

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук

Научный доклад
по теме научно-квалификационной работы (диссертации)

**Разработка и исследование керамических материалов на основе системы
 $ZrO_2 - Al_2O_3$ с пониженной температурой спекания**

Направление подготовки: Химическая технология

Направленность подготовки: Технология силикатный и тугоплавких неметаллических
материалов

Научная специальность 05.17.11 Технология силикатных и тугоплавких
неметаллических материалов

Отрасль науки Технические науки

Аспирант



Оболкина Татьяна Олеговна

Научный руководитель:

к.т.н.



Гольдберг Маргарита Александровна

Москва 2020 г.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Композиционные керамические материалы системы диоксид циркония-оксид алюминия ($ZrO_2-Al_2O_3$) имеют высокие механические свойства – прочность при изгибе до 1000-1200 МПа и трещиностойкость до 10-14 МПа·м^{1/2}. Изделия из этих материалов нашли применение в качестве особо ответственных элементов конструкций в машиностроении и авиакосмической технике. Кроме того, в последнее время применяются при изготовлении медицинских инструментов и имплантатов, в том числе для эндопротезов крупных суставов, что объясняется их биоинертностью, высокой химической стойкостью, прочностью и износостойкостью. Согласно данным DISCOVERY Research Group, в общем виде объем Российского рынка эндопротезов суставов и приспособлений для остеосинтеза в 2015 году составил 137 487,0 тыс. долларов США. По данным Минздрава РФ, в 2017 году в России сделано 70 тыс. операций по замене тазобедренного сустава. В 95-97% случаев, по разным оценкам, использовались импортные протезы. При этом, доля на рынке российских протезов составляет всего 18%. На сегодняшний день российский рынок эндопротезов является развивающимся и будет показывать более высокие темпы роста, по сравнению с мировыми, на фоне увеличения продолжительности жизни, расходов на здравоохранение, а также информированности населения о возможностях эндопротезирования. В связи с вышесказанным, актуальной задачей является создание Российских материалов для эндопротезирования, в том числе на основе системы $ZrO_2-Al_2O_3$.

Для циркониевой керамики характерен эффект трансформационного упрочнения, проявляющегося при разрушении керамических материалов, когда распространяющаяся трещина «затухает» в следствие фазового перехода ZrO_2 тетрагональной фазы ($t-ZrO_2$) в моноклинную ($m-ZrO_2$) с увеличением объема. В результате в вершине распространяющейся трещины возникают сжимающие напряжения, которые препятствуют разрушению керамики (дальнейшему распространению трещины). Дополнительное содержание оксида алюминия способствует повышению трещиностойкости. Это связано с высоким модулем упругости оксида алюминия – 400 ГПа, что способствует повышению как прочности, так и трещиностойкости системы $ZrO_2-Al_2O_3$.

К основным недостаткам данных материалов можно отнести высокие температуры спекания 1600-1700 °С, что требует применение дорогостоящего термического оборудования, например, специальных высокотемпературных печей, использование методов горячего и изостатического прессования, электроискрового спекания. Это приводит к существенному повышению стоимости изделий из данных материалов. К

минусам данных технологий можно отнести кроме удорожания продукции, также возможность получения изделий только простой формы (например, диски, цилиндры). Кроме того, высокие температуры спекания приводят к рекристаллизации керамики (росту кристаллов) и, как следствие, снижение прочности.

Актуальной задачей является разработка керамического материала на основе системы $ZrO_2-Al_2O_3$ с использованием модифицирующих добавок, способствующих понижению температуры спекания. Снижение температуры спекания позволит упростить технологический процесс получения материалов (снижение энергозатрат, использование доступного отечественного термического оборудования), а также увеличить надежность и срок службы изделий за счет формирования мелкодисперсных и нанодисперсных структур, обладающих высокими механическими свойствами, что является определяющим фактором при выборе материала.

Целью работы является разработка и исследование материалов системы $ZrO_2-Al_2O_3$ (содержание Al_2O_3 до 20 масс.%) с низкой температурой спекания.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

- получение нанопорошков $ZrO_2-Al_2O_3$, содержащих модифицирующие добавки на основе оксидов переходных металлов и комплекса силиката натрия и оксидов переходных металлов;
- исследование процессов спекания (усадка, пористость, размер кристаллов), а также формирования фазового состава и микроструктуры, в зависимости от температуры спекания, а также состава модифицирующей добавки;
- исследование механических свойств (прочность при изгибе, микротвердость, трещиностойкость) керамики, в зависимости от состава спекающей добавки;
- исследование биологических свойств в зависимости от химического и фазового состава разработанных материалов.

Научная новизна.

1) Установлено влияние режимов синтеза и концентрации исходных компонентов на фазовый состав и морфологию нанопорошков системы $3Y-TZP-Al_2O_3$. Выявлено снижение удельной поверхности порошков при синтезе осаждением из водных растворов при увеличении концентрации Al_2O_3 .

2) Выявлено влияние концентрации катионов железа на температуру спекания, микроструктуру, фазовый состав, механические (прочность, микротвердость и трещиностойкость) и биологические (цитотоксичность и цитосовместимость) свойства керамических композиционных материалов $3Y-TZP-10Al_2O_3$ в зависимости от количества Al_2O_3 . Установлена способность катионов железа, введенных в количестве 0,33 и 1,0 мол.%

стабилизировать тетрагональную модификацию ZrO_2 , понижать температуру спекания и способствовать увеличению прочности при трехточечном изгибе на 45-50%, по сравнению с чистыми материалами $3Y-TZP-10Al_2O_3$, спеченными при 1450 °С.

