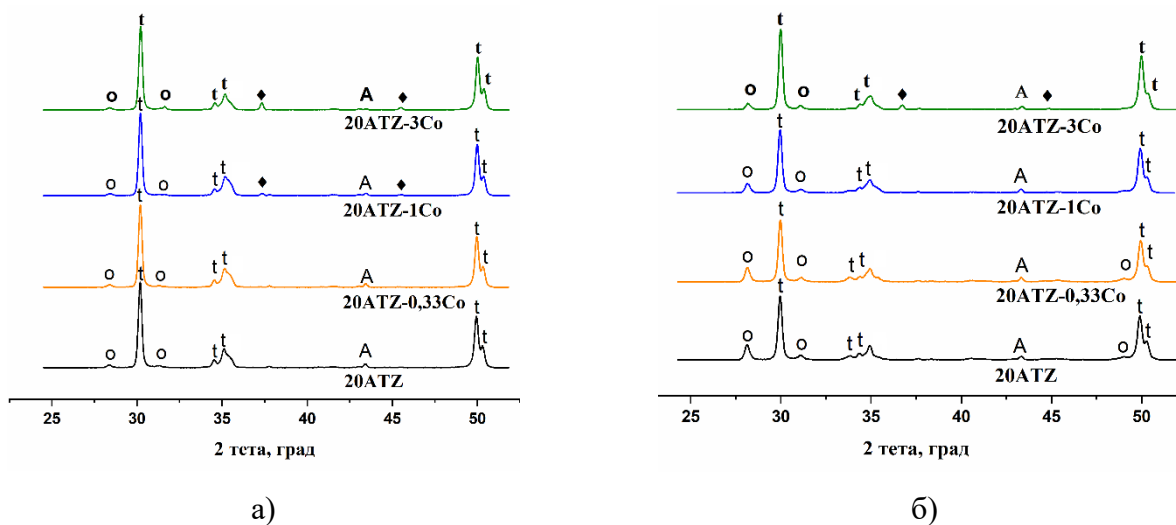


Рисунок 3.43 – Дифрактограммы 20ATZ-Co после обжига при 1450 (а) и 1500 °С (б), где t – t-ZrO<sub>2</sub>, O – m-ZrO<sub>2</sub>, A – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ♦ – CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

Обжиг при 1450 °С материалов 20ATZ-Co не приводил к изменению фазового состава в зависимости от содержания оксида кобальта. Повышение температуры обжига до 1500 °С приводило к увеличению доли m-ZrO<sub>2</sub> в материалах по сравнению с аналогичными составами, обожженными при 1450 °С для всех составов.

### 3.2.3.2 Дилатометрические испытания

На рисунке 3.44 приведены кривые изменения усадки в зависимости от времени нагрева и температуры спекания для образцов 5ATZ с различным содержанием CoO.

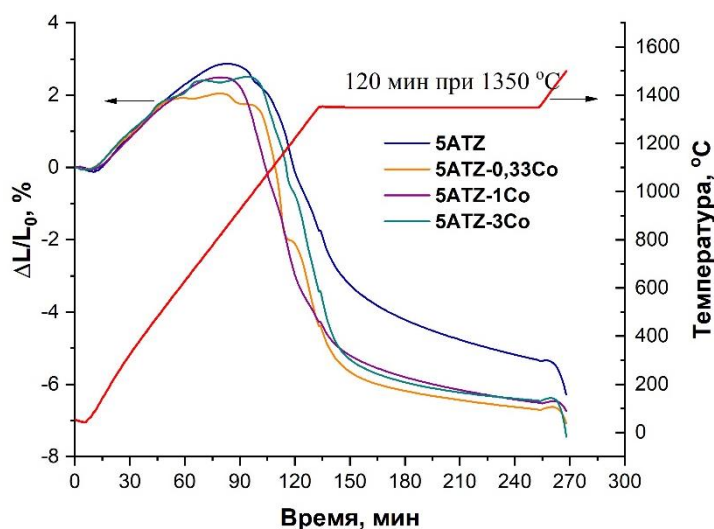


Рисунок 3.44 – Кривые усадки 5ATZ материалов, содержащих CoO, с непрерывным нагревом и изотермической выдержкой при 1350 °C

Полученные данные дилатометрического анализа показывают, что процесс спекания имеет многоступенчатый характер. При температуре менее 600 °C усадка не наблюдалась. Введение CoO приводило к смещению начала усадки с ~ 750 до 550–600 °C. Между 1100 и 1350 °C скорость усадки сопоставима для 5ATZ без добавки и образцами, содержащими CoO. Поскольку последние начинали усаживаться раньше, общая усадка для них составила 3,4–4,4 %, а для 5ATZ без добавки – 1,7 %. После изотермической выдержки при 1350 °C в течение 2 ч все образцы 5ATZ-Co, усаживались до 6,3–6,7 %, а образец без добавки до 5,3 %. Дальнейшее повышение температуры до 1500 °C приводило к дополнительной усадке образцов, содержащих CoO, до 6,7–7,5 % и до 6,3 % для образца без добавки.

### 3.2.3.3 ЭПР исследования

Учитывая, что степень окисления  $\text{Co}^{3+}$  (конфигурация  $3d^6$ ) является диамагнитной по своей природе, поэтому сигнал ЭПР отсутствует, а  $\text{Co}^{2+}$  (конфигурация  $3d^7$ ) является парамагнитным, следовательно его можно наблюдать в спектре ЭПР. Сигнал ЭПР  $\text{Co}^{2+}$  зависит от концентрации, спиновых состояний и координационного окружения.  $^{59}\text{Co}$  имеет ядерный спин  $I = 7/2$ , что приводит к сверхтонкому расщеплению на 8 линий ( $2I+1$ ).

Эффективный g-фактор ( $g_{\text{eff}}$ ) для  $\text{Co}^{2+}$  ( $3d^7$ ,  $S = 3/2$ ) равен 4,9 (рис. 3.45) [166]. Для  $\text{Co}^{4+}$  ( $3d^5$ ,  $S = 1/2$ )  $g_{\text{eff}}$  ожидается на 2,23 [167], который на спектре ЭПР отсутствует.

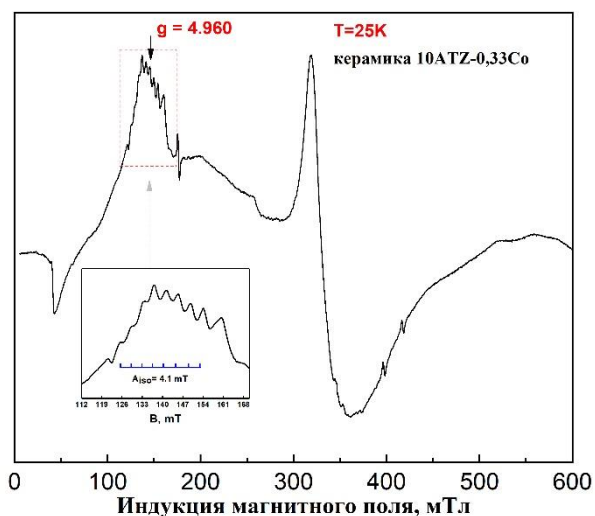


Рисунок 3.45 – ЭПР спектр 10ATZ-0,33Co

Из-за наличия большого орбитального углового момента в триплете можно наблюдать большое отклонение g-фактора основного состояния от значения свободного электрона 2,0023. Однако большинство солей кобальта проявляют очень высокую анизотропию: в случае октаэдрической координации значения g обычно близки к  $g_{\perp} = 2,95$  и  $g_{\parallel} = 6,24$  [168].

Таким образом, данные ЭПР исследований указывают, что кобальт в керамике находится в степени окисления +2.

### 3.2.3.4 Исследование открытой пористости и плотности

В таблицах 3.15, 3.16 и 3.17 приведены данные измерения открытой пористости и плотности керамических образцов после обжига в интервале 1350-1500 °С.

Результаты измерения открытой пористости на серии образцов состава 5ATZ-Co показывают, что введение CoO приводило к уменьшению открытой пористости уже после обжига при 1350 °С в 3,4 раза по сравнению с материалами без добавки.

Таблица 3.15 – Результаты измерений открытой пористости (П) и плотности ( $\rho$ ) для керамики на основе 5ATZ в зависимости от содержания CoO и температуры обжига ( $T_{\text{обж}}$ )

Содержание CoO, мол.%	$T_{\text{обж}} = 1350 \text{ }^{\circ}\text{C}$		$T_{\text{обж}} = 1400 \text{ }^{\circ}\text{C}$		$T_{\text{обж}} = 1450 \text{ }^{\circ}\text{C}$		$T_{\text{обж}} = 1500 \text{ }^{\circ}\text{C}$	
	П, %	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	П, %	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	П, %	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	П, %	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>
0	9,1±0,5	5,2±0,2	4,1±0,2	5,1±0,2	0,1±0,01	5,4±0,1	0,10±0,01	5,8±0,1

<b>0,33</b>	2,4±0,1	5,5±0,2	0,10±0,01	5,8±0,1	0,10±0,01	5,8±0,1	0,10±0,01	5,8±0,1
<b>1,0</b>	2,7±0,1	5,5±0,1	0,10±0,01	5,8±0,1	0,20±0,01	5,8±0,1	0,10±0,01	5,8±0,1
<b>3,0</b>	2,3±0,1	5,5±0,1	0,20±0,01	5,8±0,1	0,20±0,01	5,8±0,1	0,10±0,01	5,8±0,1

Открытая пористость 5ATZ составила 4,1±0,2 %. Дальнейшее повышение температуры обжига приводило к уменьшению открытой пористости до 0,1 %. Плотность материалов 5ATZ-Co достигала максимальных значений и близка к теоретическим уже после обжига при 1400 °С, а для материалов без добавки при 1500 °С, что подтверждает эффективность введения добавки.

Для составов 10ATZ также характерно снижение значений открытой пористости (табл. 3.16). Введение 3,0 мол.% CoO в 10ATZ оказало положительное влияние на значение открытой пористости – которая была менее 1,0 % после обжига при 1400 °С. Повышение температуры обжига до 1450 °С приводит к снижению открытой пористости до 0,3±0,01 % для 10ATZ-0,33Co.

Таблица 3.16 – Результаты измерений открытой пористости (П) и плотности (ρ) для керамики 10ATZ в зависимости от содержания CoO и температуры обжига (Т<sub>обж</sub>)

Содержание CoO, мол.%	Т <sub>обж</sub> = 1400 °С		Т <sub>обж</sub> = 1450 °С		Т <sub>обж</sub> = 1500 °С	
	П, %	ρ, г/см <sup>3</sup>	П, %	ρ, г/см <sup>3</sup>	П, %	ρ, г/см <sup>3</sup>
<b>0</b>	9,5±0,5	5,0±0,1	7,8±0,4	5,2±0,2	0,30±0,02	5,6±0,3
<b>0,33</b>	2,4±0,1	5,5±0,2	0,30±0,01	5,7±0,2	0,30±0,01	5,8±0,1
<b>1,0</b>	2,5±0,1	5,4±0,3	0,90±0,05	5,3±0,3	0,40±0,02	5,7±0,1
<b>3,0</b>	0,70±0,04	5,5±0,2	0,50±0,02	5,7±0,2	0,70±0,04	5,7±0,1

Плотность 10ATZ-материалов увеличивалась с повышением температуры обжига. Материалы после термообработки при 1500 °С характеризовались открытой пористостью менее 1,0 % и значениями плотности близкими к теоретическим для всех составов.

В таблице 3.17 приведены результаты измерения открытой пористости материалов 20ATZ в зависимости от состава и температуры обжига. Обжиг образцов проводили при температурах 1450 и 1500 °С.

Таблица 3.17 – Результаты измерений открытой пористости (П) и плотности ( $\rho$ ) для керамики на основе 20ATZ в зависимости от содержания CoO и температуры обжига ( $T_{\text{обж}}$ )

Содержание CoO, мол. %	$T_{\text{обж}} = 1450 \text{ } ^\circ\text{C}$		$T_{\text{обж}} = 1500 \text{ } ^\circ\text{C}$	
	П, %	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	П, %	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>
<b>0</b>	9,0±0,5	4,9±0,1	0,2±0,01	5,2±0,3
<b>0,33</b>	4,4±0,2	5,1±0,3	0,1±0,01	5,4±0,2
<b>1,0</b>	3,6±0,2	5,1±0,3	0,6±0,03	5,4±0,3
<b>3,0</b>	3,8±0,2	5,2±0,2	0,3±0,01	5,4±0,3

Введение CoO в 20ATZ также приводило к существенному снижению открытой пористости (в 2,0-2,5 раза) и незначительному увеличению значений плотности после обжига при 1450 °C по сравнению с материалами без добавок. Материалы после обжига при 1500 °C характеризовались открытой пористостью менее 1,0 % для всех составов.

### 3.2.3.5 Исследование микроструктуры

По данным РЭМ, составы 5ATZ и 5ATZ-0,33Co, обожженные в интервале от 1350 до 1400 °C, были образованы зернами ZrO<sub>2</sub> округлой формы со средним размером 200-400 нм и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> того же размера (рис. 3.46). Повышение температуры обжига до 1450 °C приводило к появлению крупных зерен ZrO<sub>2</sub> с размером 1,0-2,0 мкм (рис. 3.48).

В составе 5ATZ-1Co после обжига при 1350 °C наблюдалось образование крупных зерен ZrO<sub>2</sub> размером 0,5-1,0 мкм с последующим увеличением размера до 2,0 мкм для состава 5ATZ-3Co. Повышение температуры обжига до 1400-1450 °C привело к дальнейшему росту зерен до 3,0 мкм, а до 1550 °C к преобладанию крупных зерен ZrO<sub>2</sub> размером до 5,0 мкм.



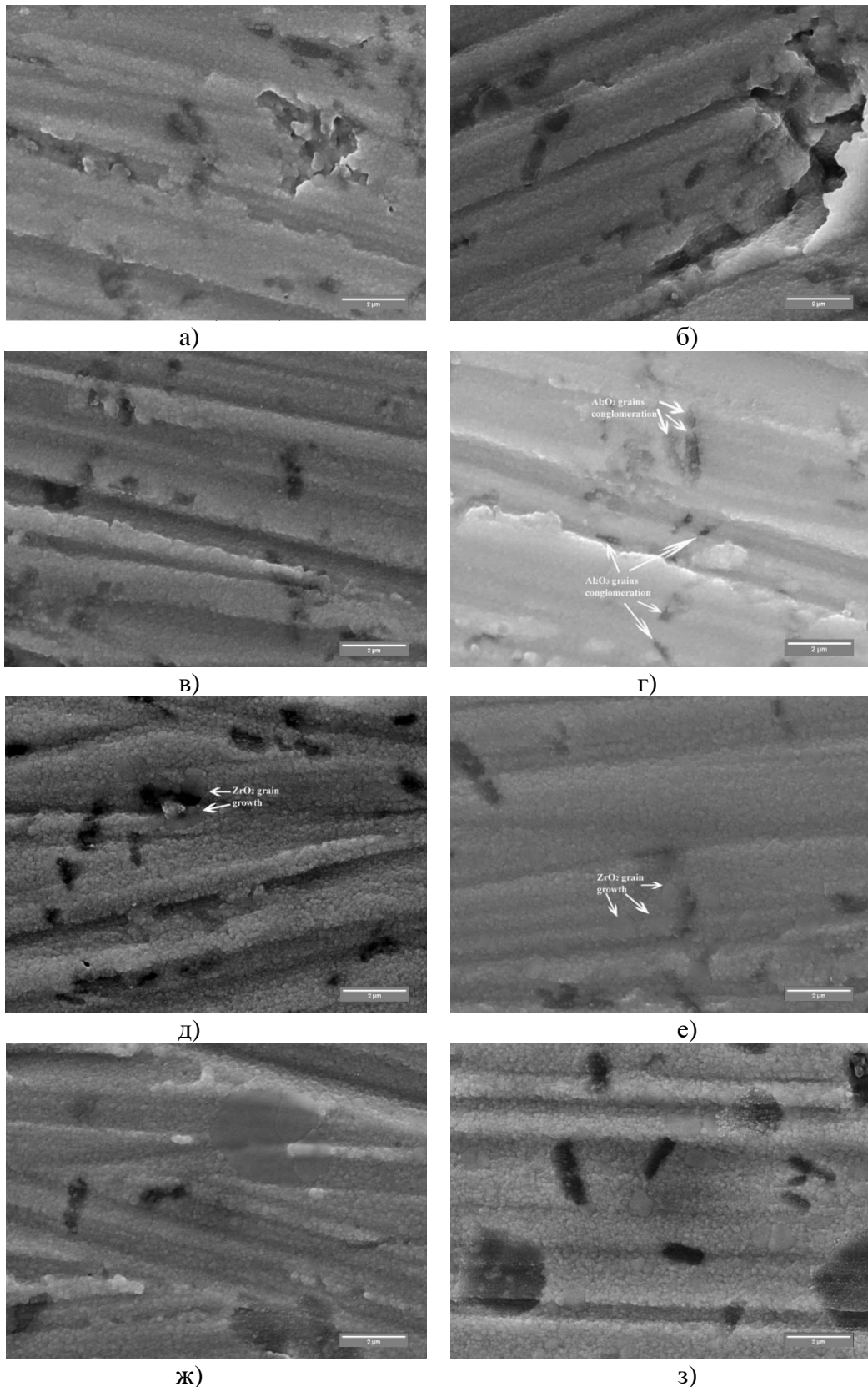


Рисунок 3.46 – РЭМ-изображения 5ATZ-керамики после обжига при 1350 (а, в, д, ж) и 1400 °С (б, г, е, з), где 0 (а, б), 0,33 (в, г), 1,0 (д, е), 3,0 (ж, з) мол.% CoO

Исследование методом ПЭМ позволило более детально исследовать влияние CoO на структуру 5ATZ-керамики (рис. 3.47).