3) Выявлено влияние концентрации катионов кобальта на температуру спекания, микроструктуру, фазовый состав, механические (прочность, микротвердость и трещиностойкость) и биологические (цитотоксичность и цитосовместимость) свойства керамических композиционных материалов $3Y-TZP-10Al_2O_3$. Установлено, что введение 0,33 мол.% Со приводит к сохранению размеров зерен на уровне 100-200 нм при спекании до плотноспеченного состояния (пористость менее 1%) с достижением увеличения прочности и микротвердости материалов при понижении температуры спекания до 1400 °С (для композиционного материала $3Y-TZP-5Al_2O_3$). Увеличение содержания добавки катионов кобальта приводит к формированию шпинели, как было выявлено для 1-3 моль.% Со, обеспечивающей спекание композиционного материала $3Y-TZP-10Al_2O_3$ при 1450 °С.

4) Выявлено влияние комплексных добавок на основе силиката натрия и катионов переходных металлов на фазовый состав, микроструктуру и механические свойства в зависимости от температуры спекания. Установлено, что использование комплексных добавок $Na_2Si_2O_5$ с катионами Mn, Fe и Со стабилизирует высокопрочную фазу $t-ZrO_2$ при 1250-1270 °С, обеспечивает формирование равномерной мелкозернистой микроструктуры с размером зерна до 200 нм и пористостью менее 1 % при 1250 °С за счет плавления дисиликата натрия и формирования твердых растворов на основе диоксида циркония и катионов Mn, Fe и Со.

5) Установлено увеличение разрешения при трехмерной печати изделий методом цифровой обработки светом керамических композиционных материалов $3Y-TZP-5Al_2O_3$ при введении катионов кобальта, придающих голубой оттенок керамике.

Практическая значимость.

1. Разработаны режимы синтеза порошков системы $ZrO_2-Al_2O_3$, содержащие добавку 3 мол.% Y_2O_3 и Al_2O в количестве от 5 до 20 масс.% с удельной поверхностью до 64 м²/г, характеризующиеся низкой степенью закристаллизованности и высокой однородностью по размерам частиц благодаря многоэтапной технологии, включающей синтез осаждением из водных растворов, механоактивацию и термическую обработку.

2. Разработаны новые керамические материалы на системы $ZrO_2-Al_2O_3$ с пониженной температурой спекания 1350-1450 °С, содержащие добавку 3 мол.% Y_2O_3 и спекающие добавки в количестве 0,33-3 моль.% Mn, Fe и Со. Получена керамика при 1450 °С с прочностью при изгибе 819 ± 41 МПа и микротвердостью $10,9\pm 0,1$ благодаря

плотнospеченному состоянию с пористостью менее 0,5% и равномерной микроструктуре, состоящей из кристаллов ZrO_2 размером до 200-250 нм и агрегации корунда до 2-2,5 мкм ($3Y-TZP-10Al_2O_3 + 3$ моль.% Co).

3. Керамические материалы, содержащие катионы кобальта характеризовались улучшенным разрешением при аддитивном производстве методом цифровой обработки светом благодаря присутствию 0,33 моль.%, формировавших голубой оттенок у порошка для печати. Были получены напечатанные и спеченные изделия, характеризующиеся близкой к заданной из CAD модели геометрией и отсутствием слоистости структуры.

4. Получены керамические изделия $3Y-TZP-10Al_2O_3$, содержащие комплексную добавку $Na_2Si_2O_5 + 0,33\%Mn$, которые при спекании при 1250 °C характеризовались прочностью 420 ± 23 МПа, а при 1300 °C – до 500 ± 16 МПа, что превышало прочность образцов, содержащих только $Na_2Si_2O_5$ практически в 2 раза.

5. Изготовлены лабораторные партии керамических образцов на основе системы $ZrO_2-Al_2O_3$, содержащие добавки катионов Mn, Fe и Co. По данным биологических испытаний *in vitro* материалы не цитотоксичны и цитосовместимы и могут рассматриваться в качестве перспективных материалов для изготовления имплантатов для эндопротезирования.

По результатам работы получено два патента РФ № 2 665 734 (опубликовано 04.09.2018) «Керамический материал с низкой температурой спекания на основе диоксида циркония тетрагональной модификации» и № 2 710 341 (опубликовано 25.12.2019) «Керамический материал с низкой температурой спекания на основе системы диоксида циркония - оксида алюминия - оксида кремния».

Апробация работы.

Основные результаты были представлены на российских и международных конференциях, форумах: Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов» (2016-2019 г. Москва), VIII Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии (2018-2020, г. Москва), Научные чтения им. чл.-корр. РАН И.А. Одингга «Механические свойства современных конструкционных материалов» (2018, г. Москва), Междисциплинарный научный форум с международным участием "Новые материалы и перспективные технологии". (2018, 2019, г. Москва), III Международная научная конференция «Наука Будущего», IV Всероссийский форум «Наука будущего-наука молодых» (2019, г. Сочи), XV Международный Российско-Китайский симпозиум «Новые материалы и технологии», (2019, г. Сочи), VIII Международная конференция «Деформация и разрушение материалов и наноматериалов» (2019, г. Москва), Межрегиональная научно-техническая конференция молодых ученых, специалистов и студентов ВУЗов «Научно-

практические проблемы в области химии и химических технологий» (2019, 2020, г. Апатиты), Юбилейные Ломоносовские чтения (2019, г. Москва), Международный молодежный научный форум «ЛОМОНОСОВ-2020» (2020, г. Москва).

Основные публикации по теме диссертации в рецензируемых журналах.

По теме диссертации опубликовано 8 научных публикаций.

1. В.В. Смирнов, Т.О. Оболкина, А.И. Крылов, С.В. Смирнов, М.А. Гольдберг, О.С. Антонова, Д.Д. Титов, С.М. Баринов // Спекание и свойства керамики на основе частично стабилизированного диоксида циркония, содержащей оксиды алюминия и железа // *Материаловедение*. 2017. №7. С. 45-48.

2. Смирнов В.В., Смирнов С.В., Оболкина Т.О., Антонова О.С., Гольдберг М.А., Хайрутдинова Д.Р., Баринов С.М. Спекание и свойства композиционных $ZrO_2-Al_2O_3$ -материалов с добавками, образующими расплавы на основе силиката натрия//*Материаловедение*. 2019. № 6. С. 32-36.

3. Смирнов В.В., Смирнов С.В., Оболкина Т.О., Антонова О.С., Гольдберг М.А., Хайрутдинова Д.Р., Овчинникова О.А., Баринов С.М. Влияние силиката натрия на спекание и свойства диоксидциркониевой керамики//*Доклады Академии наук*. 2019. Т. 488. № 1. С. 36-39.

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.

5. Smirnov, V. V., Smirnov, S. V., Obolkina, T. O., Antonova, O. S., Gol'dberg, M. A., Khairutdinova, D. R., Barinov, S. M. Effect of Sodium Silicate on the Sintering and Properties of Zirconia Ceramics // *Doklady Chemistry*. – Pleiades Publishing, 2019. – Т. 488. – №. 1. – С. 239-241.

6. 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.

7. 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., and 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.

8. 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-5Al₂O₃ Ceramics //Materials. – 2020. – Т. 13. – №. 12. – С. 2789.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность работы, сформулированы цель и задачи исследования, отражена научная новизна, практическая значимость работы.

В первой главе представлен литературный обзор данных по керамическим материалам ZrO₂ и системы ZrO₂-Al₂O₃. На основании аналитического обзора литературы сформулированы цель и задачи исследования.

Во второй главе описаны материалы и методы исследования. Объектом исследования были выбраны керамические материалы ZrO₂-Al₂O₃ полученные методом химического соосаждения из растворов солей. В качестве исходного сырья использовал водные растворы хлоридов ZrOCl₂·8H₂O, AlCl₃·6H₂O, которые добавляли в водный 9%-ный раствор аммиака. С целью получения t-ZrO₂ в исходные реагенты добавляли хлорид иттрия (YCl₃·6H₂O) из расчета получения 3 мол.% оксида иттрия по отношению к диоксиду циркония. После синтеза полученный осадок подвергался измельчению в планетарной мельнице в среде этанола, фильтрованию на воронке Бюхнера, сушке и прокаливанию в муфельных печах при температуре 650 °С.

Композиционные порошки системы ZrO₂-Al₂O₃ с содержанием оксида алюминия – 5, 10 и 20 масс.%. обозначали 3Y-TZP-5Al₂O₃, 3Y-TZP-10Al₂O₃ и 3Y-TZP-20Al₂O₃, соответственно (таблица 1).

Таблица 1 – Химический состав шихты керамического материала системы 3Y-TZP-Al₂O₃

№ п/п	Образец	ZrO ₂ , масс.%	Al ₂ O ₃ , масс.%
1	3Y-TZP-5Al ₂ O ₃	95	5
2	3Y-TZP-10Al ₂ O ₃	90	10
3	3Y-TZP-20Al ₂ O ₃	80	20

Фазовый состав порошков и керамических материалов определяли рентгенофазовым анализом (РФА, дифрактометр Дифрей 401) с использованием Cr K α излучения с привлечением картотеки JCPDS и PCPDFWIN. Морфологию полученных порошков исследовали методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ, микроскоп JEOL JEM 2100, образцы после напыления углеродом, ускоряющее напряжение 200 kV).

Удельную поверхность порошков определяли методом БЭТ (Tristar micrometics).

Для интенсификации спекания в готовые порошки вводили следующие добавки:

– оксиды металлов Co, Fe, Mn через растворимые соли - CoCl_2 , $(\text{NH}_4)\text{Fe}(\text{SO}_4)\cdot 12\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2\cdot \text{H}_2\text{O}$. Количество добавки рассчитывали из содержания катионов металлов в мол.% – 0 мол. %; 0,33 мол. %; 1 мол. %; 3 мол. % по отношению к композитам 3Y-TZP-5Al₂O₃, 3Y-TZP-10Al₂O₃ и 3Y-TZP-20Al₂O₃. Для этого полученные после синтеза керамический порошок перемешивали с водным раствором, содержащим растворенную добавку солей Co, Fe, Mn. Полученные порошки сушили и просеивали через капроновое сито 100 мкм.

– комплекс из $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ и оксидов металлов Co, Fe, Mn, которые также вводили через растворимые соли. Количество $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ рассчитывали в количестве 5 масс.%, количество оксидной добавки рассчитывали из содержания катионов металлов в мол.% – 0 мол. %; 0,33 мол.% по отношению к композитам 3Y-TZP-5Al₂O₃, 3Y-TZP-10Al₂O₃ и 3Y-TZP-20Al₂O₃. Для этого полученный керамический порошок перемешивали с водным раствором, содержащим растворенную комплексную добавку. Полученные порошки сушили и просеивали через капроновое сито 100 мкм.

Для исследования свойств керамики порошки прессовали в виде параллелепипедов размером 30×4×4 мм. Формование проводили в металлической пресс-форме при давлении 100 МПа методом одноосного прессования. Образцы обжигали в печи с силитовыми и хромитлантановыми нагревателями в воздушной атмосфере в интервале 1200-1500 °С со скоростью 6 °С/мин.