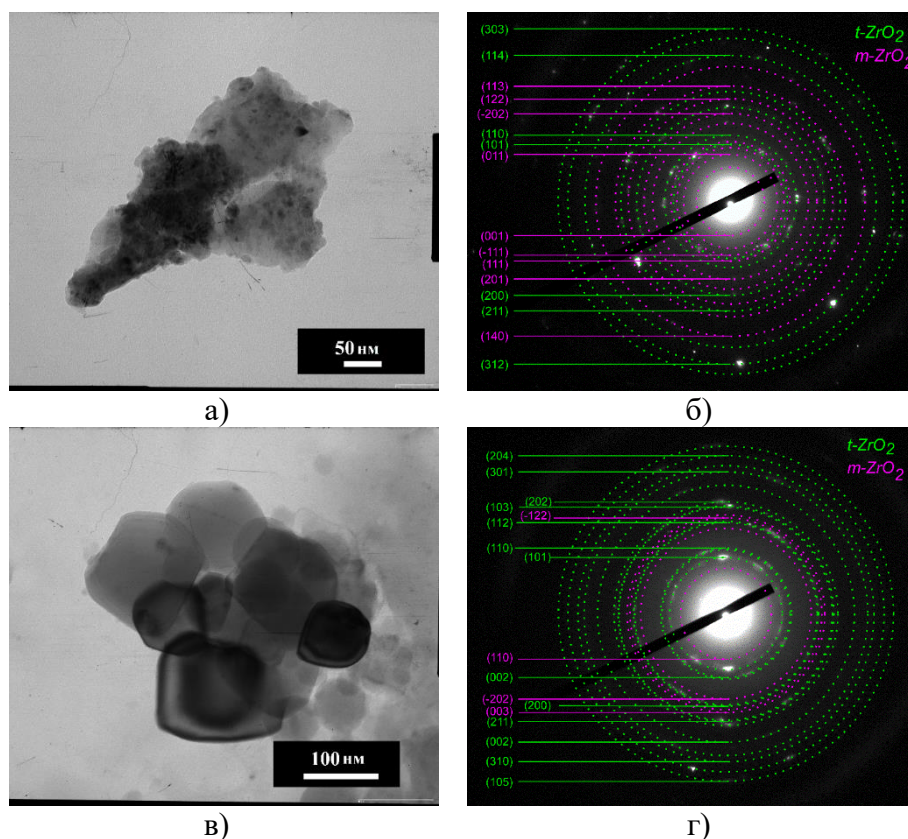


Рисунок 3.47 – ПЭМ-изображения 5ATZ керамики, обожженной при 1400 °С, где 5ATZ (а), 5ATZ-0,33Co (б) и линии Миллера соответствующих керамик (б, г)

После обжига при 1400 °С образец 5ATZ был образован частицами со средним размером зерна 50 нм. Введение 0,33 мол.% CoO приводило к росту зерен до 100-150 нм и формированию длинных и плотных контактов между зернами. На ПЭМ-изображениях наблюдались зерна с четкими границами зерен полиэдрической морфологией. Это свидетельствует об увеличении рекристаллизации при введении оксида кобальта в керамические материалы. Согласно данным электронной дифракции, керамика состава 5ATZ, представленная на рисунке 3.47 б, была образована как  $m\text{-ZrO}_2$  (с основными рефлексами, отнесенными к (-111) при 3,16 Å, (111) при 2,84 Å, (001) при 4,96 Å; (011) при 3,62 Å) и  $t\text{-ZrO}_2$  (основные рефлексы отнесены к (101) при 2,97 Å, (110) при 2,56 Å, (200) при 1,80 Å). Образец состава 5ATZ-0,33Co сформирован преимущественно из  $t\text{-ZrO}_2$  с высокоинтенсивными линиями (101) при 2,97 Å и (110) при 2,55 Å (рис. 3.47 г). Интенсивность рефлексов, приписываемых  $m\text{-ZrO}_2$  ((-202) при 1,96 Å и (110) при 3,67 Å), была значительно ниже.

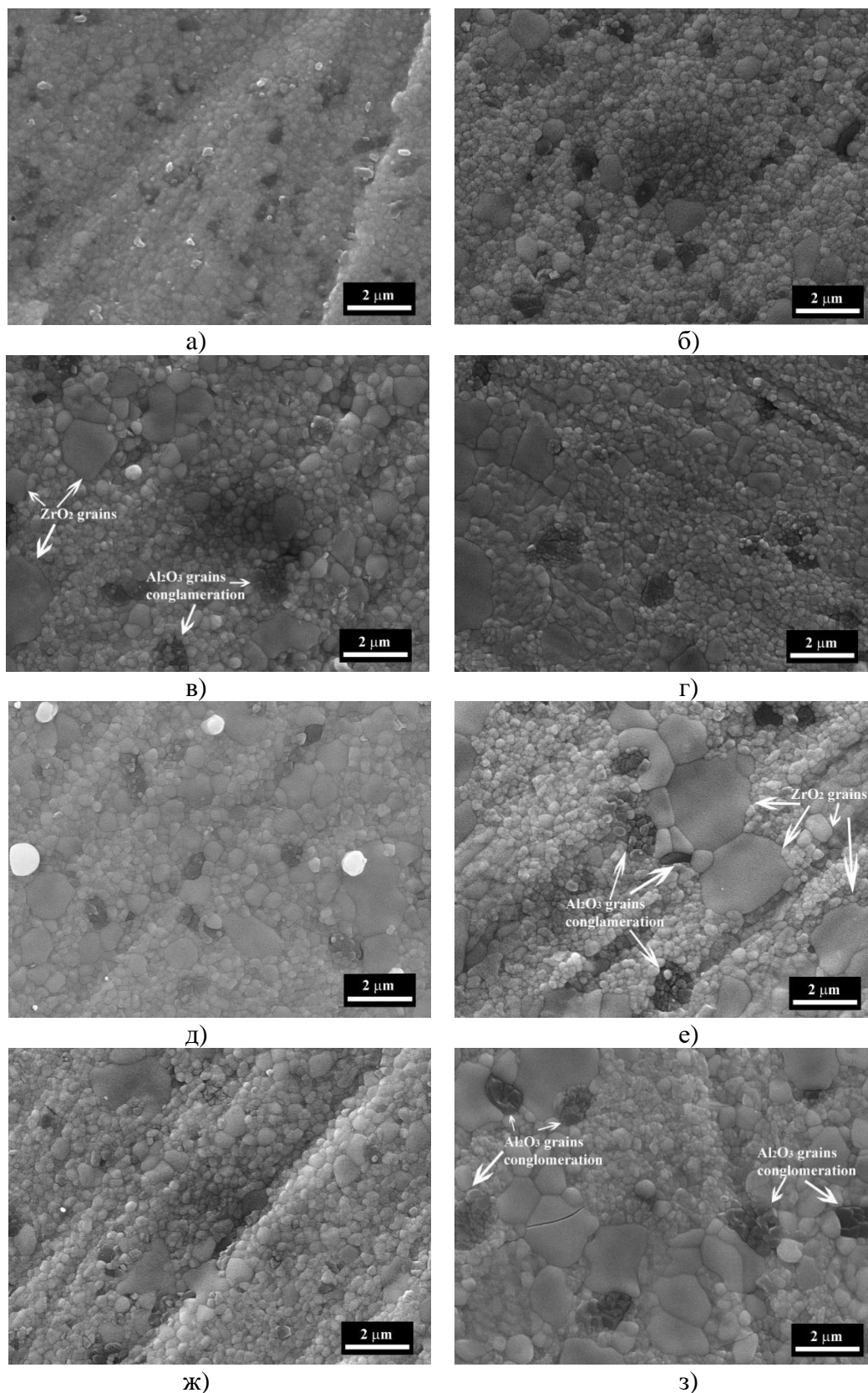


Рисунок 3.48 – РЭМ-изображения 5ATZ-керамики после обжига при 1450 (а, в, д, ж) и 1550 °С (б, г, е, з), где 0 (а, б), 0,33 (в, г), 1,0 (д, е), 3,0 (ж, з) мол.% CoO

Керамические материалы 10ATZ, полученные обжигом при 1400-1450 °С, характеризовались пористой микроструктурой и состояли из мелких зерен  $ZrO_2$  размером

50-200 нм, равномерно распределенных крупных зерен до 1,0-1,5 мкм, а также агломератов  $Al_2O_3$  до 2,0 мкм (рис. 3.49 а). Микроструктура 10ATZ-0,33Co материалов после обжига при 1450 °С преимущественно состояла из зерен  $ZrO_2$  размером 100-200 нм, а также из отдельных крупных до 1,0 мкм и агломератов  $Al_2O_3$ . Микроструктура 10ATZ-1Co была плотная и состояла из равномерно распределённых зерен  $ZrO_2$  и  $Al_2O_3$ . Увеличение содержания добавки приводило к росту мелких кристаллов до 200-250 нм и агрегации корунда до 2-2,5 мкм. Обжиг при 1500 °С привел к значительному росту размеров зерен  $ZrO_2$  до 2,0-4,0 мкм, что является причиной снижения прочности керамики.

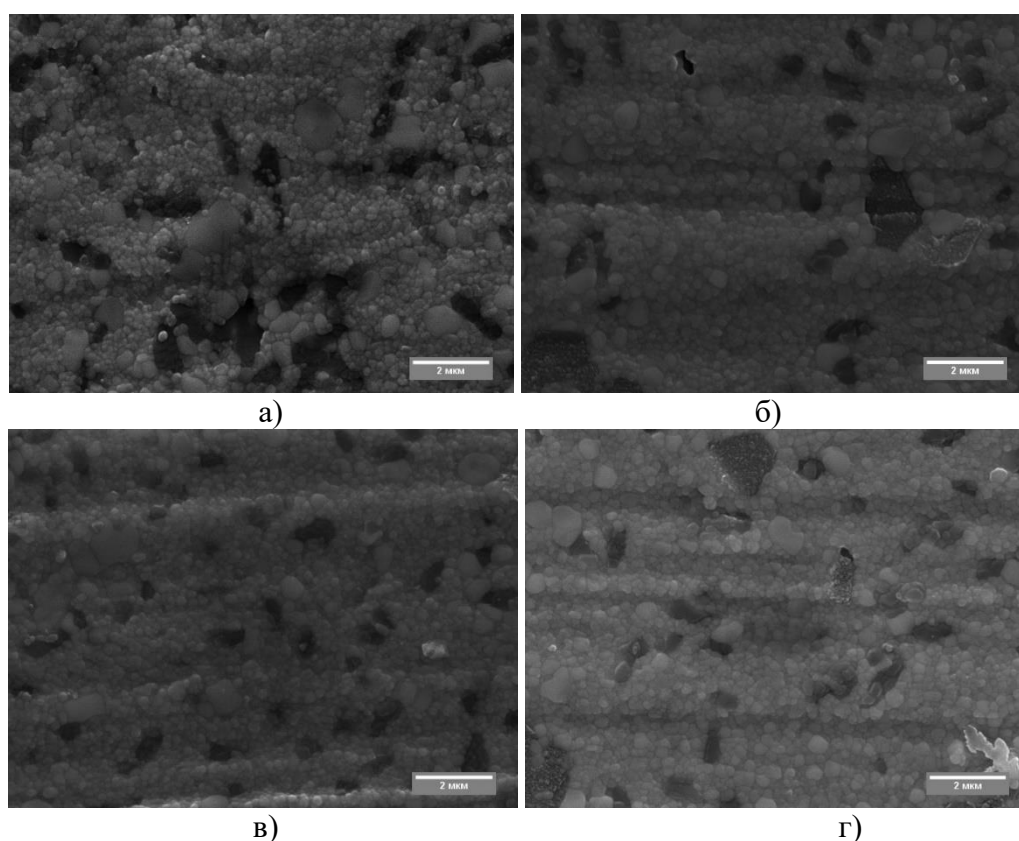
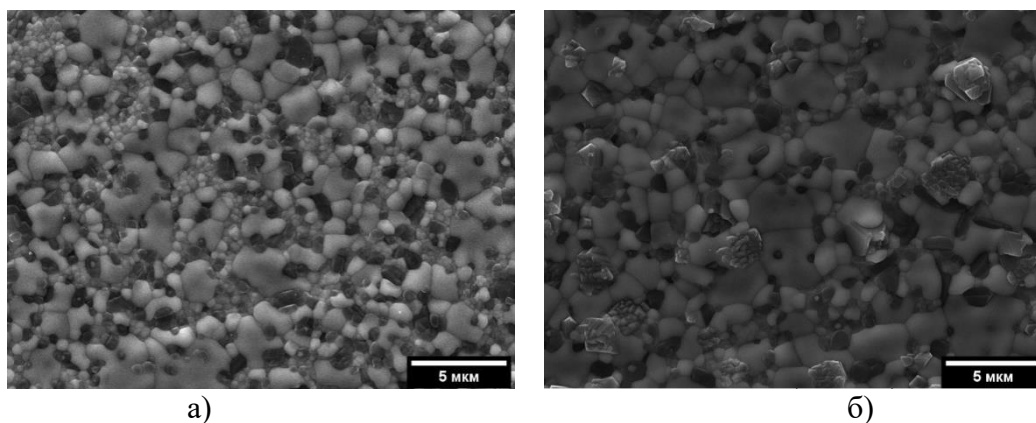


Рисунок 3.49 – РЭМ-изображения керамики 10ATZ после обжига при 1450 °С, содержащей CoO в количестве – 0 (а), 0,33 (б), 1,0 (в) и 3,0 мол.% (г)

На рисунке 3.50 представлены РЭМ-изображения 20ATZ керамических материалов после обжига при 1500 °С.





а) б)  
Рисунок 3.50 – РЭМ-изображения 20ATZ-керамики после обжига при 1500 °С, содержащей 0 (а), 3,0 (б) мол.% CoO

Согласно данным РЭМ, микроструктура 20ATZ-керамики после обжига плотная для всех составов. Зерна  $Al_2O_3$  распределены равномерно. Введение CoO приводило к росту зерен  $ZrO_2$ . Так, материалы 20ATZ-3Co характеризовались наличием зерен  $ZrO_2$  размером до 0,5 мкм и крупных зерен размером 1,0-2,5 мкм.

### 3.2.3.6 Исследование механических свойств

Зависимость прочности при трехточечном изгибе от состава 5ATZ-материалов и температуры обжига приведена на рисунке 3.51.

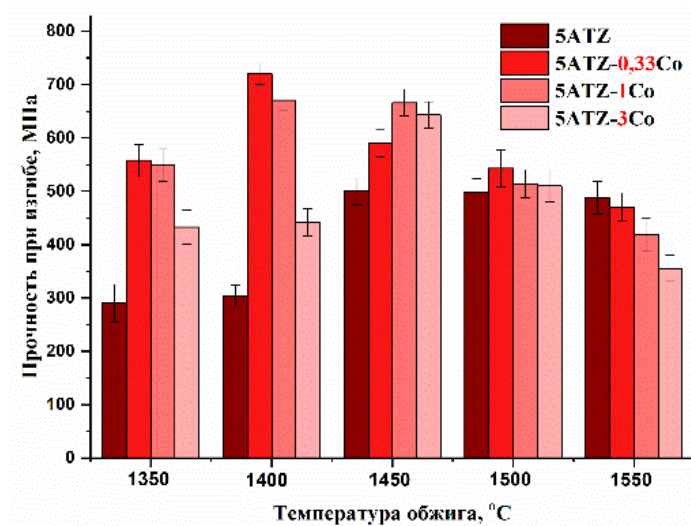


Рисунок 3.51 – Зависимость прочности при изгибе 5ATZ-керамики от состава и температуры обжига

Введение CoO в 5ATZ-материалы, полученных обжигом при температурах до 1500 °С, приводило к росту прочности при изгибе. Благодаря получению плотной ультрамелкозернистой

структуры на основе  $t\text{-ZrO}_2$  обжигом при 1350 °С прочность при изгибе материалов состава 5ATZ-0,33Co увеличивалась вдвое по сравнению с 5ATZ и составляет  $590\pm 20$ ,  $290\pm 25$  МПа соответственно. Увеличение содержания CoO до 3,0 мол.% привело к снижению прочности за счет образования крупных зерен и кристаллизации шпинели  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$ . Повышение температуры обжига до 1400 °С для составов с 0,33 и 1,0 мол.% CoO приводило к росту значений прочности керамических материалов до  $720\pm 33$  и  $671\pm 20$  МПа, соответственно, состав 5ATZ-3Co (3,0 мол.%) характеризовался прочностью при изгибе  $471\pm 25$  МПа. Повышение температуры обжига до 1500 °С привело к росту прочности при изгибе для состава 5ATZ –  $500\pm 25$  МПа. При этом составы, содержащие CoO, характеризовались заметным снижением прочности за счет образования крупных зерен и перекристаллизации  $t\text{-ZrO}_2$  в  $m\text{-ZrO}_2$ .

Измерение микротвердости проводили на образцах, обожженных при температурах 1350-1450 °С. 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, что можно связать с ростом зерен и уменьшением открытой пористости керамических образцов. Введение 0,33 мол.% CoO в 5ATZ привело к значительному увеличению микротвердости с  $7,4\pm 0,2$  ГПа (после обжига при 1350 °С) до  $9,8\pm 0,5$  ГПа (после обжига при 1450 °С). Увеличение количества CoO до 1,0 мол.% привело к росту микротвердости до  $10,3\pm 0,5$  ГПа при 1450 °С, что может быть связано с образованием шпинели  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$ , характеризующиеся более высокой микротвердостью по сравнению с  $t\text{-ZrO}_2$  [169]. Микротвердость состава 5ATZ-3Co составила  $9,9\pm 0,5$  ГПа при 1450 °С за счет одновременного образования  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  и крупнозернистой структуры [23].

Введение CoO в материалы 10ATZ также способствовало существенному росту прочности и микротвердости керамических материалов (рис. 3.18).

Таблица 3.18 – Зависимость открытой пористости (П), прочности при изгибе ( $\sigma$ ) микротвердости (HV) для керамик на основе 10ATZ и 20ATZ от содержания CoO и температуры обжига ( $T_{\text{обж}}$ )

Содержание CoO, мол.%	$T_{\text{обж}} = 1450 \text{ }^\circ\text{C}$			$T_{\text{обж}} = 1500 \text{ }^\circ\text{C}$		
	П, %	$\sigma$ , МПа	HV, ГПа	П, %	$\sigma$ , МПа	HV, ГПа
<b>10ATZ</b>						
<b>0</b>	$7,8\pm 0,4$	$530\pm 27$	$8,3\pm 0,4$	$0,3\pm 0,02$	$470\pm 24$	$10,6\pm 0,5$
<b>0,33</b>	$0,3\pm 0,01$	$715\pm 35$	$10,0\pm 0,5$	$0,3\pm 0,01$	<b><math>860\pm 43</math></b>	$10,9\pm 0,1$
<b>1,0</b>	$0,9\pm 0,05$	$756\pm 35$	$10,2\pm 0,5$	$0,4\pm 0,02$	$820\pm 41$	$11,3\pm 0,1$
<b>3,0</b>	$0,5\pm 0,02$	<b><math>819\pm 41</math></b>	$10,9\pm 0,6$	$0,7\pm 0,04$	$685\pm 34$	$11,1\pm 0,1$

20ATZ						
<b>0</b>	9,0±0,5	318±43	4,0±0,3	0,2±0,01	637±27	9,9±0,5
<b>0,33</b>	4,4±0,2	495±44	8,3±0,4	0,1±0,01	596±25	11,0±0,6
<b>1,0</b>	3,6±0,2	413±22	8,4±0,4	0,6±0,03	653±22	11,6±0,6
<b>3,0</b>	3,8±0,2	450±27	8,6±0,5	0,3±0,01	680±15	<b>11,9±0,5</b>

Обожженные при 1400 °С 10ATZ-материалы характеризовались прочностью при изгибе 402±20 МПа и микротвердостью 6,4±0,1 ГПа, материалы состава 10ATZ-0,33Со – 518±26 МПа и 7,8±0,1 ГПа, соответственно. После обжига при 1450 °С материалы 10ATZ характеризовались средним значением прочности при изгибе – 530±27 МПа. За счет достижения плотноспеченного состояния при 1450 °С для составов, содержащих 0,33 мол.% СоО, прочность составила 715±35 МПа, микротвердость – 10,9±0,1 ГПа. Увеличение содержания СоО до 3,0 мол.% приводило к росту прочности и микротвердости до 819±41 МПа и 10,9±0,1 ГПа, соответственно. Повышение температуры обжига до 1500 °С материалов 10ATZ приводило к снижению значений прочности до 470±24 МПа. Введение СоО в малых количествах позволило получить материалы с наибольшей прочностью до 860±43 МПа. Это связано с преимущественным сохранением t-ZrO<sub>2</sub>, дальнейшее увеличение содержания СоО в керамике приводило к увеличению доли m-ZrO<sub>2</sub>. Для материалов, содержащих 3,0 мол.% СоО, значение прочности падало до 685±34 МПа.