Открытую пористость спеченных образцов определяли методом водопоглощения в соответствии с ГОСТ 2409-2014. Сущность данного метода заключается в измерении объема по результатам взвешивания на воздухе и в дистиллированной воде. Сухие образцы взвешивали на аналитических весах на воздухе, затем кипятили в воде в течении 2 часов. Пропитанный образец жидкостью, взвешивали в воде и на воздухе. 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.

Исследование микроструктуры спеченных образцов производилась растровой электронной микроскопии с проведением энергодисперсионного анализа в режиме картирования (РЭМ, микроскоп Tescan Vega II с приставкой Oxford). Фазовый состав

керамических материалов определяли рентгенофазовым анализом на дифрактометре Дифрей 401 с использованием $\text{Cr K}\alpha$ излучения с привлечением картотеки JCPDS и PCPDFWIN. Были исследованы механические характеристики спеченных керамик: прочность, микротвердость, трещиностойкость. Перед измерением образцы предварительно шлифовали и полировали. Прочность материалов определяли на разрывной машине Instron 33822 в условиях трехточечного изгиба. Микротвердость образцов определяли на микротвердомере 401/402-MVD с нагрузкой 2, 3 и 5 Н. Трещиностойкость (K_{Ic}) материалов определяли методом индентирования по длине трещины, выходящей из вершины отпечатка от вдавливания. Длину трещины определяли методом растровой электронной микроскопией. K_{Ic} вычисляли по формуле:

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

где E – модуль Юнга, ГПа;

H – микротвердость, ГПа;

P – нагрузка, Н;

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

Коэффициент диффузионного отражения и параметры цвета L^*a^*b были измерены при помощи ультрафиолетового мини-спектрометра (Eye-One Pro 2, X-Rite, США).

Аддитивное производство изделий методом цифровой обработки светом проводили на суспензии порошков, полученных на основе олигоистерового акрилатного фотополимера (соотношение фотополимер/порошок было 1/1) на 3D принтере WANHAO (Precision Casting Co., Ltd. 77, Китай) с длиной волны $\lambda=405$ мкм. Толщина слоя составляла 35 мкм, выдержка после печати слоя была 180 сек. После печати фотополимер из изделий удаляли дебайдингом при 100-1000 °С в течение 20 часов. Образцы спекали при 1450 °С в течение 2 часов.

Проведены исследования *in vitro* на разработанных составах керамических материалов. Исследование материалов было реализовано в МНИОИ им. П.А. Герцена – филиал ФГБУ «НМИЦ радиологии» Минздрава России.

На этапе доклинических испытаний *in vitro* последовательно сначала изучают острую цитотоксичность опытных образцов биоматериалов в отношении тест-культуры (24-72 ч культивирования). После исключения токсичных образцов, исследуют матриксные (для клеток) свойства поверхности отобранных образцов при длительном (10 – 14 дней) совместном культивировании с клетками и делают 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 200мкл ПРС. Клетки MG-63 культивировали в CO₂-инкубаторе (Sanyo, Япония) при 5% CO₂, 37°C). Внесение экстрактов образцов к клеткам осуществляли через 24 часа 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 CO₂-инкубаторе при 37°C и 5% CO₂. Сроки культивирования клеток саркомы человека с вытяжками составили 72 часа.

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.

В третьей главе приведены результаты исследования и их обсуждение для керамических материалов системы 3Y-TZP-Al₂O₃, содержащих модифицирующие добавки на основе оксидов переходных металлов (марганец, железо, кобальт) и комплексные модифицирующие добавки на основе дисиликата натрия и оксидов переходных металлов (марганец, железо, кобальт).

Исследование морфологии частиц синтезированного порошка методом ПЭМ показало, что порошки композиционных материалов 3Y-TZP-5Al₂O₃ и 3Y-TZP-10Al₂O₃ состояли из округлых частиц размером менее 10 нм (рис.1 а,б). Увеличение содержания оксида алюминия до 20 масс.% приводило к формированию порошка, содержащего как мелкие частицы – до 10 нм, так и более крупные ограненные с размером до 25 нм (рис.1 в).

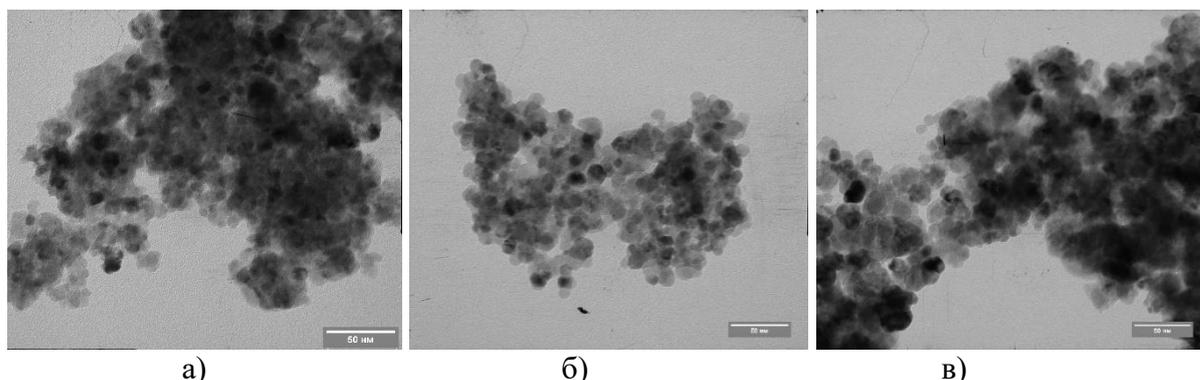


Рис. 1 – Микрофотографии порошков 3Y-TZP-5Al₂O₃ (а), 3Y-TZP-10Al₂O₃ (б) и 3Y-TZP-20Al₂O₃ (в), полученные методом ПЭМ

Исследование площади удельной поверхности ($S_{уд}$) показало, что порошки 3Y-TZP-5Al₂O₃ характеризовались $S_{уд} = 64 \text{ м}^2/\text{г}$, 3Y-TZP-10Al₂O₃ – $47 \text{ м}^2/\text{г}$, 3Y-TZP-20Al₂O₃ – $54 \text{ м}^2/\text{г}$. Согласно данным РФА, порошки после синтеза и термообработки при 600 °C состояли из диоксида циркония псевдо кубической модификации *c*-ZrO₂ (JCPDS#49-1642) с низкой степенью закристаллизованности.

По данным РФА, диоксид циркония во всех образцах керамики 3Y-TZP-5Al₂O₃ после спекания при 1350 °C был представлен единственным *t*-ZrO₂ (JCPDS # 42-1164). Образование шпинели CoAl₂O₄ (JCPDS # 44-0160) наблюдалось для состава, содержащего 3 мол.% Co, в результате взаимодействия катионов Co и Al₂O₃ при температуре выше 1000 °C. При 1400 °C фазовый состав существенно не изменился. Дальнейшее повышение температуры спекания до 1450 °C привело к образованию низкопрочного *m*-ZrO₂ (JCPDS # 37-1484). Дальнейшее повышение температуры спекания до 1500-1550 °C привело к непрерывному увеличению количества фазы *m*-ZrO₂ для всех составов. Ведение катионов Fe при повышении температуры спекания способствует увеличению количества моноклинной фазы в материале. Так, при спекании 1450 °C моноклинная фаза отсутствует, а при 1550 °C ее количество достигает 15-20 %.

Чистые материалы 3Y-TZP-10Al₂O₃, спеченные при 1450 °C характеризуются присутствием диоксида циркония тетрагональной модификации (*t*-ZrO₂) (JCPDS # 42-1164), а также незначительного количества моноклинной модификацией *m*-ZrO₂ (JCPDS # 37-1484) – до 5 масс.%, количество которой возрастает при увеличении температуры спекания до 1500 °C, Al₂O₃ кристаллизуется в виде корунда (JCPDS #10-0173) (рис. 2). Введение оксида Co в минимальных количествах (0,33 мол.% Co) приводит к снижению количества *m*-ZrO₂ при 1450 и 1500 °C, по сравнению с чистыми материалами без добавки. Увеличение содержания Co приводит к росту количества *m*-ZrO₂, количество тетрагональной модификации снижается.

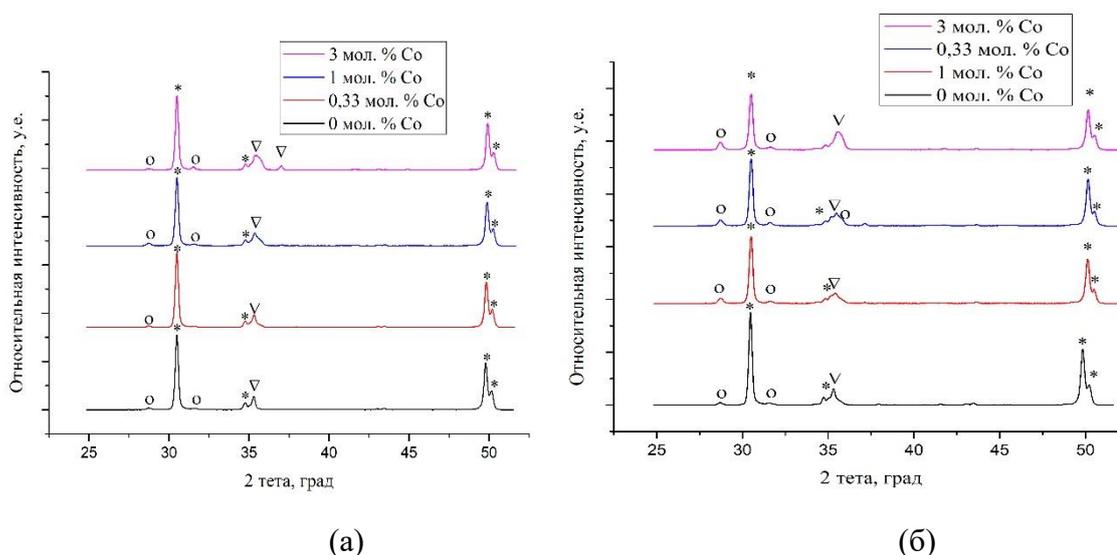


Рис. 2 Диффрактограммы порошков 3Y-TZP-10Al₂O₃, содержащие Co после спекания при 1450 °C (а) и 1500 °C(б), где * - t-ZrO₂, O - m-ZrO₂, ∇- Al₂O₃, ∠- c- ZrO₂

Введение в композиционный материал 3Y-TZP-10Al₂O₃ катионов железа в количестве 0,33 и 1 мол.% способствует увеличению количества t-ZrO₂ с практически полным исчезновением m-ZrO₂. Рост количества добавки до 3 мол.% приводит к формированию до 20 масс.% m-ZrO₂. Интенсивность пиков Al₂O₃ практически не изменяется. Увеличение температуры спекания до 1500 °C приводит к росту содержания m-ZrO₂ до 40% по мере увеличения количества добавки до 3 мол.% Fe. Аналогичное поведение материала при максимальном содержании добавки установлено для материалов, содержащих Mn начиная с 1450 °C. Таким образом установлено, что добавки оксидов Co, Mn и Fe в композиционные материалы 3Y-TZP-10Al₂O₃ стабилизирует высокопрочный t-ZrO₂ при введении их в минимальных количествах – 0,33 мол.% по катиону. Увеличение количества добавки приводит к росту количества m-ZrO₂, а также формированию c-ZrO₂ при введении Fe и Mn. Введение добавки не оказывает влияния на фазу корунд Al₂O₃.