Величина микротвердости возрастала по мере роста температуры и достигала максимальных значений при 1500 °С – превышая 11,0 ГПа для составов, содержащих 1,0 и 3,0 мол.% СоО. Повышение микротвердости связано со снижением пористости по мере увеличения содержания оксида кобальта и температуры. В то же время согласно данным РФА, при 1500 °С возрастала степень закристаллизованности корунда, что также способствовало росту микротвердости.

Результаты определения прочности при изгибе керамических материалов 20ATZ показывают, что введение СоО приводило к незначительному росту прочности при изгибе. Прочность 20ATZ материалов составила 318±43 МПа, а для состава 20ATZ-0,33Со – 495±44 МПа. Повышение температуры обжига до 1500 °С позволило достичь плотноспеченного состояния для всех составов и величины средней прочности 680±15 МПа для состава, 20ATZ-3Со. Эти составы характеризовались наибольшим количеством высокопрочной фазы t-ZrO<sub>2</sub>. Микротвердость составила 11,9±0,5 ГПа.

### 3.2.3.7 Трехмерная печать

Введение кобальт-содержащей добавки влияет на цветовые характеристики материалов (рис. 3.52). При введении добавки в 5ATZ происходит усиление насыщенности цвета материалов. Так, порошки без содержания добавки имели белый цвет, с кобальтом – бледно-розовый. При термообработке происходит существенное изменение интенсивности цвета керамических материалов, с увеличением концентрации добавки цвет керамики менялся с голубого до ярко синего.



Рисунок 3.52 – Образцы порошковых материалов и керамик, где 1 – 5ATZ без добавки, 2 – 5ATZ-0,33Co, 3 – 5ATZ-1Co, 4 – 5ATZ-3Co

На материалах 5ATZ-Co, были измерены спектры диффузионного отражения и рассчитана функция Кубелки-Мунка (рис. 3.53). Интенсивность поглощения возрастала по мере роста концентрации добавки. Порошки без добавки и керамика не имели полосы поглощения в диапазоне длин волн от 380 до 700 нм [103]. Влияние Co-содержащей добавки на поглощение света было подтверждено на составах 5ATZ-1Co и 5ATZ-3Co наличием соответствующих пиков при 530 нм и широким пиком, имеющим поглощение при 625 и 685 нм, характерных для синих оттенков спектра [102].



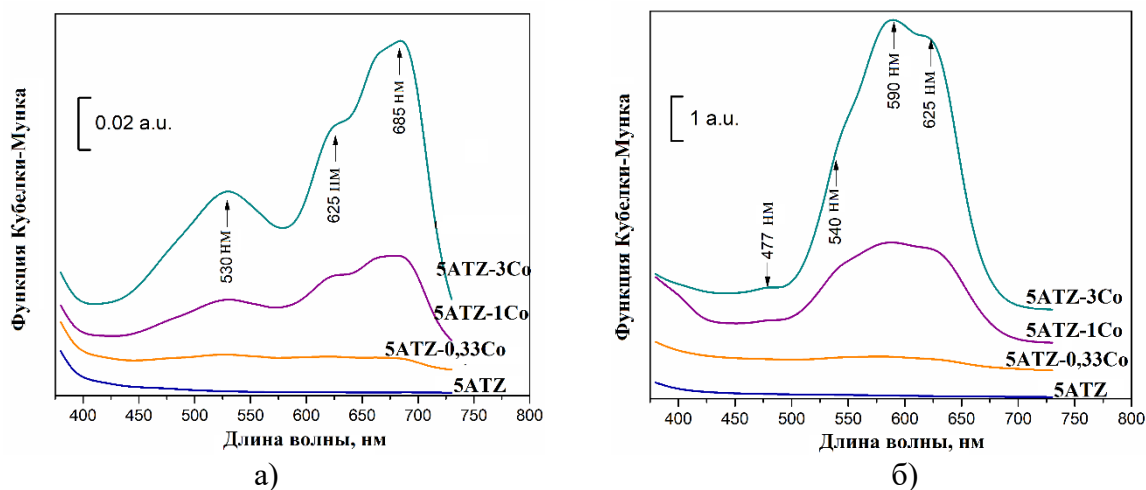


Рисунок 3.53 – Функции Кубелки-Мунка порошков (а) и обожженных при 1400 °С керамик (б) в зависимости от состава

Использование Со-содержащей добавки в составе порошка способствует снижению толщины отвержденного слоя в процессе фотополимеризации суспензии по сравнению с материалами без добавки (рис. 3.54), однако этот эффект был менее выражен по сравнению с материалами состава 10ATZ-Mn. Это можно объяснить тем, что поглощающая способность материалов, содержащих добавку кобальта ниже, чем у Mn-содержащих материалов при длине волны излучения 405 нм.

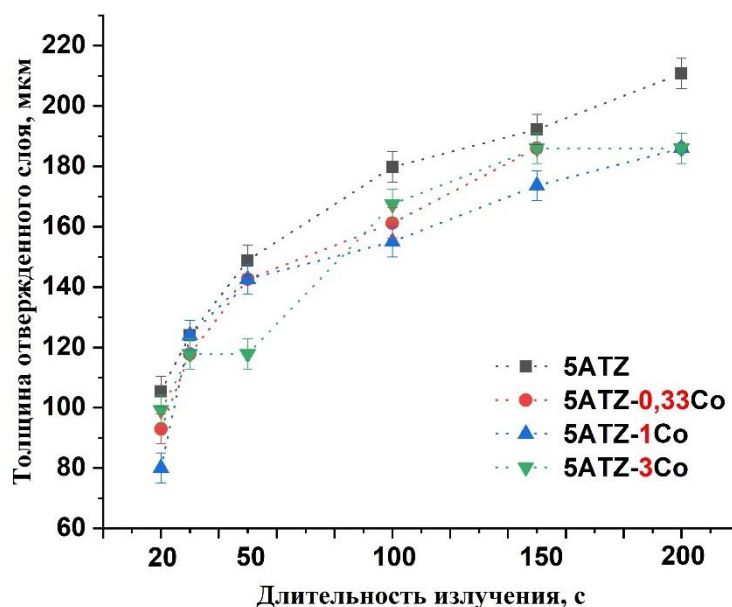


Рисунок 3.54 – Зависимость толщины отвержденного слоя от длительности воздействия УФ и состава суспензии

На рисунке 3.55 представлен модельный эксперимент устойчивости суспензий на основе порошка 5ATZ-Co.

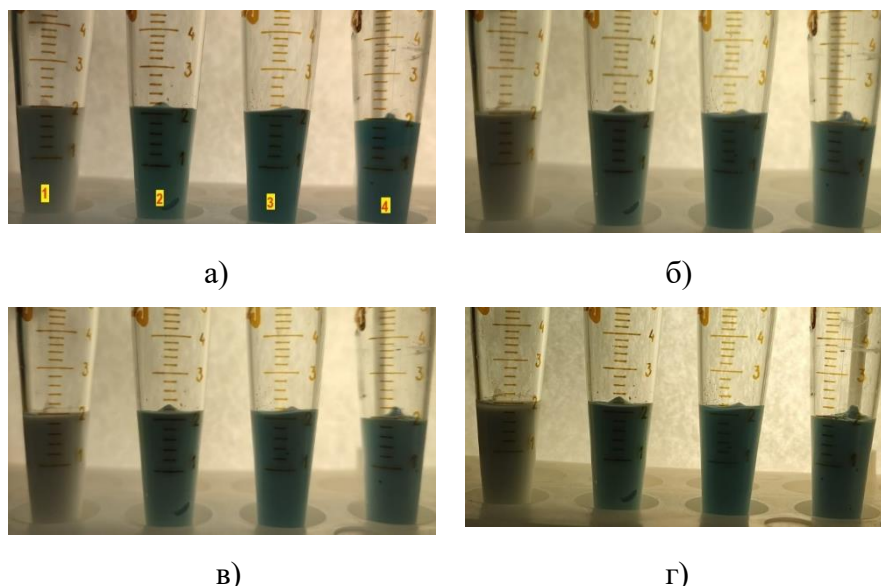


Рисунок 3.55 – Модельный эксперимент устойчивости суспензий на 0 (а), 2 (б), 6 (в) и 19 (г) сутки, где 1 – 5ATZ, 2 – 5ATZ-0,33Co, 3 – 5ATZ-1Co, 4 – 5ATZ-3Co

Из эксперимента было выявлено, что подготовленные суспензии до шести суток сохраняли устойчивость к осаждению частиц порошка для всех составов. После шестых суток на составе 1 (суспензия, на основе порошка 5ATZ и фотополимера) видна граница раздела между осветленной жидкостью и неосветлённой. На других составах вплоть до девятнадцатых суток осаждения не было зарегистрировано.

После проведенных экспериментов для трехмерной печати были выбраны следующие составы: 5ATZ (как контрольный состав) и 5ATZ-0,33Co, который показал высокие механические свойства после обжига при 1400 и 1500 °С (прочность при изгибе  $720 \pm 33$  МПа). Методом ЦСП были получены изделия в форме шестеренок (рис. 3.56). Видно, что изделия состава 5ATZ-0,33Co имеют голубую окраску. Также они имели лучшую передачу геометрических характеристик, что в первую очередь заметно по наличию отверстия в центре изделия.

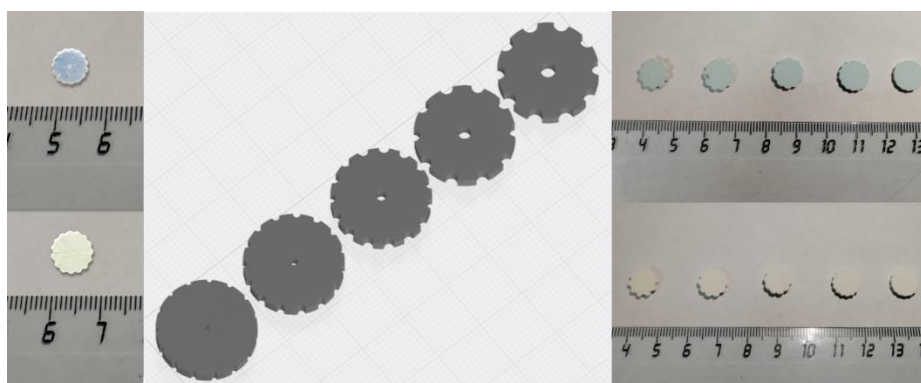


Рисунок 3.56 – 3D-модели шестеренок и сырцы 5ATZ-Co

Согласно данным РЭМ, изделия состава 5ATZ-0,33Co, полученные методом ЦСП, до термообработки характеризовались гладкой границей поверхности и отсутствием визуальных дефектов (рис. 3.57 в). Микроструктура сырцов плотная и образована однородно распределенными частицами порошка в полимерной матрице.

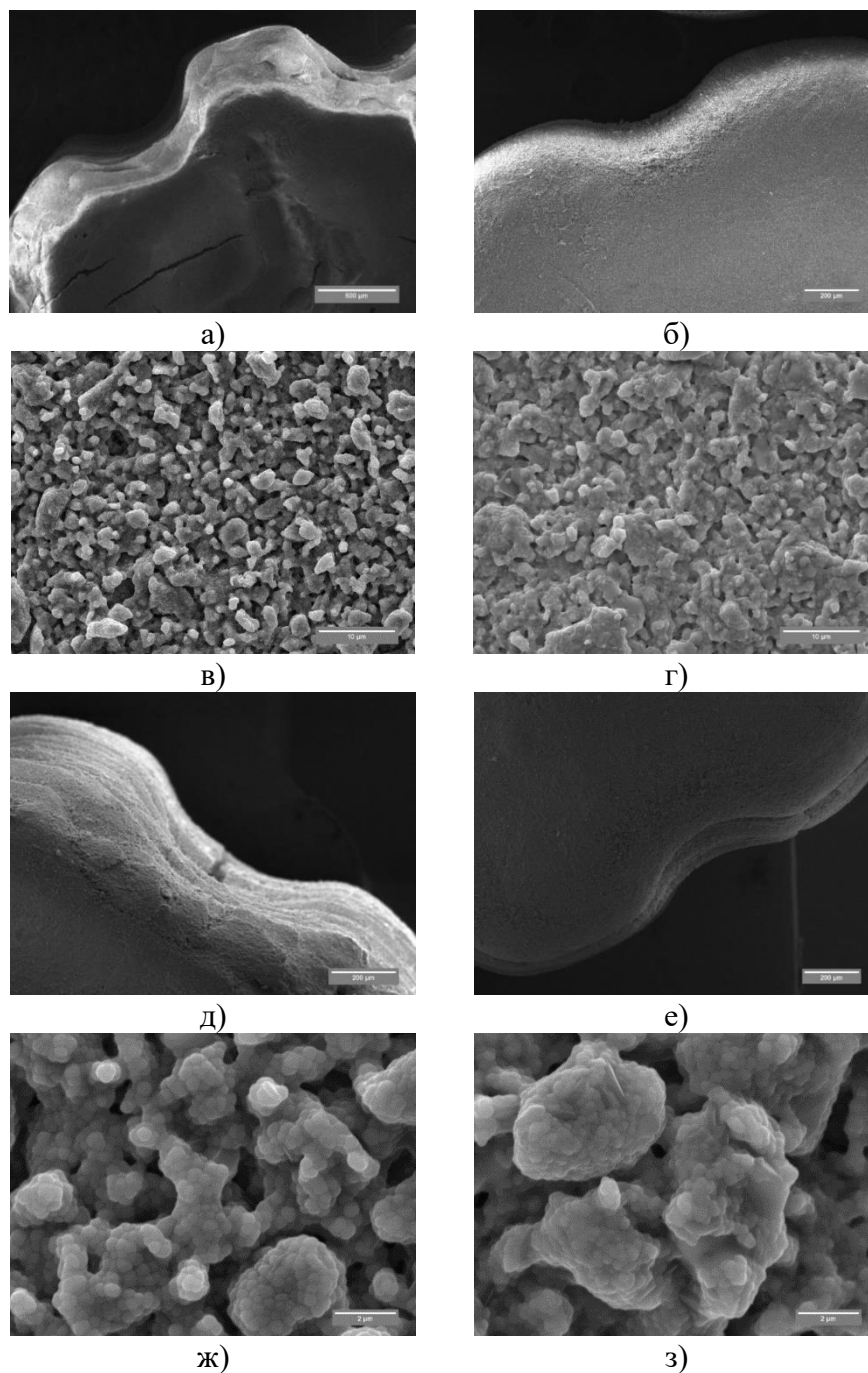


Рисунок 3.57 – РЭМ-изображения 5ATZ (а, в, д, ж) и 5ATZ-0,33Co (б, в, е, з);  
после печати (а, б, в, г) и обжига при 1450 °С (д, е, ж, з)

После обжига при 1450 °С наблюдалась аналогичная тенденция к снижению дефектности и увеличению точности воспроизводства геометрических параметров изделий. Также были

отмечены более плотные контакты между спеченными частицами. Разрешение печати было улучшено за счет введения кобальт-содержащей добавки, которая способствовала изменению цвета суспензии с белого на голубой, согласно данным ультрафиолетовой спектрометрии.

После термической обработки и обжига изделия имели следующий фазовый состав:  $t\text{-ZrO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и незначительную долю  $m\text{-ZrO}_2$  (рис. 3.58).

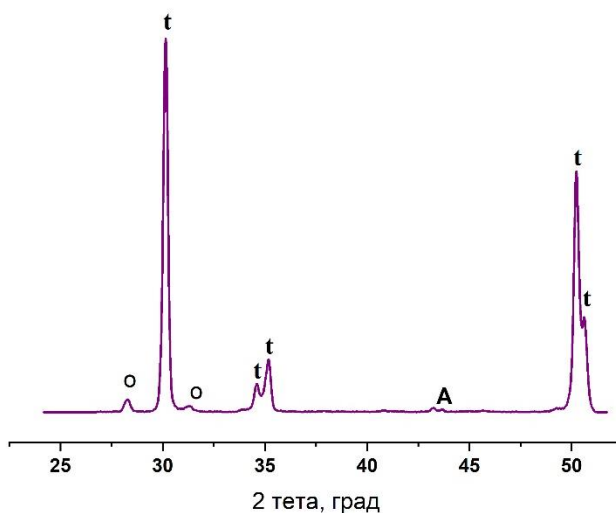
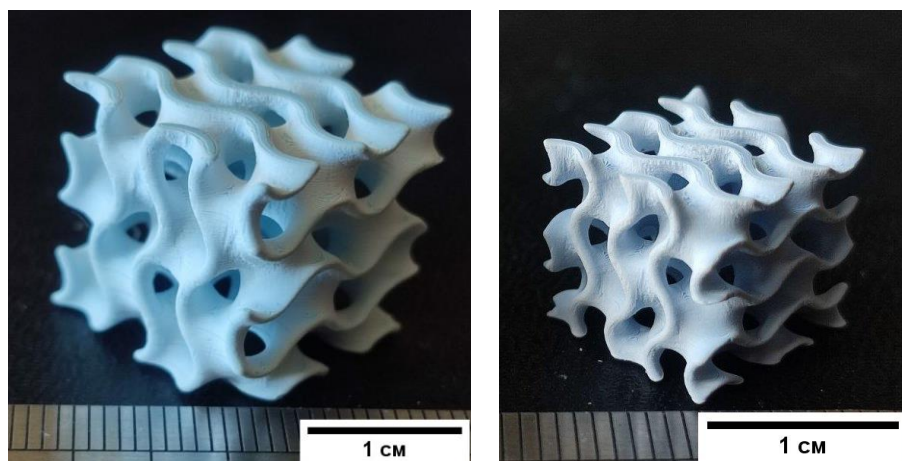


Рисунок 3.58 – Дифрактограмма 5ATZ, полученного с помощью трехмерной печати и термической обработки

После обжига при 1450 °С в изделиях наблюдалась тенденция к снижению дефектности и увеличению точности воспроизводства геометрических параметров для состава 5ATZ-0,33Co (рис. 3.57 д, е). Также на РЭМ-изображениях можно отметить более плотные контакты между спеченными частицами благодаря присутствию добавки. Согласно данным РФА, 5ATZ-0,33Co имели аналогичный фазовый состав, что и 5ATZ. Проведенные механические испытания изделий, полученных методом ЦСП с последующим обжигом при 1550 °С, показали, что микротвердость 10ATZ составила  $8,8 \pm 0,4$  ГПа, для 10ATZ-0,33Co –  $12,0 \pm 0,6$  ГПа. Полученные результаты сопоставимы с результатами, полученными на образцах, изготовленными одноосным прессованием с последующим обжигом.

Также методом ЦСП был изготовлен гироид (рис. 3.59). Усадка после обжига при 1500 °С составила ~ 32 % от исходного изделия, что согласуется с данными для обожженных образцов, полученных одноосным прессованием.



а)

б)

Рисунок 3.59 – Цифровые фотографии гироида после трехмерной печати (а) и термической обработки при 1500 °С (б)

Таким образом, были получены керамические ATZ-материалы, с кобальт-содержащей добавкой. Было установлено, что  $\text{CoO}$  приводит к увеличению плотности, снижению открытой пористости, повышению механических свойств ATZ-материалов. Введение добавки способствовало снижению толщины отвержденного слоя после фотополимеризации, а также позволило получить изделия без видимых дефектов. Изделия, содержащие  $\text{CoO}$ , после трехмерной печати методом ЦСП с последующим обжигом показали наилучшие результаты микротвердости по сравнению с материалами без добавки.

### 3.2.4 Влияние комплексных добавок

Исследование влияния комплексных добавок на основе 5,0 масс.%  $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  и  $\text{MnO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CoO}$  в количестве 0,33 мол.% (5Na-Mn, 5Na-Fe, 5Na-Co) на фазовый состав, формирование микроструктуры, физико-механические свойства проводили на материалах ATZ (содержание  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 5, 10, 20 масс.%) после обжига в температурном диапазоне 1250-1350 °С. Влияние состава добавки на толщину отвержденного слоя после фотополимеризации, формирование микроструктуры на 3D-объектах проводили на 10ATZ-материалах.

#### 3.2.4.1 Исследование фазового состава

Согласно данным РФА, материалы состава 5ATZ, содержащие комплексные добавки, после обжига при 1250-1300 °С характеризовались  $t\text{-ZrO}_2$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Материалы состава 10ATZ, обожженные при 1250 °С, также характеризовались наличием t-ZrO<sub>2</sub> и корунда (рис. 3.60). Отсутствие пиков фазы m-ZrO<sub>2</sub> свидетельствует о стабилизации t-ZrO<sub>2</sub> при введении комплексных добавок.

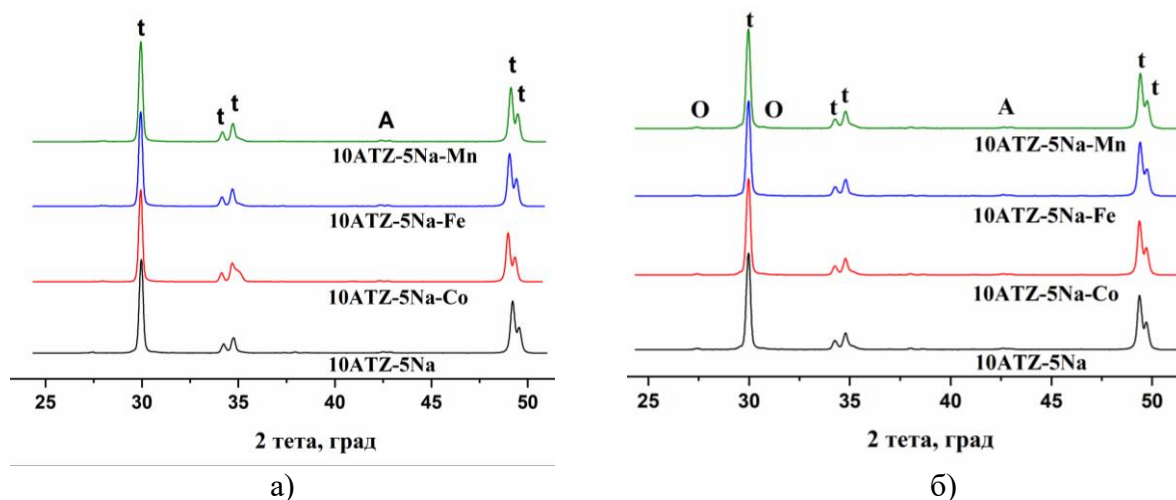


Рисунок 3.60 – Дифрактограммы керамических 10ATZ-материалов после обжига при 1250 (а) и 1300 °С (б) в зависимости от состава, где t – t-ZrO<sub>2</sub>, m – m-ZrO<sub>2</sub>, А – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

В таблице 3.19 приведены значения параметров кристаллической решетки t-ZrO<sub>2</sub> в зависимости от состава керамики, которые показывают, что введение только дисиликата натрия приводит к уменьшению параметров *a* и *c*. Для материалов, содержащих комплексные добавки, наблюдается увеличение параметров по сравнению с 10ATZ и 10ATZ-5Na. Эти изменения возможно связаны с вхождением ионов кобальта, железа и марганца в решетку t-ZrO<sub>2</sub>, однако данное предположение требует дополнительного исследования.

Таблица 3.19 – Параметры (*a*, *c*) и объем (*V*) элементарной ячейки t-ZrO<sub>2</sub> керамики 10ATZ-5Na после обжига при 1250 °С.

Образец	$a \pm 0,005, \text{ \AA}$	$c \pm 0,005, \text{ \AA}$	$V \pm 5 \%, \text{ \AA}^3$
10ATZ	3,6584	5,2559	70,3444
10ATZ-5Na	3,6533	5,2484	70,0483
10ATZ-5Na-Co	3,6653	5,2640	70,7188
10ATZ-5Na-Fe	3,6623	5,2612	70,5655
10ATZ-5Na-Mn	3,6584	5,2582	70,3752

Повышение температуры обжига до 1300 °С приводило к формированию незначительной доли m-ZrO<sub>2</sub> (не более 3,0 масс.%) для всех составов (рис. 3.57 б).

На рисунке 3.61 представлены дифрактограммы материалов 20ATZ-5Na, содержащие комплексные добавки, после обжига при 1350 °С.



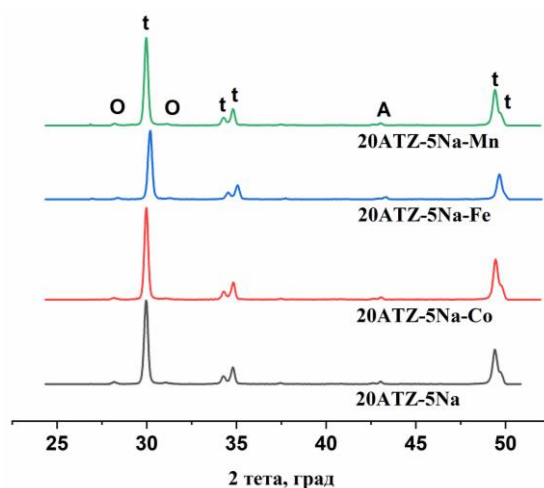


Рисунок 3.61 – Дифрактограммы керамических материалов 20ATZ после обжига при 1350 °С в зависимости от состава, где t – t-ZrO<sub>2</sub>, m – m-ZrO<sub>2</sub>, А – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Материалы состава 20ATZ-5Na, обожженные при 1350 °С, также характеризовались наличием t-ZrO<sub>2</sub>, корунда, незначительной доли m-ZrO<sub>2</sub>.

### 3.2.4.2 Исследование пористости и кажущейся плотности

Результаты измерений открытой пористости и плотности обожженных керамических материалов nATZ-5Na, содержащих комплексные добавки, приведены в таблицах 3.20, 3.21 и 3.22. Видно, что плотность всех материалов увеличивалась с повышением температуры обжига. Материалы 5ATZ-5Na, содержащие комплексные добавки, полученные обжигом при 1300 °С, характеризовались открытой пористостью менее 1,0 % (табл. 3.20).

Таблица 3.20 – Результаты измерений открытой пористости (П) и плотности (ρ) для керамики на основе 5ATZ в зависимости от состава материала и температуры обжига (Т<sub>обж</sub>)

Состав	Т <sub>обж</sub> = 1250 °С		Т <sub>обж</sub> = 1300 °С	
	П, %	ρ, г/см <sup>3</sup>	П, %	ρ, г/см <sup>3</sup>
5ATZ-5Na	6,0±0,3	4,9±0,3	0,10±0,01	5,2±0,3
5ATZ-5Na-Mn	11,5±0,6	4,9±0,3	0,10±0,01	5,1±0,3
5ATZ-5Na-Co	9,8±0,5	4,7±0,2	0,20±0,01	5,1±0,3
5ATZ-5Na-Fe	5,4±0,3	4,6±0,2	0,20±0,01	5,1±0,3

Для материалов 10ATZ-5Na значения открытой пористости снижались с 19,0±1,0 до 3,3±0,2 % по мере роста температуры обжига с 1250 до 1300 °С. Из таблицы 3.21 видно, что введение

комплексных добавок оказывало существенное влияние на значение открытой пористости – уже после обжига при 1250 °С была ниже 1,0 % для всех составов.

Таблица 3.21 – Результаты измерений открытой пористости (П) и плотности (ρ) для керамики 10ATZ в зависимости от состава материала и температуры обжига (Т<sub>обж</sub>)

Состав	Т <sub>обж</sub> = 1250 °С		Т <sub>обж</sub> = 1270 °С		Т <sub>обж</sub> = 1300 °С	
	П, %	ρ, г/см <sup>3</sup>	П, %	ρ, г/см <sup>3</sup>	П, %	ρ, г/см <sup>3</sup>
10ATZ-5Na	19,0±1,0	4,2±0,2	15,5±0,8	4,3±0,2	3,3±0,2	4,8±0,2
10ATZ-5Na-Mn	0,20±0,01	5,2±0,3	0,40±0,02	5,1±0,3	0,8±0,04	5,1±0,3
10ATZ-5Na-Co	0,40±0,02	5,2±0,3	0,10±0,01	5,0±0,3	0,50±0,03	5,0±0,3
10ATZ-5Na-Fe	0,10±0,01	5,1±0,3	0,10±0,01	5,0±0,3	0,40±0,02	4,9±0,3

Материалы 20ATZ характеризовались большими значениями открытой пористости сравнению с 5ATZ и 10ATZ после обжига при 1250 °С (табл. 3.22).

Таблица 3.22 – Результаты измерений открытой пористости (П) и плотности (ρ) для керамики 20ATZ в зависимости от состава материала и температуры обжига (Т<sub>обж</sub>)

Состав	Т <sub>обж</sub> = 1250 °С		Т <sub>обж</sub> = 1300 °С		Т <sub>обж</sub> = 1350 °С	
	П, %	ρ, г/см <sup>3</sup>	П, %	ρ, г/см <sup>3</sup>	П, %	ρ, г/см <sup>3</sup>
20ATZ-5Na	16,6±0,8	4,2±0,2	8,9±0,4	4,5±0,2	4,7±0,2	4,8±0,2
20ATZ-5Na-Mn	15,2±0,8	4,3±0,2	4,7±0,2	4,8±0,2	0,3±0,01	4,9±0,3
20ATZ-5Na-Co	17,9±0,9	4,2±0,2	4,4±0,2	4,7±0,2	2,9±0,1	4,9±0,3
20ATZ-5Na-Fe	13,2±0,7	4,1±0,2	2,7±0,1	4,7±0,2	0,1±0,01	4,8±0,2

Введение комплексных добавок существенно повлияло на значения открытой пористости, однако менее 1,0 % удалось достичь на составах 20ATZ-5Na-Mn и 20ATZ-5Na-Fe после обжига при 1350 °С.

### 3.2.4.3 Исследование микроструктуры

Анализ микроструктуры по данным РЭМ показал, что образцы состава 10ATZ после обжига при 1450 °С характеризовались пористой структурой, состоящей из равномерно распределенных крупных кристаллов до 1,0-1,5 мкм и мелких кристаллов размером 100-200 нм (рис. 3.62 а). Введение дисиликата натрия в 10ATZ-керамику приводило к формированию



равномерной микроструктуры с размером зерен менее 100 нм после обжига при 1250 °С. При этом в материале наблюдались закрытые поры размером до 1,0-2,0 мкм (рис. 3.62 б).

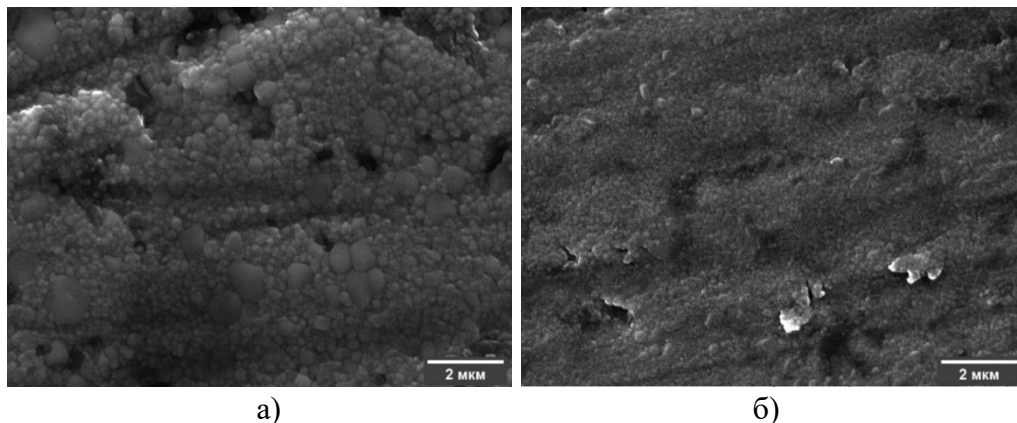


Рисунок 3.62 – РЭМ-изображения 10ATZ после обжига при 1450 °С (а), 10ATZ-5Na после обжига при 1250 °С (б)

Повышение температуры обжига до 1300 °С керамики, содержащей  $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  (10ATZ-5Na), приводило к плотноспеченному состоянию с сохранением закрытых пор размером до 2,0 мкм (рис. 3.63). Размер зерен  $\text{ZrO}_2$  – 100-200 нм.

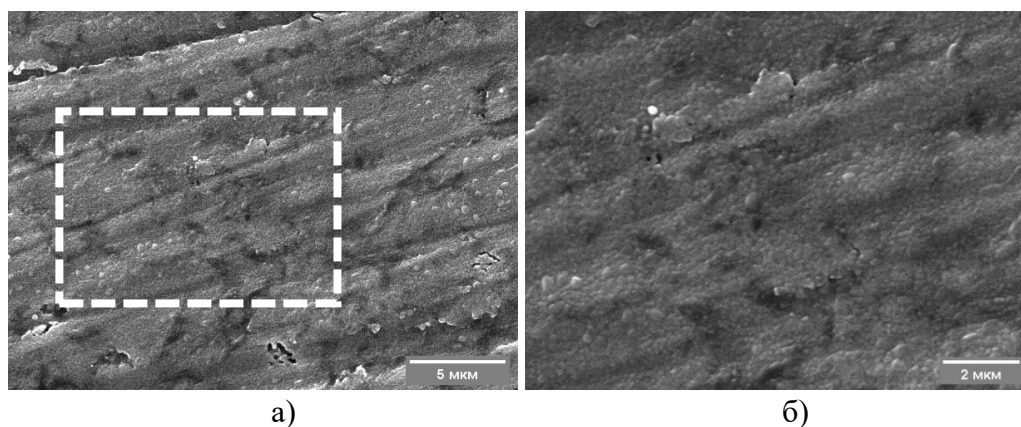


Рисунок 3.63 – РЭМ-изображения 10ATZ-5Na материалов после обжига при 1300 °С, снятых при увеличении 10000 (а) и 20000(б) крат.

Микроструктура материалов, содержащих комплексные добавки (составы 10ATZ-5Na-Co, 10ATZ-5Na-Fe, 10ATZ-5Na-Mn), после обжига при 1250 °С была однородная и плотная (рис. 3.64), состоящая преимущественно из зерен округлой формы размером менее 100 нм.  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , имеющие более темный оттенок, равномерно распределены в матрице из  $\text{ZrO}_2$  и представлены в виде скоплений вытянутой формы, состоящих из мелких зерен размером 50-100 нм. Повышение температуры обжига до 1300 °С приводило к незначительному росту зерен, по сравнению с

материалами, обожженными при 1250 °С. Полученные материалы имели однородную и плотную микроструктуру.

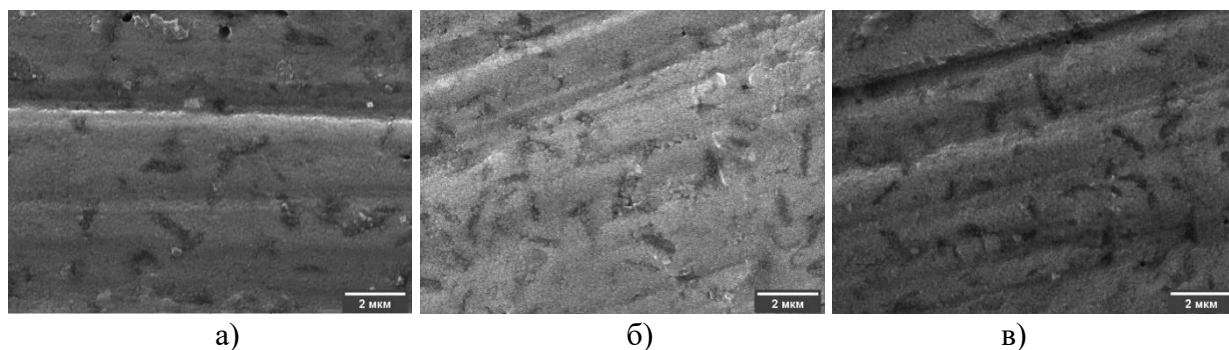


Рисунок 3.64 – РЭМ-изображения 10ATZ-керамик, обожженных при 1250 °С, где 10ATZ-5Na-Co (а), 10ATZ-5Na-Fe (б), 10ATZ-5Na-Mn (в)

На рисунке 3.65 представлены РЭМ изображения керамических материалов состава 20ATZ, содержащих комплексные добавки.

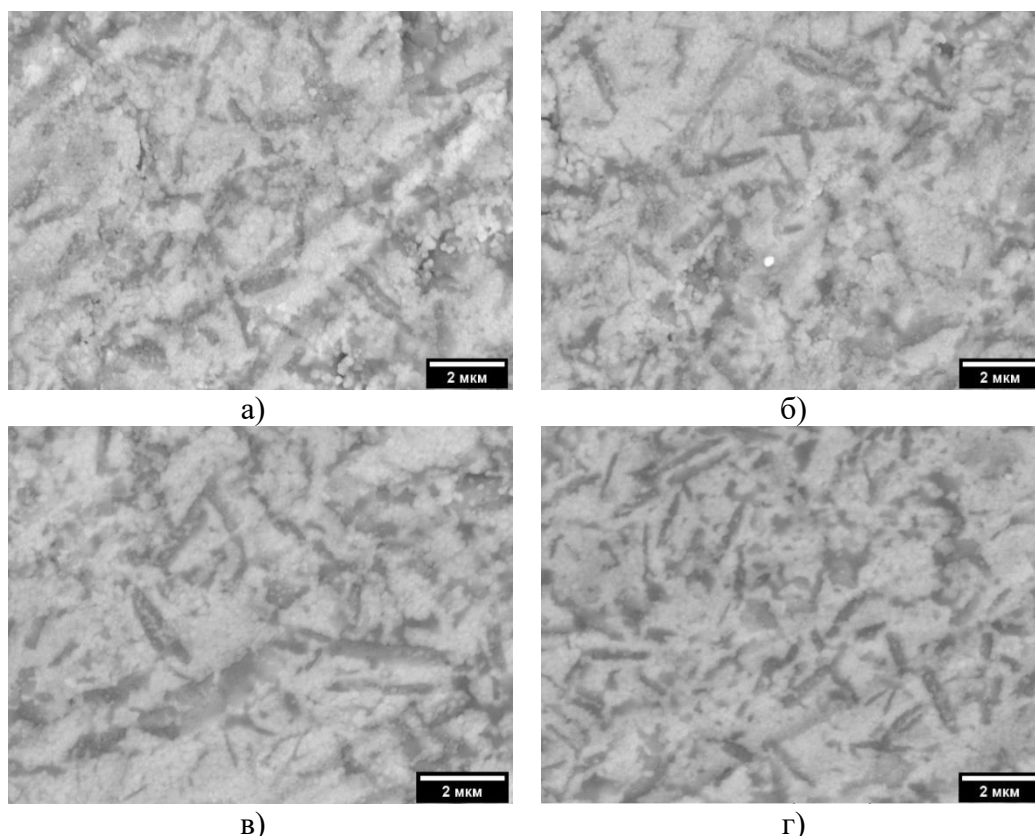


Рисунок 3.65 – РЭМ-изображения 20ATZ после обжига при 1350 °С, где 20ATZ-5Na (а), 20ATZ-5Na-Co (б), 20ATZ-5Na-Fe (в), 20ATZ-5Na-Mn (г)

Керамические материалы 20ATZ, содержащие комплексные добавки, полученные обжигом при 1350 °С, характеризовались наличием округлых зерен  $ZrO_2$  размером 100-200 нм и

равномерным распределением вытянутых зерен  $Al_2O_3$  размером до 2,0 мкм.