Для материалов 3Y-TZP-20Al₂O₃ характерно формирование до 10 масс.% и до 20 масс. % m-ZrO₂ в материалах без оксидных добавок при 1450 °C и 1500 °C, соответственно (рис. 3). Наиболее эффективно стабилизирует t-ZrO₂ добавка оксида Co - для материалов при 1450 °C, содержащих 0,33 и 1 мол.% Co, пики, характерные для m-ZrO₂, практически исчезают, его количество составляет менее 3 масс. %. Введение 3 мол.% Co приводит к образованию около 5 масс. % m-ZrO₂.

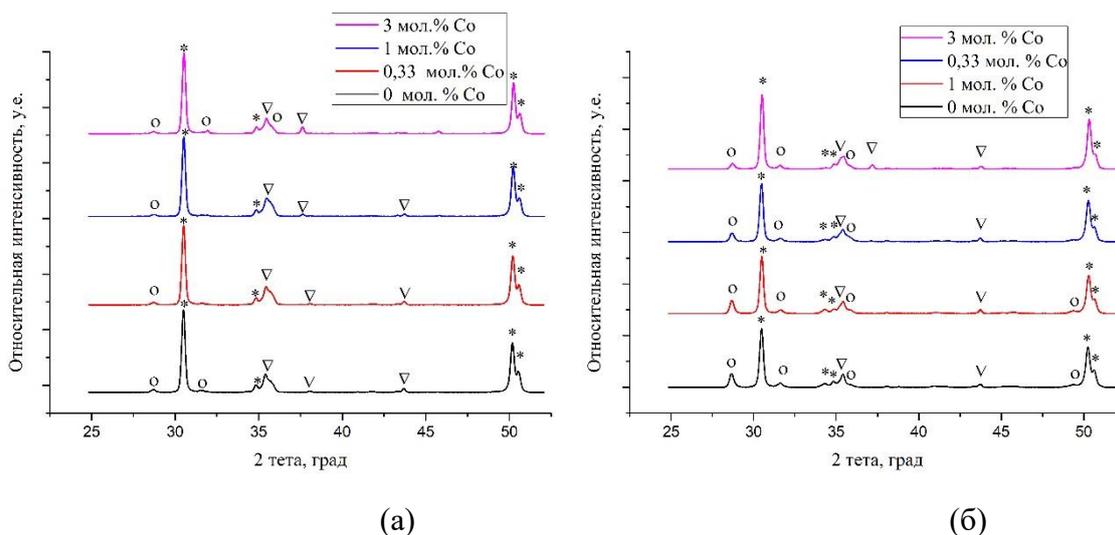


Рис. 3 Дифрактограммы порошков 3Y-TZP-20Al₂O₃, содержащие Co после спекания при 1450 °C (а) и 1500 °C(б), где * - t- ZrO₂, O - m- ZrO₂, ∇ - Al₂O₃, ◇- с- ZrO₂

По сравнению с образцами без добавок, введение оксида железа стабилизирует t-ZrO₂ при количестве Fe 0,33 и 1 мол.%, и приводит к росту количества m-ZrO₂ и появлению c-ZrO₂ при введении 3 мол.% Fe как при 1450, так и при 1500 °C. Введение оксида марганца в количестве 0,33 мол. % по катиону способствует стабилизации t-ZrO₂, начиная с 1 мол.% Mn наблюдается рост количества фазы m-ZrO₂ и формирование c-ZrO₂ уже при 1450 °C, усиливая данный эффект при 1500 °C (рис.4). Наиболее интересный эффект оказывает введение 3 мол. % Mn: при 1500 °C в материалах практически отсутствует m-ZrO₂, при этом основная фаза – это c-ZrO₂.