### 3.2.4.4 Исследование механических свойств

Прочность при изгибе 10ATZ керамики после обжига при 1450 °С составляла  $530 \pm 27$  МПа (табл. 3.8). Керамические материалы состава 10ATZ-5Na-Mn после обжига при 1250 °С характеризовались прочностью при изгибе  $420 \pm 23$  МПа, а при 1300 °С – до  $500 \pm 16$  МПа, что превышало прочность образцов, содержащих только  $Na_2Si_2O_5$ , практически в 2 раза (рис. 3.66 а).

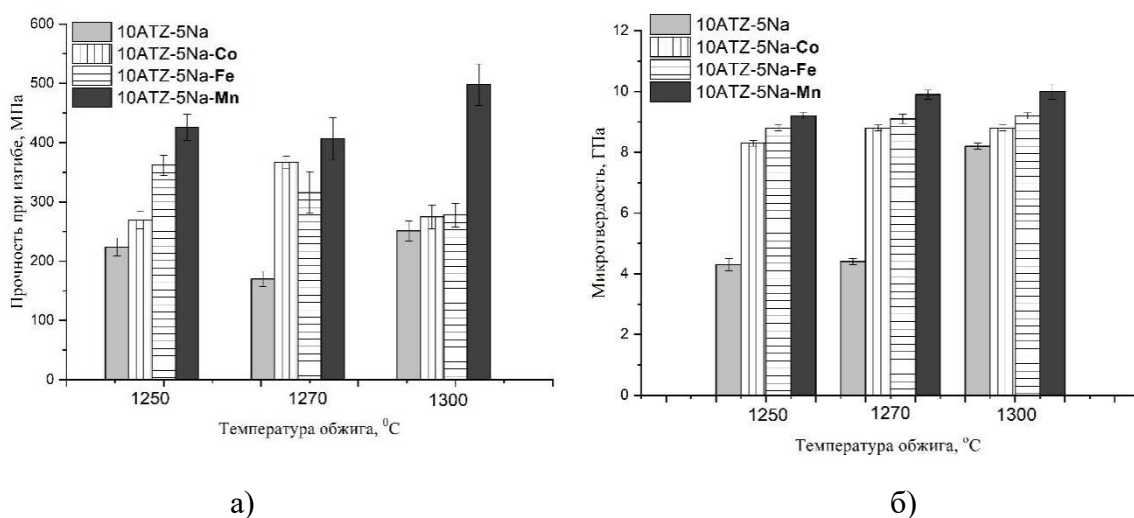


Рисунок 3.66 – Прочность при изгибе (а) и микротвердость (б) 10ATZ-материалов, обожженных в интервале от 1250 до 1300 °С, в зависимости от состава комплексной добавки

Прочность 10ATZ-5Na-Fe снижалась в температурном диапазоне 1250-1300 °С от  $360 \pm 24$  до  $280 \pm 27$  МПа.

Микротвердость таких материалов также была максимальной и возрастала от  $9,2 \pm 0,5$  до  $10,0 \pm 0,5$  ГПа по мере роста температуры обжига с 1250 до 1300 °С (рис. 3.66 б). Необходимо отметить, что комплексные добавки состава 5Na-Co и 5Na-Fe, также обеспечивали значительный рост прочности и микротвердости по сравнению с 10ATZ-5Na.

Трещиностойкость 10ATZ-материалов, обожженных при 1450 °С, составляла  $5,2 \pm 0,3$  МПа·м<sup>1/2</sup>, для материалов 10ATZ-5Na, обожженных при 1250 °С, ее значение не превышало  $4,0 \pm 0,2$  МПа·м<sup>1/2</sup>. Для 10ATZ-5Na-Co после обжига при 1250 °С значение трещиностойкости составило  $5,1 \pm 0,3$  МПа·м<sup>1/2</sup>, для 10ATZ-5Na-Mn –  $5,1 \pm 0,3$  МПа·м<sup>1/2</sup>.

Значения прочности при изгибе 20ATZ-материалов, содержащих комплексные добавки, ниже, чем у 10ATZ-материалов (рис. 3.67).

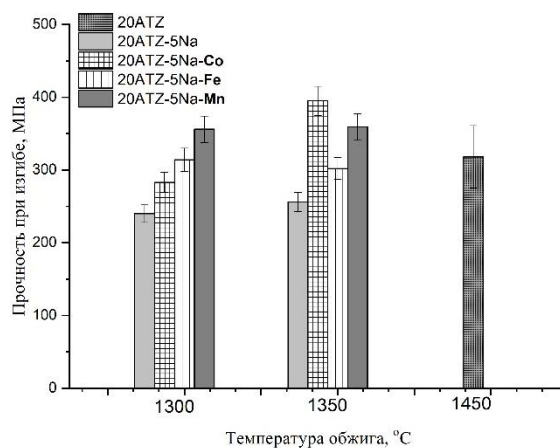


Рисунок 3.67 – Прочность при изгибе 20ATZ-материалов, обожженных от 1300 до 1450 °С, в зависимости от состава

Прочность керамических материалов 20ATZ, обожженных при 1300 °С, находилась в диапазоне 280-360 МПа. Повышение температуры обжига до 1350 °С приводило к незначительному росту прочности для составов 20ATZ-5Na и 20ATZ-5Na-Mn. Для состава 20ATZ-5Na-Co прочность растет с  $283 \pm 14$  (после обжига при 1300 °С) до  $395 \pm 20$  МПа (после обжига при 1350 °С). Микротвердость материалов 20ATZ-5Na, обожженных при 1350 °С, составила  $7,4 \pm 0,4$ , для 20ATZ-5Na-Co –  $8,6 \pm 0,4$ , 20ATZ-5Na-Fe –  $8,9 \pm 0,4$ , 20ATZ-5Na-Mn –  $8,8 \pm 0,4$  ГПа.

### 3.2.4.5 Трехмерная печать

Для исследования влияния комплексных добавок на толщину отвержденного после фотополимеризации слоя и структуру готовых изделий, полученных трехмерной печатью методом ЦСП, были использованы порошки составов 10ATZ-5Na, 10ATZ-5Na-Co, 10ATZ-5Na-Fe и 10ATZ-5Na-Mn. По данным UV-vis спектроскопии построены графики зависимости функции Кубелки-Мунка от состава порошков (рис. 3.68 а). В порошках состава 10ATZ-5Na-Mn на спектрах появляются пики при 432, 560 и 625 нм аналогично составам 10ATZ-Mn. Для порошков состава 10ATZ-5Na-Fe в диапазоне от 380 до 700 нм, характерных для соединений железа пиков не было зарегистрировано, аналогично 10ATZ-Fe. На спектрах состава 10ATZ-5Na-Co появляются пики поглощения при 430, 540, 600 и 630 нм. Полосы поглощения смещены в область длинных длин волн по сравнению с составами без дисиликата натрия. Также стоит отметить, что происходит формирование заметных пиков диффузионного рассеяния, характерных для соединений кобальта, что наблюдается для материала 10ATZ-Co при максимальном содержании добавки.

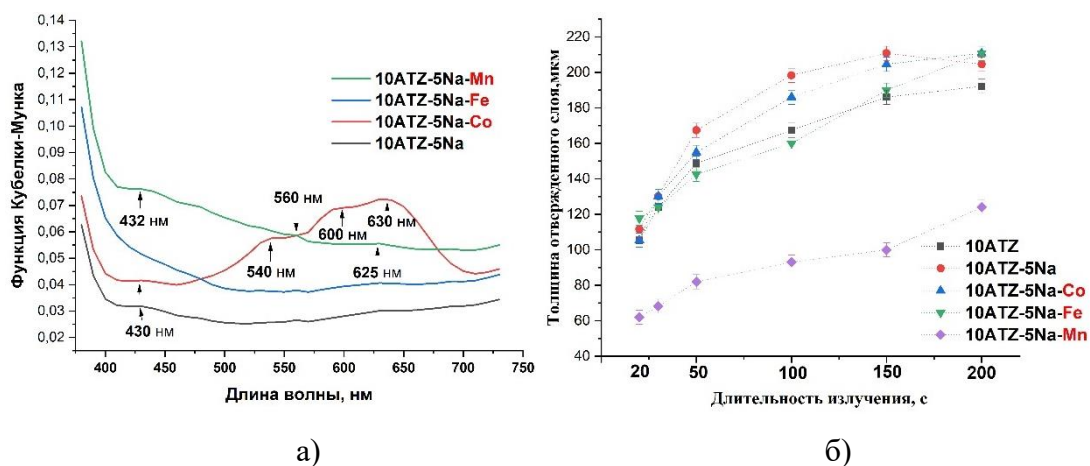


Рисунок 3.68 – Функция Кубелки-Мунка (а) и зависимость толщины отвержденного слоя от длительности излучения и состава суспензии (б)

Введение комплексных добавок (5Na-Co, 5Na-Fe, 5Na-Mn) способствовало снижению толщины отвержденного слоя после фотополимерации, по сравнению составом 10ATZ-5Na (рис. 3.68 б). При этом состав 10ATZ-5Na-Mn продемонстрировал существенно меньшие значения толщины слоя после воздействия излучения среди всех составов как и в случае 10ATZ-Mn (без диоксида натрия).

Для оценки качества трехмерной печати и пространственного разрешения использовали модель в форме шестеренки с толщиной слоя 50 мкм. Согласно данным исследования РЭМ, изделия составов 10ATZ-5Na-Mn и 10ATZ-5Na-Fe после трехмерной печати характеризовались равномерным распределением порошка по всему объему сырца (рис. 3.69, 3.70).

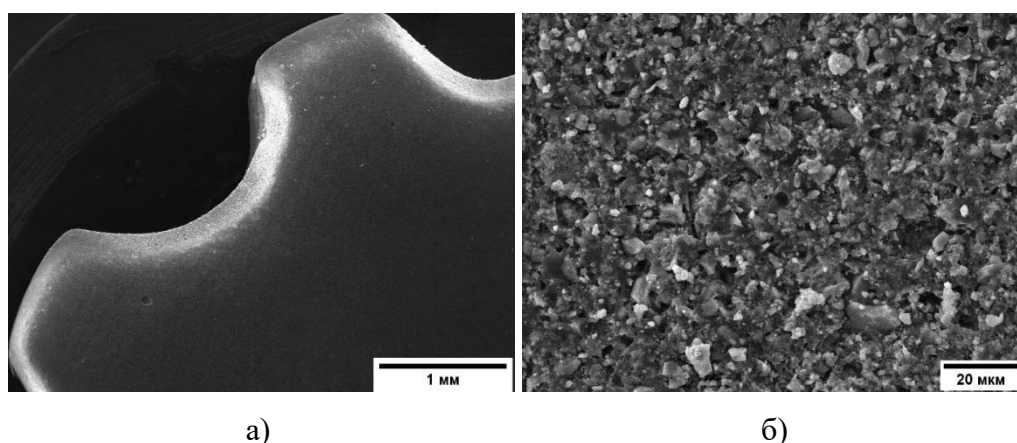


Рисунок 3.69 – РЭМ-изображения после печати изделий состава 10ATZ-5Na-Mn при различных увеличениях

Изделия, полученные методом ЦСП, с последующей термической обработкой при 1450

°С, характеризовались высокой точностью передачи геометрических характеристик. Стоит отметить соответствие толщины слоя напечатанного изделия заявленному. На рисунке 5.70 видно, что изделие состоит из слоев. Толщина одного слоя ~ 50 мкм.

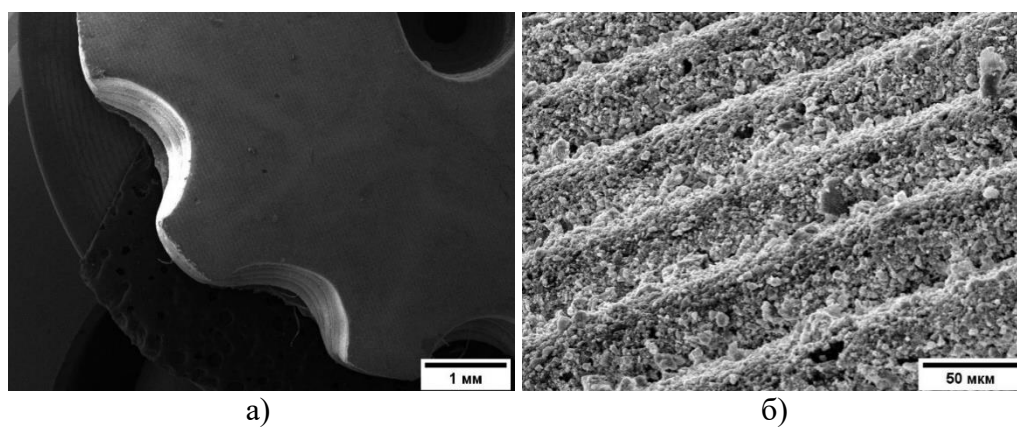


Рисунок 5.70 – РЭМ-изображения изделий после печати состава 10ATZ-5Na-Fe при различных увеличениях

Согласно данным механических испытаний микротвердость изделий составила  $10,5 \pm 0,5$  ГПа для 10ATZ-5Na-Mn и  $11,1 \pm 0,5$  ГПа – 10ATZ-5Na-Fe. Что близко к значениям микротвердости керамических материалов этих же составов, полученных одноосным прессованием с последующим обжигом при 1300 °С.

### ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 3

1. Выявлено влияние концентрации  $Al_2O_3$  на фазовый состав и морфологию и снижение удельной поверхности ATZ-порошков при синтезе осаждением из водных растворов с увеличением концентрации  $Al_2O_3$

2. Установлена оптимальная концентрация MnO, обеспечивающая увеличение плотности и прочности при изгибе ATZ-материалов. В материалах 10ATZ при введении 0,33 мол.% 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 MnO в материалах (до 1,0 мол.%) приводит к увеличению доли m-ZrO<sub>2</sub> до 5,0 масс.%, дальнейшее повышение концентрации до 3,0 мол.% вызывает снижение прочности при изгибе в следствие увеличения доли m-ZrO<sub>2</sub>.

3. Установлено, что Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> способствует улучшению физико-механических свойств. В 10ATZ-материалах при содержании 0,33 мол.% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 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 CoO (0,33 мол.%), которая стабилизирует фазу t-ZrO<sub>2</sub> 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 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±0,6 ГПа, для 10ATZ-0,33Mn – 11,7±0,6 ГПа, трещиностойкость – 6,9±0,3 МПа·м<sup>1/2</sup>.

7. Выявлено влияние комплексных добавок на основе дисиликата натрия и оксидов переходных металлов (MnO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CoO) на фазовый состав, микроструктуру и механические свойства. Установлено, что использование комплексных добавок Na<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub> с MnO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> или CoO стабилизирует высокопрочную фазу t-ZrO<sub>2</sub> при 1250-1270 °С. Материалы 10ATZ, содержащие Na<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub> и MnO после обжига при 1250 °С, характеризовались прочностью 420±23 МПа, а при 1300 °С – до 500±16 МПа. Данные результаты сопоставимы с результатами, достигнутыми на контрольных образцах, обожженных при 1450 °С, без применения добавок. Подобное снижение температуры спекания позволит обеспечить переход на менее дорогостоящее оборудование, в том числе проводить обжиг в камерных печах с силитовыми, а не с хромитлантановыми нагревателями.

8. Выявлено, что введение комплексных добавок вызывает повышение абсорбции света за счет окрашивания порошков. Согласно данным механических испытаний микротвердость изделий, полученных методом ЦСП с последующей термической обработкой, составила 10,5±0,5 ГПа для состава 10ATZ-5Na-Mn и 11,1±0,5 ГПа – 10ATZ-5Na-Fe.



## ГЛАВА 4. ИССЛЕДОВАНИЯ *IN VITRO*

Оценку острой цитотоксичности проводили на гранулированных образцах nATZ, содержащих MnO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> или CoO, после обжига при 1450 °С и 10ATZ-5Na, 10ATZ-5Na-Mn после обжига при 1300 °С, а также на изделии состава 10ATZ-0,33Mn, полученным методом ЦСП с последующим обжигом при 1550 °С. Составы исследуемых материалов приведены в таблице 5.1. Согласно данным эксперимента *in vitro*, было выявлено, что все разработанные составы керамических материалов характеризуются отсутствием острой цитотоксичности на первые сутки культивирования (табл. 4.1).

Таблица 4.1 – Величина оптической плотности (OD) раствора формазана (МТТ-тест), пула жизнеспособных клеток (ПЖК) и индекса токсичности (ИТ) при культивировании клеток остеосаркомы человека MG-63 в вытяжках на основе составов ATZ

Контроль/образец	OD (M±m), у.е.	ПЖК, %	ИТ, %
ПРС (отрицательный контроль)	0,245±0,009	100,0	0,0
5ATZ	0,219±0,002	89,4	10,6
5ATZ-0,33Co	0,242±0,002	98,8	1,2
<b>5ATZ-1Co</b>	<b>0,252±0,04</b>	<b>102,9</b>	<b>0,0</b>
5ATZ-3Co	0,241±0,007	98,4	1,6
10ATZ-0,33Co	0,225±0,011	78,1	21,9
10ATZ-3Co	0,247±0,003	85,8	14,2
10ATZ-0,33Fe	0,228±0,011	79,2	20,8
3Y-TZP-10Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	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±0,022	72,9	26,1
<b>10ATZ-0,33Mn (3D объект)</b>	<b>0,334±0,005</b>	<b>118,4</b>	<b>0,0</b>
10ATZ-5Na	0,277±0,005	98,2	1,8
<b>10ATZ-5Na-Mn</b>	<b>0,326±0,004</b>	<b>115,6</b>	<b>0,0</b>

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

Величина ПЖК клеток остеосаркомы и, соответственно, индекса токсичности вытяжек образцов свидетельствуют об отсутствии острой токсичности разработанной и синтезированной



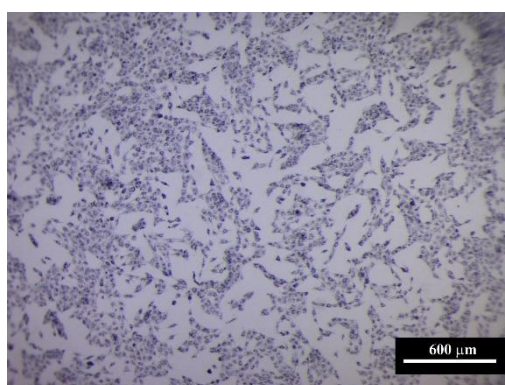
партии керамических материалов: от 71 до 97 % клеточной популяции выживало после 72 часов культивирования в ПРС на основе их вытяжек (индекс токсичности варьировал в пределах 26,1-3,5 %, соответственно).