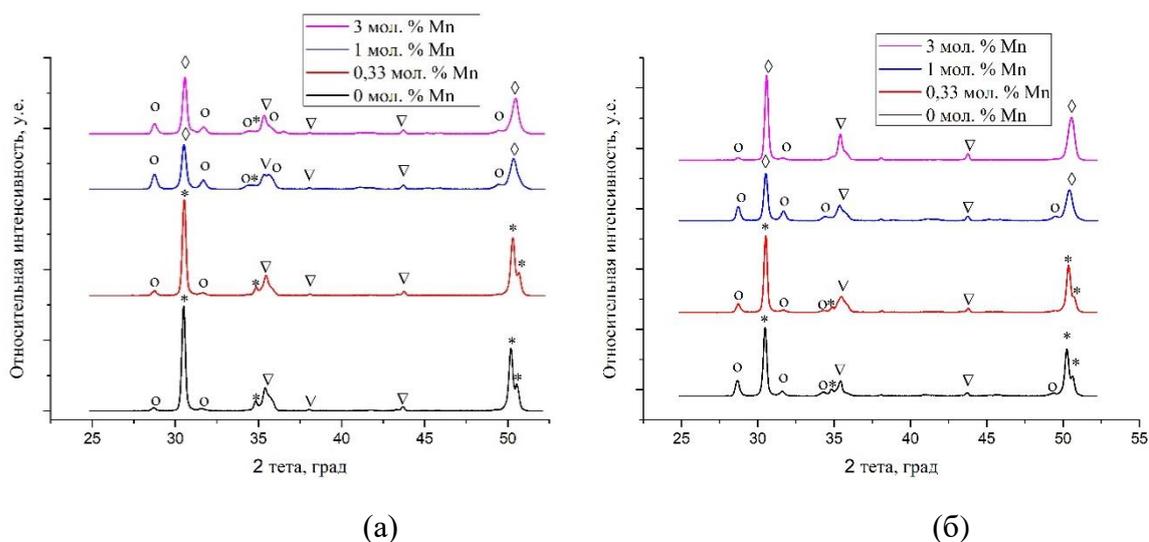


Рис. 4 Дифрактограммы порошков 3Y-TZP-20Al₂O₃, содержащие Mn после спекания при 1450 °C (а) и 1500 °C(б), где * - t- ZrO₂, O - m- ZrO₂, ∇ - Al₂O₃, ◇- с- ZrO₂

Данные измерения пористости материалов представлены в таблицах 2, 3.

Введение добавки Co привело к уменьшению открытой пористости при 1350 °С (таблица 2). Для всех образцов с добавкой Co при 1400 °С получена плотная структура с пористостью менее 0,5%, состава не содержащего спекающую добавку - 4,07%. Дальнейшее повышение температуры спекания не оказало существенного влияния на дальнейшее уменьшение пористости.

Таблица 2. Зависимость пористости (%) от состава материала и температуры спекания для керамики 3Y-TZP-5Al₂O₃

Состав материала	Температура спекания, °С				
	1350	1400	1450	1500	1550
3Y-TZP-5Al ₂ O ₃	9,09	4,07	0,06	0,12	0
3Y-TZP-5Al ₂ O ₃ -0,33%Co	2,40	0,06	0,12	0,08	0
3Y-TZP-5Al ₂ O ₃ -1%Co	2,74	0,06	0,22	0,08	0
3Y-TZP-5Al ₂ O ₃ -3%Co	2,27	0,24	0,16	0,09	0,05

Все материалы 3Y-TZP-10Al₂O₃, содержащие добавки, характеризуются плотноспеченным состоянием с пористостью менее 1% уже при 1450 °С (таблица 3). Материалы, не содержащие добавку, характеризовались пористостью 7,7% при 1450 °С. Для чистых без добавок материалов 3Y-TZP-20Al₂O₃, спеченных при 1450 °С, характерна более высокая пористость – до 18,55 %. Введение оксида кобальта приводило к существенному снижению пористости – до 3,84 % при содержании 3 мол.% Co при 1450 °С. Введение оксида железа и оксида марганца в количестве 3 мол.% приводит к достижению плотноспеченного состояния. Материалы, термообработанные при 1500 °С, характеризуются плотноспеченным состоянием для всех составов 3Y-TZP-10Al₂O₃ и 3Y-TZP-20Al₂O₃.

Таблица 3. Зависимость пористости (%) от состава материала и температуры спекания для керамики 3Y-TZP-10Al₂O₃ и 3Y-TZP-20Al₂O₃

Состав материала	Температура спекания, °С	
	1450	1500
3Y-TZP-10Al ₂ O ₃	7,77	0,29
3Y-TZP-10Al ₂ O ₃ -0,33%Co	0,26	0,26
3Y-TZP-10Al ₂ O ₃ -1%Co	0,91	0,41
3Y-TZP-10Al ₂ O ₃ -3%Co	0,45	0,76
3Y-TZP-10Al ₂ O ₃ -0,33%Fe	0,82	0,61
3Y-TZP-10Al ₂ O ₃ -1%Fe	0,75	0,54
3Y-TZP-10Al ₂ O ₃ -3%Fe	0,02	0,18
3Y-TZP-10Al ₂ O ₃ -0,33%Mn	0,35	0,66
3Y-TZP-10Al ₂ O ₃ -1%Mn	0,53	0,49
3Y-TZP-10Al ₂ O ₃ -3%Mn	0,47	0,8
3Y-TZP-20Al ₂ O ₃	18,55	0,19
3Y-TZP-20Al ₂ O ₃ -0,33%Co	4,39	0,14
3Y-TZP-20Al ₂ O ₃ -1%Co	3,61	0,64
3Y-TZP-20Al ₂ O ₃ -3%Co	3,84	0,29
3Y-TZP-20Al ₂ O ₃ -0,33%Fe	12,26	0,41
3Y-TZP-20Al ₂ O ₃ -1%Fe	5,61	0,2
3Y-TZP-20Al ₂ O ₃ -3%Fe	0,47	0,68
3Y-TZP-20Al ₂ O ₃ -0,33%Mn	5,25	0,07
3Y-TZP-20Al ₂ O ₃ -1%Mn	1,92	0,2
3Y-TZP-20Al ₂ O ₃ -3%Mn	0,09	0,21

По данным РЭМ, составы 3Y-TZP-5Al₂O₃ и 3Y-TZP-5Al₂O₃-0,33%Co, спеченные при 1350-1400 ° С, образованы сферическими зернами ZrO₂ со средним размером 200-400 нм и темными частицами Al₂O₃ того же размера. Повышение температуры спекания более 1450 ° С приводит к появлению крупных зерен ZrO₂ (1,0–2,0 мкм). При спекании 1350 ° С для состава 3Y-TZP-5Al₂O₃-1%Co наблюдается образование крупных зерен ZrO₂ размером 0,5-1,0 мкм с последующим увеличением размера до 2,0 мкм для состава 3Y-TZP-5Al₂O₃-3%Co. Повышение температуры спекания до 1400–1450 ° С для привело к дальнейшему росту зерен до 3 мкм, при 1550 ° С к преобладанию крупных зерен размером до 5 мкм при.