Керамические материалы 5ATZ-Co нетоксичны: после 24 ч инкубации клеток MG-63 величина ПЖК была близка к контрольным значениям и составляла 89-102,9 %, индекс токсичности 1,2-11,0 %. Значения pH экстрактов показали нейтральную реакцию. При увеличении времени роста клеток до двух и трех суток выявленная тенденция сохранялась: популяция MG-63 росла равномерно без явных признаков токсичности (менее 30 %) (табл. 4.2).

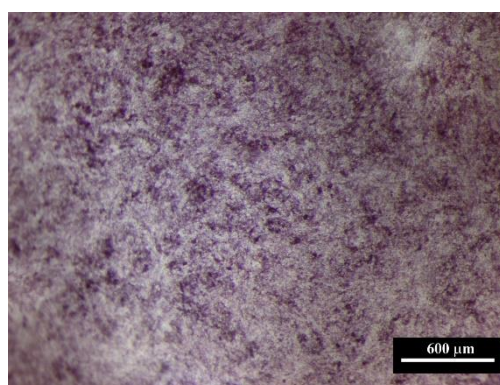
Таблица 4.2 – Величина оптической плотности (OD) раствора формазана (МТТ-тест), пула жизнеспособных клеток (ПЖК) и индекса токсичности (ИТ) при культивировании клеток остеосаркомы человека MG-63 в вытяжках на основе составов ATZ

Контроль/ образец	Время, сутки								
	1			2			3		
	OD, у.е.	ПЖК, %	ИТ, %	OD, у.е.	ПЖК, %	ИТ, %	OD, у.е.	ПЖК, %	ИТ, %
5ATZ	0,219 ±0,002	89,4	10,6	0,440 ±0,010	90,9	9,1	0,633 ±0,016	80,8	19,2
5ATZ-0,33Co	0,242 ±0,002	98,8	1,2	0,446 ±0,001	92,1	7,9	0,632 ±0,005	80,7	19,3
5ATZ-1Co	0,252 ±0,04	102,9	0,0	0,454 ±0,006	93,8	6,2	0,651 ±0,006	83,1	16,9
5ATZ-3Co	0,241 ±0,007	98,4	1,6	0,457 ±0,003	94,4	5,6	0,678 ±0,002	86,6	13,4
Control (CGM)	0,245 ±0,009	100,0	0,0	0,484 ±0,003	100,0	0,0	0,783 ±0,007	100,0	0,0

Культивирование клеток остеосаркомы человека MG-63 через первые и третьи сутки представлены на рисунке 4.1. По данным *in vitro* выявлено, что введение CoO не приводило к цитотоксичности, все материалы продемонстрировали цитосовместимость.



а)



б)

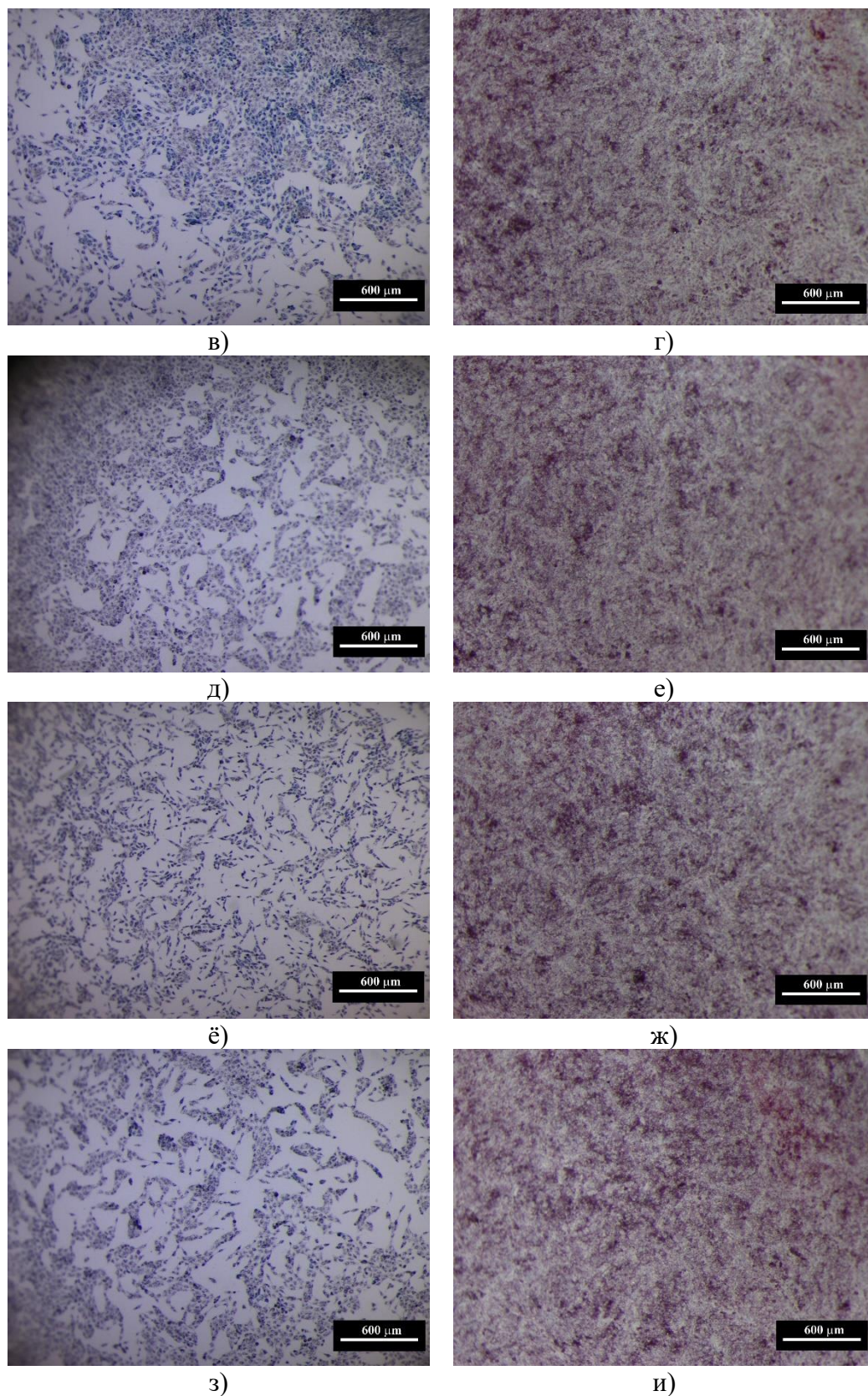


Рисунок 4.1 – Популяция клеток остеосаркомы человека MG-63 через 1 (а, в, д, ё, з) и 3 (б, г, е, ж, и) сутки, где: полистирен (а, б); 5ATZ (в, г), 5ATZ-0,33Co (д, е), 5ATZ-1Co (ё, ж) и 5ATZ-3Co (з, и)

При оценке роли  $Al_2O_3$  в nATZ обнаружено, что на седьмые сутки опыта в группах с 10,0 и

20,0 масс.% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> отмечено значение оптической плотности раствора формазана, статистически значимо превышающее контрольные показатели (1,808 и 1,766 у.е., соответственно, по сравнению с 1,308 у.е. в контроле).

В условиях культивирования клеток MG-63 в присутствии образцов 10ATZ-Mn на протяжении двух недель с регулярной сменой ПРС на свежую порцию продемонстрирована цитосовместимость всех вышеперечисленных образцов материалов. Действительно, скорость клеточной экспансии поверхности культурального пластика и самих образцов через семь дней культивирования статистически достоверно превышала контрольные значения: величина оптической плотности раствора формазана во всех опытных группах в этот период была выше, чем в контроле. К 14-м суткам эксперимента клеточная популяция MG-63 для образцов 10ATZ практически сравнялась с контролем, для остальных материалов была статистически достоверно ниже, чем контроле (табл.4.3).

Таблица 4.3 – Оптическая плотность раствора формазана (OD, МТТ-тест) при культивировании клеток остеосаркомы человека MG-63 на полистирене (контроль) и образцах 10ATZ-Mn в динамике эксперимента

№	Контроль/образец	Значения OD (у.е.) в динамике наблюдения (сутки)				
		1	3	7	10	14
	Полистирен (контроль клеток)	0,141±0,004	0,448±0,015	0,732±0,011	1,890±0,043	2,092±0,030
1	10ATZ	0,122±0,005	0,499±0,008	0,837±0,010	1,952±0,030	2,027±0,037
2	10ATZ-0,33Mn	0,128±0,004	0,543±0,009	0,857±0,018	1,885±0,060	1,894±0,047
3	10ATZ-1Mn	0,140±0,001	0,512±0,009	0,868±0,018	1,826±0,048	1,798±0,042
4	10ATZ-3Mn	0,135±0,009	0,529±0,017	0,882±0,033	1,688±0,052	1,733±0,032

Заключение о цитосовместимости данных образцов подтверждается также данными таблицы 4.4 о величине ПЖК в разных опытных группах, которая составляла 83-130%.

Таблица 4.4 – Величина популяции жизнеспособных клеток (ПЖК, %) в динамике культивирования клеток остеосаркомы человека MG-63 на образцах 10ATZ-Mn

№	Контроль/образец	ПЖК в разные сроки эксперимента, сутки				
		1	3	7	10	14
	Полистирен (контроль клеток)	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
1	10ATZ	86,5	111,4	114,3	103,3	96,9
2	10ATZ-0,33Mn	90,8	121,2	117,1	99,7	90,5
3	10ATZ-1Mn	99,3	114,3	118,6	96,6	85,9



4	10ATZ-3Mn	95,7	118,1	120,5	89,3	82,8
---	-----------	------	-------	-------	------	------

Таким образом, введение добавок перспективно с точки зрения улучшения его матричных (для клеток) свойств ATZ-материалов. Также полученные результаты об отсутствии острой токсичности вытяжек образцов керамики

#### **ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 4**

Разработаны нетоксичные для клеток составы керамики на основе ATZ, содержащие CoO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> или MnO, а также комплексные добавки. Исследования *in vitro* подтвердили отсутствие острой цитотоксичности и наличие цитосовместимости для всех исследуемых материалов и перспективность их применения в качестве материалов для биомедицинского применения.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, по результатам работы разработаны и получены керамические материалы  $ZrO_2 - 3,0$  мол.%  $Y_2O_3$ , содержащие от 5 до 20 масс.%  $Al_2O_3$  и  $MnO$ ,  $Fe_2O_3$  или  $CoO$ , характеризующиеся повышенными значениями механических свойств при пониженных температурах обжига, а также отсутствием острой цитотоксичности и цитосовместимостью. Введение  $MnO$  обеспечивало рост прочности при трехточечном изгибе от  $530 \pm 27$  до  $854 \pm 34$  МПа и микротвердости от  $8,3 \pm 0,4$  до  $11,1 \pm 0,5$  ГПа при  $1450$  °С для 10ATZ и 10ATZ-0,33Mn соответственно. При введении  $CoO$  в 5ATZ прочность при трехточечном изгибе повышалась в 2,4 раза по сравнению с материалами без добавки до  $720 \pm 20$  МПа.

Исследовано влияние добавок на основе марганца и кобальта на интенсивность абсорбции света. Было выявлено снижение толщины формирующегося слоя при воздействии УФ-излучения суспензий, содержащих добавки. Установлены оптимальные условия трехмерной печати керамических изделий. С использованием метода ЦСП получены керамические изделия составов, которые характеризовались величиной микротвердости  $12,0 \pm 0,6$  ГПа при введении добавки на основе кобальта и  $11,7 \pm 0,6$  ГПа – марганца.

Полученные результаты свидетельствуют о перспективности применения разработанных составов в качестве материалов для изготовления керамических изделий сложной формы, в том числе трехмерной печатью методом ЦСП.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Жигачев А. О., Головин Ю. И., Умрихин А. В., Коренков В. В., Тюрин А. И., Родаев В. В., Дьячек Т. А., Фарбер Б. Я. Высокотехнологичная наноструктурная керамика на основе диоксида циркония. М: АО «РИНЦ «ТЕХНОСФЕРА». – 2020. – С. 370.
2. Graeve O. A. Zirconia // Ceramic and glass materials: structure, properties and processing. – Boston, MA: Springer US, 2008. – С. 169-197.
3. Fedorov P. P., Yarotskaya E. G. Zirconium dioxide. Review // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2021. – Т. 23. – №. 2 (eng). – С. 170-188.
4. Баринов С. М., Шевченко В. Я. Техническая керамика // М.: Наука. – 1993. – Т. 187. – С. 7.
5. Geller R. F., Yavorsky P. J. Effects of some oxide additions on the thermal length changes of zirconia // J. Research Natl. Bur. Standards. – 1945. – Т. 35. – №. 1. – С. 87-110.
6. Juarez R. E., Lamas D.G., Lascalea G.E., Walsöe de Reza N.E. Synthesis and structural properties of zirconia-based nanocrystalline powders and fine-grained ceramics // Defect and Diffusion Forum. – Trans Tech Publications Ltd, 2000. – Т. 177. – С. 1-28.
7. Agarkov D. A., Borik M. A., Bredikhin S. I., Burmistrov I. N., Eliseeva G. M., Kolotygin V. A., Kulebyakin A. V., Kuritsyna I. E., Lomonova E. E., Milovich F. O., Myzina V. A., Ryabochkina P. A., Tabachkova N. Yu., Volkova T. V. Structure and transport properties of zirconia crystals co-doped by scandia, ceria and yttria // Journal of Materiomics. – 2019. – Т. 5. – №. 2. – С. 273-279.
8. Kelly J. R., Denry I. Stabilized zirconia as a structural ceramic: an overview // Dental materials. – 2008. – Т. 24. – №. 3. – С. 289-298.
9. Lugh V., Sergo V. Low temperature degradation-aging-of zirconia: A critical review of the relevant aspects in dentistry // Dental materials. – 2010. – Т. 26. – №. 8. – С. 807-820.
10. Jin X. J. Martensitic transformation in zirconia containing ceramics and its applications // Current Opinion in Solid State and Materials Science. – 2005. – Т. 9. – №. 6. – С. 313-318.
11. Liu X. Q., Chen X. M. Microstructures and mechanical properties of 8Y-FSZ ceramics with BaTiO<sub>3</sub> additive // Ceramics international. – 2004. – Т. 30. – №. 8. – С. 2269-2275.
12. Fergus J. W. Electrolytes for solid oxide fuel cells // Journal of power sources. – 2006. – Т. 162. – №. 1. – С. 30-40.
13. Lee J. H. Review on zirconia air-fuel ratio sensors for automotive applications // Journal of materials science. – 2003. – Т. 38. – С. 4247-4257.
14. Liu L., Zhou Z., Tian H., Li J. Effect of bismuth oxide on the microstructure and electrical conductivity of yttria stabilized zirconia // Sensors. – 2016. – Т. 16. – №. 3. – С. 369.
15. Oh E. O., Whang C. M., Lee Y. R., Lee J. H., Yoon K. J., Kim B. K., Son J. W., Lee J. H., Lee H. W. Thin film yttria-stabilized zirconia electrolyte for intermediate-temperature solid oxide fuel cells

(IT-SOFCs) by chemical solution deposition // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2012. – T. 32. – №. 8. – C. 1733-1741.

**16.** Borik M. A., Bublik V. T., Kulebyakin A. V., Lomonova E. E., Milovich F. O., Myzina V. A., Osiko V. V., Tabachkova N. Y. Phase composition, structure and mechanical properties of PSZ (partially stabilized zirconia) crystals as a function of stabilizing impurity content // *Journal of alloys and compounds*. – 2014. – T. 586. – C. S231-S235.

**17.** Li Q., Ling Y., Zheng H., Chen G., Chen J., Koppala S., Jiang Q., Li K., Omran M., Gao L. Phase microstructure and morphology evolution of MgO-PSZ ceramics during the microwave sintering process // *Ceramics International*. – 2021. – T. 47. – №. 11. – C. 15849-15858.

**18.** Wei W.C.J., Lin Y.P. Mechanical and thermal shock properties of size graded MgO-PSZ refractory // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2000. – T. 20. – №. 8. – C. 1159-1167.

**19.** Chen G., Ling Y., Li Q., Zheng H., Li K., Jiang Q., Chen J., Omran M., Gao L. Crystal structure and thermomechanical properties of CaO-PSZ ceramics synthesised from fused  $ZrO_2$  // *Ceramics International*. – 2020. – T. 46. – №. 10. – C. 15357-15363.

**20.** Denry I., Kelly J. R. State of the art of zirconia for dental applications // *Dental materials*. – 2008. – T. 24. – №. 3. – C. 299-307.

**21.** Nettleship I., Stevens R. Tetragonal zirconia polycrystal (TZP) — A review // *International journal of high technology ceramics*. – 1987. – T. 3. – №. 1. – C. 1-32.

**22.** Zhang Y. L., Jin X. J., Rong Y. H., Hsu T. Y., Jiang D. Y., Shi J. L. On the t→m martensitic transformation in Ce-Y-TZP ceramics // *Acta materialia*. – 2006. – T. 54. – №. 5. – C. 1289-1295.

**23.** Trunec M. Effect of grain size on mechanical properties of 3Y-TZP ceramics // *Ceramics–Silikáty*. – 2008. – T. 52. – №. 3. – C. 165-171.

**24.** Cavalcanti A. N., Foxton R. M., Watson T. F., Oliveira M. T., Giannini M., Marchi G. M. Y-TZP ceramics: key concepts for clinical application // *Operative dentistry*. – 2009. – T. 34. – №. 3. – C. 344-351.

**25.** Hannink R. H. J., Kelly P. M., Muddle B. C. Transformation toughening in zirconia-containing ceramics // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2000. – T. 83. – №. 3. – C. 461-487.

**26.** Nevarez-Rascon A., Aguilar-Elguezabal A., Orrantia E., Bocanegra-Bernal M. H. On the wide range of mechanical properties of ZTA and ATZ based dental ceramic composites by varying the  $Al_2O_3$  and  $ZrO_2$  content // *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. – 2009. – T. 27. – №. 6. – C. 962-970.

**27.** Tang D., Lee K. J., Xu J., Lim H. B., Park K., Cho W. S. Effect of the  $Al_2O_3$  content on the mechanical properties and microstructure of 3Y-TZP ceramics for dental applications // *Metals and Materials International*. – 2012. – T. 18. – C. 545-551.

**28.** Maji A., Choubey G. Microstructure and mechanical properties of alumina toughened zirconia

(ATZ) // *Materials Today: Proceedings.* – 2018. – T. 5. – №. 2. – C. 7457-7465.

29. Sequeira S., Fernandes M. H., Neves N., Almeida M. M. Development and characterization of zirconia–alumina composites for orthopedic implants // *Ceramics International.* – 2017. – T. 43. – №. 1. – C. 693-703.
30. Garvie R. C., Urbani C., Kennedy D. R., McNeuer J. C. Biocompatibility of magnesia-partially stabilized zirconia (Mg-PSZ) ceramics // *Journal of Materials Science.* – 1984. – T. 19. – C. 3224-3228.
31. Christel P., Meunier A., Heller M., Torre J. P., Peille C. N. Mechanical properties and short-term in vivo evaluation of yttrium-oxide-partially-stabilized zirconia // *Journal of biomedical materials research.* – 1989. – T. 23. – №. 1. – C. 45-61.
32. Drummond J. L. In vitro aging of yttria-stabilized zirconia // *Journal of the American Ceramic Society.* – 1989. – T. 72. – №. 4. – C. 675-676.
33. Inokoshi M., Zhang F., De Munck J., Minakuchi S., Naert I., Vleugels J., Van Meerbeek B., Vanmeensel K. Influence of sintering conditions on low-temperature degradation of dental zirconia // *Dental materials.* – 2014. – T. 30. – №. 6. – C. 669-678.
34. Chevalier J., Gremillard L., Deville S. Low-temperature degradation of zirconia and implications for biomedical implants // *Annu. Rev. Mater. Res.* – 2007. – T. 37. – C. 1-32.
35. Li J. F., Watanabe R. Phase transformation in  $Y_2O_3$ -partially-stabilized  $ZrO_2$  polycrystals of various grain sizes during low-temperature aging in water // *Journal of the American Ceramic Society.* – 1998. – T. 81. – №. 10. – C. 2687-2691.
36. Abreu L. G., Quintino M. N., Alves M. F., Habibe C. H., Ramos A. S., Santos C. Influence of the microstructure on the life prediction of hydrothermal degraded 3Y-TZP bioceramics // *Journal of Materials Research and Technology.* – 2020. – T. 9. – №. 5. – C. 10830-10840.
37. Zhang F., Vanmeensel K., Inokoshi M., Batuk M., Hadermann J., Van Meerbeek B., Naert I., Vleugels J. 3Y-TZP ceramics with improved hydrothermal degradation resistance and fracture toughness // *Journal of the European Ceramic Society.* – 2014. – T. 34. – №. 10. – C. 2453-2463.
38. Lakiza S. N., Lopato L. M., Nazarenko L. V., Zaitseva Z. A. The liquidus surface in the  $Al_2O_3$ - $ZrO_2$ - $Y_2O_3$  phase diagram // *Powder Metallurgy and Metal Ceramics.* – 1995. – T. 33. – №. 11. – C. 595-598.
39. Lakiza S. N., Lopato L. M., Shevchenko A. V. Interactions in the  $Al_2O_3$ - $ZrO_2$ - $Y_2O_3$  system // *Powder Metallurgy and Metal Ceramics.* – 1995. – T. 33. – №. 9. – C. 486-490.
40. Li J. F., Watanabe R. Influence of a small amount of  $Al_2O_3$  addition on the transformation of  $Y_2O_3$ -partially stabilized  $ZrO_2$  during annealing // *Journal of materials science.* – 1997. – T. 32. – №. 5. – C. 1149-1153.
41. Wu Z., Li N., Wen Y. Effect of a small amount of  $Al_2O_3$  addition on the hydrothermal degradation of 3Y-TZP // *Journal of Materials Science.* – 2013. – T. 48. – C. 1256-1261.



42. Santos C., Teixeira L. H. P., Daguano J. K. M. F., Rogero S. O., Strecker K. Elias C. N. Mechanical properties and cytotoxicity of 3Y-TZP bioceramics reinforced with Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> particles // *Ceramics International*. – 2009. – Т. 35. – №. 2. – С. 709-718.
43. Kwon N. H., Kim G. H., Song H. S., Lee H. L. Synthesis and properties of cubic zirconia–alumina composite by mechanical alloying // *Materials Science and Engineering: A*. – 2001. – Т. 299. – №. 1-2. – С. 185-194.
44. Seo J. Y., Oh D., Kim D. J., Kim K. M., Kwon J. S. Enhanced mechanical properties of ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dental ceramic composites by altering Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> form // *Dental Materials*. – 2020. – Т. 36. – №. 4. – С. e117-e125.
45. Дмитриевский А. А., Тюрин А. И., Жигачев А. О., Жигачева Д. Г., Овчинников П. Н. Влияние содержания корунда и температуры спекания на механические свойства керамических композитов CaO–ZrO<sub>2</sub>–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> // *Письма в журнал технической физики*. – 2018. – Т. 44. – №. 4. – С. 25-33.
46. Zhang F., Li L., Wang E. Effect of micro-alumina content on mechanical properties of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/3Y-TZP composites // *Ceramics International*. – 2015. – Т. 41. – №. 9. – С. 12417-12425.
47. Lee D. Y., Kim D. J., Kim B. Y. Influence of alumina particle size on fracture toughness of (Y, Nb)-TZP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composites // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2002. – Т. 22. – №. 13. – С. 2173-2179.
48. Lee D. Y., Kim D. J., Song Y. S. Chromaticity, hydrothermal stability, and mechanical properties of t-ZrO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composites doped with yttrium, niobium, and ferric oxides // *Materials Science and Engineering: A*. – 2000. – Т. 289. – №. 1-2. – С. 1-7.
49. Андрианов Н. Т., Балкевич В. Л., Беляков А. В., Власов А. С., Гузман И. Я., Лукин Е. С., Мосин Ю. М., Скидан Б.С. Химическая технология керамики: учеб. пособие для вузов/Под ред. ИЯ Гузмана //М.: ООО Риф «Стройматериалы», 2012.–496 с. – 2011.
50. Hsu Y. W., Yang K. H., Chang K. M., Yeh S. W., Wang M. C. Synthesis and crystallization behavior of 3 mol% yttria stabilized tetragonal zirconia polycrystals (3Y-TZP) nanosized powders prepared using a simple co-precipitation process // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2011. – Т. 509. – №. 24. – С. 6864-6870.
51. Chen P., Liu Q., Li X., Feng Y., Chen X., Liu X., Wu L., Li J. Influence of terminal pH value on co-precipitated nanopowders for yttria-stabilized ZrO<sub>2</sub> transparent ceramics // *Optical Materials*. – 2019. – Т. 98. – С. 109475.
52. Furlani E., Aneggi E., Maschio S. Effects of milling on co-precipitated 3Y-PSZ powders // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2009. – Т. 29. – №. 9. – С. 1641-1645.

53. Liu Q., Chen P., Jiang N., Zhang X., Li X., Su S., Hu Z., Chen H., Xie T., Li J. Fabrication and characterizations of 8.7 mol%  $Y_2O_3$ - $ZrO_2$  transparent ceramics using co-precipitated nanopowders // *Scripta Materialia*. – 2019. – T. 171. – C. 98-101.
54. Dell'Agli G., Mascolo G. Hydrothermal synthesis of  $ZrO_2$ - $Y_2O_3$  solid solutions at low temperature // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2000. – T. 20. – №. 2. – C. 139-145.
55. Tsukada T., Venigalla S., Morrone A. A., Adair J. H. Low-Temperature Hydrothermal Synthesis of Yttrium-Doped Zirconia Powders // *Journal of the American Ceramic Society*. – 1999. – T. 82. – №. 5. – C. 1169-1174.
56. Kolen'ko Y. V., Maximov V. D., Burukhin A. A., Muhanov V. A., Churagulov B. R. Synthesis of  $ZrO_2$  and  $TiO_2$  nanocrystalline powders by hydrothermal process // *Materials Science and Engineering: C*. – 2003. – T. 23. – №. 6-8. – C. 1033-1038.
57. Kumari L., Li W. Z., Xu J. M., Leblanc R. M., Wang D. Z., Li Y., Guo H., Zhang J. Controlled hydrothermal synthesis of zirconium oxide nanostructures and their optical properties // *Crystal Growth and Design*. – 2009. – T. 9. – №. 9. – C. 3874-3880.
58. Malka I. E., Danelska A., Kimmel G. The influence of  $Al_2O_3$  content on  $ZrO_2$ - $Al_2O_3$  nanocomposite formation—the comparison between sol-gel and microwave hydrothermal methods // *Materials Today: Proceedings*. – 2016. – T. 3. – №. 8. – C. 2713-2724.
59. Yurdakul A., Gocmez H. One-step hydrothermal synthesis of yttria-stabilized tetragonal zirconia polycrystalline nanopowders for blue-colored zirconia-cobalt aluminate spinel composite ceramics // *Ceramics International*. – 2019. – T. 45. – №. 5. – C. 5398-5406.
60. Piticescu R. R., Malic B., Kosec M., Motoc A., Monty C., Soare I., Kosmac T., Daskobler A. Synthesis and sintering behaviour of hydrothermally synthesised YTZP nanopowders for ion-conduction applications // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2004. – T. 24. – №. 6. – C. 1941-1944.
61. Hajizadeh-Oghaz M., Shoja Razavi R., Ghasemi A. Synthesis and characterization of ceria–yttria co-stabilized zirconia (CYSZ) nanoparticles by sol–gel process for thermal barrier coatings (TBCs) applications // *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. – 2015. – T. 74. – №. 3. – C. 603-612.
62. Keyvani A., Bahamirian M., Esmaili B. Sol-gel synthesis and characterization of  $ZrO_2$ -25wt.%  $CeO_2$ -2.5 wt.%  $Y_2O_3$  (CYSZ) nanoparticles // *Ceramics International*. – 2020. – T. 46. – №. 13. – C. 21284-21291.
63. Kumar K. S., Mathews T. Sol–gel synthesis and microwave assisted sintering of zirconia–ceria solid solution // *Journal of alloys and compounds*. – 2005. – T. 391. – №. 1-2. – C. 177-180.
64. Santos C., Teixeira L. H. P., Strecker K., Elias C. N., Salgado L. Effect of  $Al_2O_3$  addition on the mechanical properties of biocompatible  $ZrO_2$ - $Al_2O_3$  composites // *Materials Science Forum*. – 2006. – T. 530. – C. 3.

65. Dmitrievskii A. A., Zhigachev A. O., Zhigacheva D. Y. G., Tyurin A. I. Structure and mechanical properties of the CaO–ZrO<sub>2</sub>–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ceramic composites at low corundum concentrations // *Technical Physics*. – 2019. – Т. 64. – №. 1. – С. 86-91.
66. Abi C. B., Emrullahog O. F., Said G. Microstructure and mechanical properties of MgO-stabilized ZrO<sub>2</sub>–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dental composites // *Journal of the mechanical behavior of biomedical materials*. – 2013. – Т. 18. – С. 123-131.
67. Santos C., Koizumi M. H., Daguano J. K. M. F., Santos F. A., Elias C. N., Ramos A. S. Properties of Y-TZP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ceramic nanocomposites obtained by high-energy ball milling // *Materials Science and Engineering: A*. Elsevier, 2009. Vol. 502, № 1–2. P. 6–12.
68. Либенсон Г. А., Лопатин В. Ю., Комарницкий Г.В. Процессы порошковой металлургии. Т. II. Формование и спекание. М.: МИСИС. – 2002.– С. 320.
69. Saremi-Yarahmadi S., Binner J., Vaidhyanathan B. Erosion and mechanical properties of hydrothermally-resistant nanostructured zirconia components // *Ceramics International*. – 2018. – Т. 44. – №. 9. – С. 10539-10544.
70. Ahkozov L., Danilenko I., Volkova G., Glazunova V., Burkhovetski V., Konstantinova T., Lasko G., Schmauder S. Influence of Cold Isostatic Pressure on Formation of Secondary Nanoscale Zirconia Inclusions in Alumina Grains in Ceramic Composites 3Y-TZP with Small Amount of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> // 2018 IEEE 8th International Conference Nanomaterials: Application & Properties (NAP). – IEEE, 2018. – С. 1-5.
71. Sivakumar S., Teow H. L., Satesh N., Hosseini M. F., Yong E. S. The Effect of Copper Oxide on the Mechanical Properties of Y-TZP Ceramics // *Journal of Physics: Conference Series*. – IOP Publishing, 2020. – Т. 1532. – №. 1. – С. 012002.
72. Hu X., Jiang X., Chen S., Zhu Q., Feng M., Zhang P., Fan J., Jiang B., Mao X., Zhang L. Fabrication of infrared-transparent 3Y-TZP ceramics with small grain size by pre-sintering in an oxygen atmosphere and hot isostatic pressing // *Ceramics International*. – 2018. – Т. 44. – №. 2. – С. 2093-2097.
73. Kim D. S., Lee J. K. Effect of slurry viscosity and dispersant agent on the sintering of 3Y-TZP ceramics fabricated by slip casting // *Journal of nanoscience and nanotechnology*. – 2019. – Т. 19. – №. 2. – С. 1118-1121.
74. Gregorova E., Havrda J., Pabst W., Kuneš K. Slip Casting of ATZ Ceramics // *Ceramic Materials and Components for Engines*. – 2001. – С. 599-603.
75. Pulgarin H. L. C., Garrido L. B., Albano M. P. Processing of different alumina–zirconia composites by slip casting // *Ceramics International*. – 2013. – Т. 39. – №. 6. – С. 6657-6667.
76. Garrido L. B., Aglietti E. F., Martorello L., Camerucci M. A., Cavalieri A. L. Hardness and fracture toughness of mullite–zirconia composites obtained by slip casting // *Materials Science and*

Engineering: A. – 2006. – T. 419. – №. 1-2. – C. 290-296.

**77.** Bhattacharjee N., Urrios A., Kang S., Folch A. The upcoming 3D-printing revolution in microfluidics // *Lab on a Chip*. – 2016. – T. 16. – №. 10. – C. 1720-1742.

**78.** Liu Z., Lei Q., Xing S. Mechanical characteristics of wood, ceramic, metal and carbon fiber-based PLA composites fabricated by FDM // *Journal of Materials Research and Technology*. – 2019. – T. 8. – №. 5. – C. 3741-3751.

**79.** He Q., Jiang J., Yang X., Zhang L., Zhou Z., Zhong Y., Shen Z. Additive manufacturing of dense zirconia ceramics by fused deposition modeling via screw extrusion // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2021. – T. 41. – №. 1. – C. 1033-1040.

**80.** Mitchell A., Lafont U., Hołyńska M., Semprimoschnig C. Additive manufacturing—A review of 4D printing and future applications // *Additive Manufacturing*. – 2018. – T. 24. – C. 606-626.

**81.** Pelz J. S., Ku N., Meyers M. A., Vargas-Gonzalez L. R. Additive manufacturing of structural ceramics: a historical perspective // *Journal of Materials Research and Technology*. – 2021. – T. 15. – C. 670-695.

**82.** Faes M., Vleugels J., Vogeler F., Ferraris E. Extrusion-based additive manufacturing of ZrO<sub>2</sub> using photoinitiated polymerization // *CIRP Journal of Manufacturing Science and Technology*. – 2016. – T. 14. – C. 28-34.

**83.** Willems E., Turon-Vinas M., Dos Santos B. C., Van Hooreweder B., Zhang F., Van Meerbeek B., Vleugels J. Additive manufacturing of zirconia ceramics by material jetting // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2021. – T. 41. – №. 10. – C. 5292-5306.

**84.** Ratsimba A., Zerrouki A., Tessier-Doyen N., Nait-Ali B., André D., Duport P., Neveu A., Tripathi N., Francqui F., Delaizir G. Densification behaviour and three-dimensional printing of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ceramic powder by selective laser sintering // *Ceramics International*. – 2021. – T. 47. – №. 6. – C. 7465-7474.

**85.** Wilkes J., Hagedorn Y. C., Meiners W., Wissenbach K. Additive manufacturing of ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ceramic components by selective laser melting // *rapid prototyping journal*. – 2013. – T. 19. – №. 1. – C. 51-57.

**86.** Simon S., Hoffmann P., Stötzel T., Weber J., Fey T. Keep it simple: ceramic Kelvin cells via LCD-SLA printing // *Advanced Engineering Materials*.

**87.** Chen F., Wu Y. R., Wu J. M., Zhu H., Chen S., Hua S. B., He Z.-X., Liu C. Y., Xiao J., Shi Y. S. Preparation and characterization of ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bioceramics by stereolithography technology for dental restorations // *Additive Manufacturing*. – 2021. – T. 44. – C. 102055.

**88.** Coppola B., Lacondemine T., Tardivat C., Montanaro L., Palmero P. Designing alumina-zirconia composites by DLP-based stereolithography: Microstructural tailoring and mechanical performances // *Ceramics International*. – 2021. – T. 47. – №. 10. – C. 13457-13468.

- 89.** Khalile N., Meunier C., Petit C., Valdivieso F., Coppola B., Palmero P. Microwave sintering of dense and lattice 3Y-TZP samples shaped by digital light processing // *Ceramics International*. – 2023. – Т. 49. – №. 5. – С. 7350-7358.
- 90.** Chen F., Zhu H., Wu J. M., Chen S., Cheng L. J., Shi Y. S., Mo Y. C., Li C. H., Xiao J. Preparation and biological evaluation of ZrO<sub>2</sub> all-ceramic teeth by DLP technology // *Ceramics International*. – 2020. – Т. 46. – №. 8. – С. 11268-11274.
- 91.** Малаев И. А., Пивовар М. Л. Аддитивные технологии: применение в медицине и фармации // *Вестник фармации*. – 2019. – №. 2 (84). – С. 98-107.
- 92.** Zhao Y., Li P., Dong P., Zeng Y., Chen J. Investigation on 3D printing ZrO<sub>2</sub> implant abutment and its fatigue performance simulation // *Ceramics International*. – 2021. – Т. 47. – №. 1. – С. 1053-1062.
- 93.** Chen F., Zhu H., Wu J. M., Chen S., Cheng L. J., Shi Y. S., Mo Y. C., Li C. H., Xiao J. Preparation and biological evaluation of ZrO<sub>2</sub> all-ceramic teeth by DLP technology // *Ceramics International*. – 2020. – Т. 46. – №. 8. – С. 11268-11274.
- 94.** Borlaf M., Szubra N., Serra-Capdevila A., Kubiak W. W., Graule T. Fabrication of ZrO<sub>2</sub> and ATZ materials via UV-LCM-DLP additive manufacturing technology // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2020. – Т. 40. – №. 4. – С. 1574-1581.
- 95.** Han Z., Liu S., Qiu K., Liu J., Zou R., Wang Y., Zhao J., Liu F., Wang Y., Li L. The enhanced ZrO<sub>2</sub> produced by DLP via a reliable plasticizer and its dental application // *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*. – 2023. – Т. 141. – С. 105751.
- 96.** Zhang K., He R., Xie C., Wang G., Ding G., Wang M., Song W., Fang D. Photosensitive ZrO<sub>2</sub> suspensions for stereolithography // *Ceramics International*. – 2019. – Т. 45. – №. 9. – С. 12189-12195.
- 97.** Kim J., Gal C. W., Choi Y. J., Park H., Yoon S. Y., Yun H. S. Effect of non-reactive diluent on defect-free debinding process of 3D printed ceramics // *Additive Manufacturing*. – 2023. – Т. 67. – С. 103475.
- 98.** Borlaf M., Serra-Capdevila A., Colominas C., Graule T. Development of UV-curable ZrO<sub>2</sub> slurries for additive manufacturing (LCM-DLP) technology // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2019. – Т. 39. – №. 13. – С. 3797-3803.
- 99.** Inserra B., Coppola B., Montanaro L., Tulliani J. M., Palmero P. Preparation and characterization of Ce-ZrO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composites by DLP-based stereolithography // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2023. – Т. 43. – №. 7. – С. 2907-2916.
- 100.** Ji S. H., Kim D. S., Park M. S., Lee D., Yun J. S. Development of multicolor 3D-printed 3Y-ZrO<sub>2</sub> sintered bodies by optimizing rheological properties of UV-curable high-content ceramic nanocomposites // *Materials & Design*. – 2021. – Т. 209. – С. 109981.
- 101.** Kao C. T., Tuan W. H., Liu C. Y., Chen S. C. Effect of iron oxide coloring agent on the sintering

behavior of dental yttria-stabilized zirconia // *Ceramics International*. – 2018. – T. 44. – №. 5. – C. 4689-4693.

**102.** Chang J., Zou B., Wang X., Yu Y., Chen Q., Zhang G. Preparation, characterization and coloring mechanism of 3D printed colorful ZrO<sub>2</sub> ceramics parts // *Materials Today Communications*. – 2022. – T. 33. – C. 104935.

**103.** Li Y., Wang M., Wu H., He F., Chen Y., Wu S. Cure behavior of colorful ZrO<sub>2</sub> suspensions during Digital light processing (DLP) based stereolithography process // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2019. – T. 39. – №. 15. – C. 4921-4927.

**104.** Wang L., Yao L., Tang W., Dou R. Effect of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> doping on color and mechanical properties of dental 3Y-TZP ceramics fabricated by stereolithography-based additive manufacturing // *Ceramics International*. – 2023. – T. 49. – №. 8. – C. 12105-12115.

**105.** Subramanian B., Ibrahim M. M., Senthilkumar V., Murali K. R., Vidhya V. S., Sanjeeviraja C., Jayachandran M. Optoelectronic and electrochemical properties of nickel oxide (NiO) films deposited by DC reactive magnetron sputtering // *Physica B: Condensed Matter*. – 2008. – T. 403. – №. 21-22. – C. 4104-4110.

**106.** Ghosh M., Biswas K., Sundaresan A., Rao C. N. R. MnO and NiO nanoparticles: synthesis and magnetic properties // *Journal of Materials Chemistry*. – 2006. – T. 16. – №. 1. – C. 106-111.

**107.** Wang W., Liu W., Yang X., Xie Z. Fabrication of black-colored CuO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–ZrO<sub>2</sub> ceramics via heterogeneous nucleation method // *Ceramics International*. – 2012. – T. 38. – №. 4. – C. 2851-2856.

**108.** Abbas M. K. G., Ramesh S., Tasfy S. F. H., Lee K. S. Effect of microwave sintering on the properties of copper oxide doped alumina toughened zirconia (ATZ) // *Journal of Materials Research and Technology*. – 2023. – T. 25. – C. 1041-1054.

**109.** Lin H. T., Liu B. Z., Chen W. H., Huang J. L., Nayak P. K. Study of color change and microstructure development of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> nanocomposites prepared by spark plasma sintering // *Ceramics International*. – 2011. – T. 37. – №. 7. – C. 2081-2087.

**110.** Promakhov V., Zhukov A., Dubkova Y., Zhukov I., Kovalchuk S., Zhukova T., Olisov A., Klimenko V., Savkina N. Structure and properties of ZrO<sub>2</sub>–20% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ceramic composites obtained using additive technologies // *Materials*. – 2018. – T. 11. – №. 12. – C. 2361.

**111.** Zhao Y., Li P., Dong P., Zeng Y., Chen J. Investigation on 3D printing ZrO<sub>2</sub> implant abutment and its fatigue performance simulation // *Ceramics International*. – 2021. – T. 47. – №. 1. – C. 1053-1062.

**112.** Wu H., Liu W., Huang R., He R., Huang M., An D., Li H., Jiang Q., Tian Z., Ji X., Xie Z., Wu S. Fabrication of high-performance Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> composite by a novel approach that integrates stereolithography-based 3D printing and liquid precursor infiltration // *Materials Chemistry and Physics*. – 2018. – T. 209. – C. 31-37.

- 113.** Li H., Liu Y., Liu Y., Zeng Q., Hu K., Lu Z., Liang J., Li J. Influence of debinding holding time on mechanical properties of 3D-printed alumina ceramic cores // *Ceramics International*. – 2021. – Т. 47. – №. 4. – С. 4884-4894.
- 114.** Langer J., Hoffmann M. J., Guillon O. Electric field-assisted sintering in comparison with the hot pressing of yttria-stabilized zirconia // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2011. – Т. 94. – №. 1. – С. 24-31.
- 115.** Bernard-Granger G., Addad A., Fantozzi G., Bonnefont G., Guizard C., Vernat D. Spark plasma sintering of a commercially available granulated zirconia powder: Comparison with hot-pressing // *Acta Materialia*. – 2010. – Т. 58. – №. 9. – С. 3390-3399.
- 116.** Smirnov A., Bartolomé J. F. Mechanical properties and fatigue life of ZrO<sub>2</sub>-Ta composites prepared by hot pressing // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2012. – Т. 32. – №. 15. – С. 3899-3904.
- 117.** Kern F., Lindner V., Gadow R. Low-temperature degradation behaviour and mechanical properties of a 3Y-TZP manufactured from detonation-synthesized powder // *Journal of Ceramic Science and Technology*. – 2016. – Т. 7. – №. 04. – С. 313-322.
- 118.** Падалко А.Г. Практика горячего изостатического прессования неорганических материалов. М: ИКЦ «Академкнига». – 2007. – С. 267.
- 119.** Dash A., Kim B. N., Klimke J., Vleugels J. Transparent tetragonal-cubic zirconia composite ceramics densified by spark plasma sintering and hot isostatic pressing // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2019. – Т. 39. – №. 4. – С. 1428-1435.
- 120.** Hu X., Jiang X., Chen S., Zhu Q., Feng M., Zhang P., Fan J., Jiang B., Mao X., Zhang L. Fabrication of infrared-transparent 3Y-TZP ceramics with small grain size by pre-sintering in an oxygen atmosphere and hot isostatic pressing // *Ceramics International*. – 2018. – Т. 44. – №. 2. – С. 2093-2097.
- 121.** Presenda Á., Salvador M. D., Vleugels J., Moreno R., Borrell A. Fretting fatigue wear behavior of Y-TZP dental ceramics processed by non-conventional microwave sintering // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2017. – Т. 100. – №. 5. – С. 1842-1852.
- 122.** Borrell A., Salvador M. D., Rayón E., Penaranda-Foix F. L. Improvement of microstructural properties of 3Y-TZP materials by conventional and non-conventional sintering techniques // *Ceramics International*. – 2012. – Т. 38. – №. 1. – С. 39-43.
- 123.** Presenda A., Salvador M. D., Penaranda-Foix F. L., Catala-Civera J. M., Pallone E., Ferreira J., Borrell A. Effects of microwave sintering in aging resistance of zirconia-based ceramics // *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*. – 2017. – Т. 122. – С. 404-412.
- 124.** Dahl P., Kaus I., Zhao Z., Johnsson M., Nygren M., Wiik K., Grande T., Einarsrud M. A. Densification and properties of zirconia prepared by three different sintering techniques // *Ceramics International*. – 2007. – Т. 33. – №. 8. – С. 1603-1610.

- 125.** Flegler A. J., Burye, T. E. Yang Q., Nicholas J. D. Cubic yttria stabilized zirconia sintering additive impacts: A comparative study // *Ceramics International*. – 2014. – T. 40. – №. 10. – C. 16323-16335.
- 126.** Lewis G.S., Atkinson A., Steele B.C.H. Cobalt additive for lowering the sintering temperature of yttria-stabilized zirconia // *Journal of materials science letters*. – 2001. – T. 20. – C. 1155-1157.
- 127.** Ghyngazov S.A., Shevelev S A. Effect of additives on sintering of zirconia ceramics // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. – 2018. – T. 134. – C. 45-49.
- 128.** Onda T., Yamauchi H., Hayakawa M. Effect of CoO doping on the sintering ability and mechanical properties of Y-TZP // *Materials Science Forum*. – Trans Tech Publications Ltd, 2004. – T. 449. – C. 265-268.
- 129.** Aktas B., Tekeli S. Influence of  $\text{Co}_3\text{O}_4$  addition on the ionic conductivity and microstructural properties of yttria-stabilized zirconia (8YSZ) // *International journal of materials research*. – 2014. – T. 105. – №. 6. – C. 577-583.
- 130.** Park J., Lee Y. Effect of Transition Metal Oxides Addition on Yttria-stabilized Zirconia for improving Physical and Mechanical Properties // *Journal of Korea Society of Digital Industry and Information Management*. – 2016. – T. 12. – №. 3. – C. 25-31.
- 131.** Ramesh S., Meenaloshini S., Tan C. Y., Chew W. K., Teng W. D. Effect of manganese oxide on the sintered properties and low temperature degradation of Y-TZP ceramics // *Ceramics International*. – 2008. – T. 34. – №. 7. – C. 1603-1608.
- 132.** Ragurajan D., Satgunam M., Golieskardi M., Ariffin A. K., Ghazali M. J. Effect of air sintering on microstructural and mechanical properties of aluminum oxide/manganese oxide doped Y-TZP // *Journal of the Australian Ceramic Society*. – 2016. – T. 52. – №. 2. – C. 128-133.
- 133.** Ragurajan D., Golieskardi M., Satgunam M., Hoque M. E., Ng A. M. H., Ghazali M. J., Ariffin A. K. Advanced 3Y-TZP bioceramic doped with  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{MnO}_2$  particles potentially for biomedical applications: study on mechanical and degradation properties // *Journal of materials research and technology*. – 2018. – T. 7. – №. 4. – C. 432-442.
- 134.** Ramesh S., Amiriyani M., Meenaloshini S., Tolouei R., Hamdi M., Pruboloksono J., Teng W. D. Densification behaviour and properties of manganese oxide doped Y-TZP ceramics // *Ceramics International*. – 2011. – T. 37. – №. 8. – C. 3583-3590.
- 135.** Ting M. L., Chin K. L., Jun H. K., Ting C. H., Ng C. K., Ramesh S. The influence of manganese oxide on the densification and mechanical properties of 3Y-TZP ceramics // *Applied Science and Engineering Progress*. – 2020. – T. 13. – №. 3. – C. 268.
- 136.** Marro F. G., Valle J., Mestra A., Anglada M. Improvement of 3Y-TZP hydrothermal degradation resistance by surface modification with ceria without impairing mechanical properties // *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. – IOP Publishing, 2009. – T. 5. – №. 1. – C.



012015.

- 137.** Khan M. M., Ramesh S., Bang L. T., Wong Y. H., Ubenthiran S., Tan C. Y., Purbolaksono J., Misran H. Effect of copper oxide and manganese oxide on properties and low temperature degradation of sintered Y-TZP ceramic // *Journal of materials engineering and performance*. – 2014. – T. 23. – C. 4328-4335.
- 138.** Guo F., Xiao P. Effect of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> doping on sintering of yttria-stabilized zirconia // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2012. – T. 32. – №. 16. – C. 4157-4164.
- 139.** Foschini C. R., Souza D. P. F., Paulin Filho P. I., Varela J. A. AC impedance study of Ni, Fe, Cu, Mn doped ceria stabilized zirconia ceramics // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2001. – T. 21. – №. 9. – C. 1143-1150.
- 140.** Holz L., Macias J., Vitorino N., Fernandes A. J. S., Costa F. M., Almeida M. M. Effect of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> doping on colour and mechanical properties of Y-TZP ceramics // *Ceramics International*. – 2018. – T. 44. – №. 15. – C. 17962-17971.
- 141.** Wan L., Chen X., Hu P., Wang L., Xiong G., Gou Y., Ai F. DLP-printed standard tooth-colored ceramic dentures and its biocompatibility study // *Ceramics International*. – 2024. – T. 50. – №. 11. – C. 19293-19301.
- 142.** Wen N., Yi Y. F., Zhang W. W., Deng B., Shao L. Q., Dong L. M., Tian J. M. The color of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pigmented dental zirconia ceramic // *Key Engineering Materials*. – 2010. – T. 434. – C. 582-585.
- 143.** Shi L., Chen W., Zhou X., Zhao F., Li Y. Pr-doped 3Y-TZP nanopowders for colored dental restorations: Mechanochemical processing, chromaticity and cytotoxicity // *Ceramics International*. – 2014. – T. 40. – №. 6. – C. 8569-8574.
- 144.** Tekeli S., Erdogan M., Aktas B. Microstructural evolution in 8 mol% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-stabilized cubic zirconia (8YSCZ) with SiO<sub>2</sub> addition // *Materials Science and Engineering: A*. – 2004. – T. 386. – №. 1-2. – C. 1-9.
- 145.** Santos C., Souza R. C., Habibe A. F., Maeda L. D., Barboza M. J. R., Elias C. N. Mechanical properties of Y-TPZ ceramics obtained by liquid phase sintering using bioglass as additive // *Materials Science and Engineering: A*. – 2008. – T. 478. – №. 1-2. – C. 257-263.
- 146.** Rahimi S., SharifianJazi F., Esmaeilkhanian A., Moradi M., Samghabadi A. H. S. Effect of SiO<sub>2</sub> content on Y-TZP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ceramic-nanocomposite properties as potential dental applications // *Ceramics International*. – 2020. – T. 46. – №. 8. – C. 10910-10916.
- 147.** Lakusta M., Danilenko I., Konstantinova T., Volkova G., Nosolev I., Gorban O., Syniakina S., Burkhovetskiy V. The effect of a small amount SiO<sub>2</sub> on sintering kinetics of tetragonal zirconia nanopowders // *Nanoscale Research Letters*. – 2017. – T. 12. – №. 1. – C. 398.
- 148.** Sheng X. J., Xu H., Jin Z. H., Wang Y. L. Preparation of glass-infiltrated 3Y-TZP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/glass

composites // *Materials Letters*. – 2004. – Т. 58. – №. 11. – С. 1750-1753.

**149.** Aravindan S., Krishnamurthy R. Joining of ceramic composites by microwave heating // *Materials Letters*. – 1999. – Т. 38. – №. 4. – С. 245-249.

**150.** Belykh D. B., Zhabrev V. A., Zaitsev S. V. The influence of chemical composition of silicate glass-forming melts on the kinetics of their interaction with Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-stabilized cubic ZrO<sub>2</sub> // *Glass physics and chemistry*. – 2003. – Т. 29. – №. 1. – С. 75-82.

**151.** Smirnov S. V., Protsenko P. V., Goldberg M. A., Obolkina T. O., Antonova O. S., Malyutin K. V., Kochanov G. P., Konovalov 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. – Т. 84. – С. 104071.

**152.** ГОСТ 19440-94. Межгосударственный стандарт. Порошки металлические. Определение насыпной плотности. Часть 1. Метод с использованием воронки. Часть 2. Метод волюмометра Скотта.

**153.** Karthik A., Srither S. R., Dhineshabu N. R., Lenin N., Arunmetha S., Manivasakan P., Rajendran V. Stabilization of tetragonal zirconia in alumina-zirconia and alumina-yttria stabilized zirconia nanocomposites: A comparative structural analysis // *Materials Characterization*. – 2019. – Т. 158. – С. 109964.

**154.** Faizan M., Siddique M. N., Ahmad S., Tripathi P., Riyajuddin S. 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>)<sub>n</sub> clusters using DFT method // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2021. – Т. 853. – С. 157378.

155. Ye Y., Li J., Zhou H., Chen J. Microstructure and mechanical properties of yttria-stabilized ZrO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocomposite ceramics // *Ceramics International*. – 2008. – Т. 34. – №. 8. – С. 1797-1803.

**156.** Azamat D. V., Dejneka A., Lancok J., Trepakov V. A., Jastrabik L., Badalyan A. G. Electron paramagnetic resonance studies of manganese centers in SrTiO<sub>3</sub>: Non-Kramers Mn<sup>3+</sup> ions and spin-spin coupled Mn<sup>4+</sup> dimers // *Journal of Applied Physics*. – 2012. – Т. 111. – №. 10.

**157.** Gabbasov B., Gafurov M., Starshova A., Shurtakova D., Murzakhanov F., Mamin G., Orlinskii S. Conventional, pulsed and high-field electron paramagnetic resonance for studying metal impurities in calcium phosphates of biogenic and synthetic origins // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2019. – Т. 470. – С. 109-117.

**158.** Rau J., Fadeeva I., Fomin A., Barbaro K., Galvano E., Ryzhov A., Murzakhanov F., Gafurov M., Orlinskii S., Antoniac I., Uskokovic V. Sic Parvis Magna: Manganese-substituted tricalcium phosphate and its biophysical properties // *ACS Biomaterials Science & Engineering*. – 2019. – Т. 5. – №. 12. – С. 6632-6644.

- 159.** Zheng T., Wang W., Sun J., Liu J., Bai J. Development and evaluation of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> composite processed by digital light 3D printing // *Ceramics International*. – 2020. – T. 46. – №. 7. – C. 8682-8688.
- 160.** Borlaf M., Conti L., Graule T. Influence of tensile edge design and printing parameters on the flexural strength of ZrO<sub>2</sub> and ATZ bars prepared by UV-LCM-DLP // *Open Ceramics*. – 2021. – T. 5. – C. 100066.
- 161.** Zhang L., Liu H., Yao H., Zeng Y., Chen J. Preparation, microstructure, and properties of ZrO<sub>2</sub> (3Y)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bioceramics for 3D printing of all-ceramic dental implants by vat photopolymerization // *Chinese Journal of Mechanical Engineering: Additive Manufacturing Frontiers*. – 2022. – T. 1. – №. 2. – C. 100023.
- 162.** Komissarenko D. A., Sokolov P. S., Evstigneeva A. D., Slyusar I. V., Nartov A. S., Volkov P. A., Lyskov N. V., Evdokimov P. V., Putlayev V. I., Dosovitsky A. E. DLP 3D printing of scandia-stabilized zirconia ceramics // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2021. – T. 41. – №. 1. – C. 684-690.
- 163.** Shi Y., Zhong M., Zhang Z., Wang D. Crystal structure and near-infrared reflective properties of Fe<sup>3+</sup> doped AlPO<sub>4</sub> pigments // *Ceramics International*. – 2017. – T. 43. – №. 8. – C. 5979-5983.
- 164.** Navío J. A., Hidalgo M. C., Colon G., Botta S. G., Litter M. I. Preparation and physicochemical properties of ZrO<sub>2</sub> and Fe/ZrO<sub>2</sub> prepared by a sol-gel technique // *Langmuir*. – 2001. – T. 17. – №. 1. – C. 202-210.
- 165.** Chiou Y. H., Lin S. T. Influence of CoO and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on the phase partitioning of ZrO<sub>2</sub>-3 mol% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> // *Ceramics international*. – 1996. – T. 22. – №. 3. – C. 249-256.
- 166.** McAlpin J. G., Surendranath Y., Dinca M., Stich T. A., Stoian S. A., Casey W. H., Nocera D. G., Britt R. D. EPR evidence for Co (IV) species produced during water oxidation at neutral pH // *Journal of the American Chemical Society*. – 2010. – T. 132. – №. 20. – C. 6882-6883.
- 167.** McAlpin J. G., Stich T. A., Ohlin C. A., Surendranath Y., Nocera D. G., Casey W. H., Britt R. D. Electronic structure description of a [Co(III)<sub>3</sub>Co(IV)O<sub>4</sub>] cluster: A model for the paramagnetic intermediate in cobalt-catalyzed water oxidation // *Journal of the American Chemical Society*. – 2011. – T. 133. – №. 39. – C. 15444-15452.
- 168.** Stehr J. E., Hofmann D. M., Schörmann J., Becker M., Chen W. M., Buyanova I. A. Electron paramagnetic resonance signatures of Co<sup>2+</sup> and Cu<sup>2+</sup> in β-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> // *Applied Physics Letters*. – 2019. – T. 115. – №. 24.
- 169.** 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. – T. 38. – №. 6. – C. 5209-5217.