Согласно данным РЭМ, керамика 3Y-TZP-10Al₂O₃, спеченная при 1400-1450 ° С

характеризуется пористой структурой, состоит из мелких кристаллов размером 100-200 нм и равномерно распределенных крупных кристаллов до 1-1,5 мкм (рис. 5а). Введение Со в количестве 0,33 мол.% в 3Y-TZP-10Al₂O₃ позволило получить плотную кристаллическую структуру при 1450 °С, преимущественно состоящую из кристаллов размером 100-200 нм, а также из отдельных крупных кристаллов размером до 1 мкм. Увеличение содержания оксида кобальта приводит к росту мелких кристаллов до 200-250 нм и агрегации корунда до 2-2,5 мкм. При этом, распределение корунда равномерное по всей поверхности. Увеличение температуры спекания до 1500 °С привело к значительному росту размеров зерен до 2-4 мкм, что также является причиной падения прочности керамики.

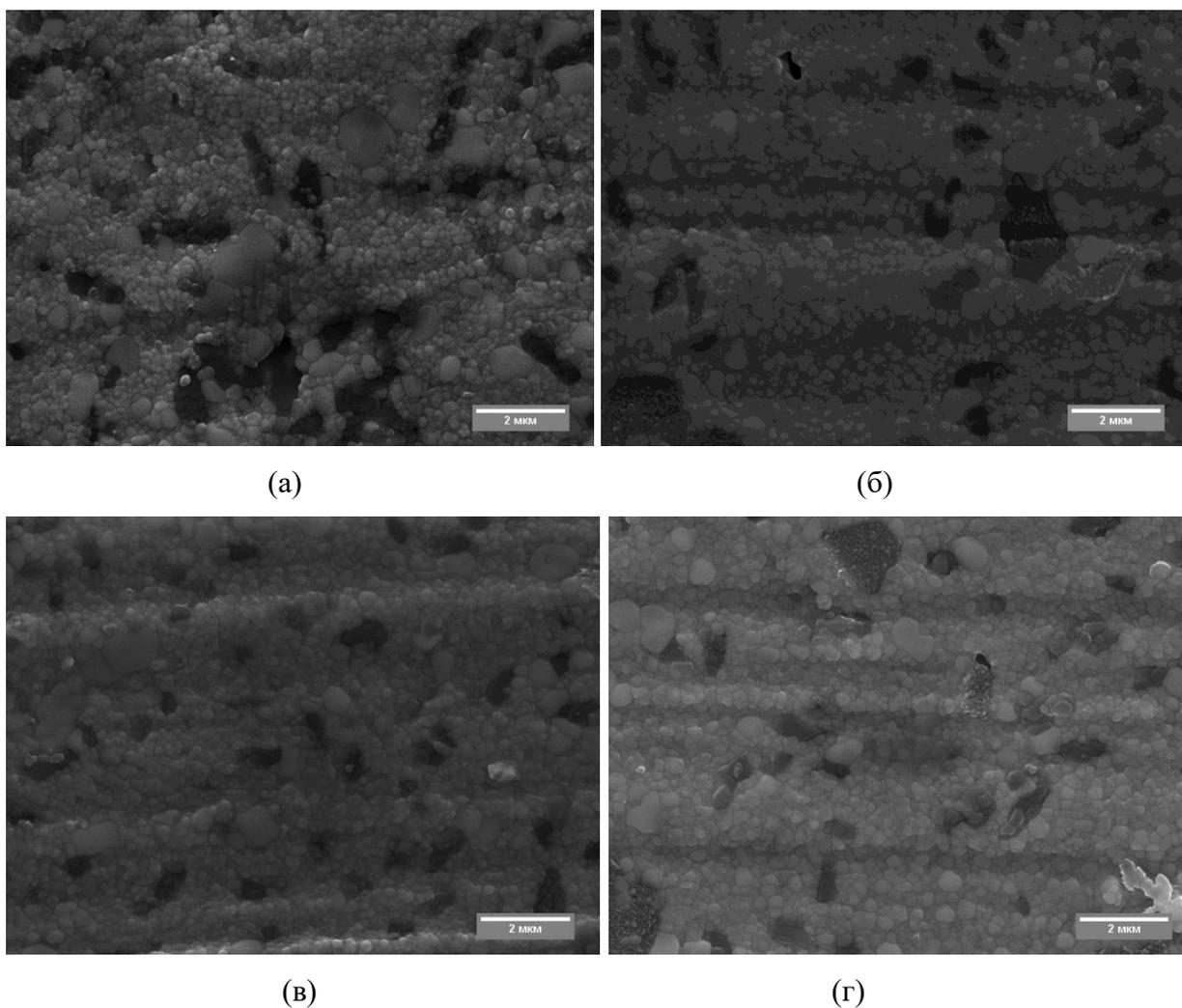


Рис. 5 Микроструктура спеченной при 1450 °С керамики 3Y-TZP-10Al₂O₃, содержащей Со - 0 мол.% (а), 0,33 мол.% (б), 1 мол.% (в) и 3 мол.% (г)

Введение 0,33 мол.% Fe приводит к укрупнению мелких зерен, размер которых возрастает до 0,5-0,7 мкм, а также росту количества крупных кристаллов до 50% поля зрения. В структуре керамики, содержащей 1 мол.% Fe³⁺, наблюдается дальнейшая рекристаллизация с появлением крупных неправильной формы зерен размером 2,0-3,0 мкм.

При 3 мол.% Fe крупные зерна занимают до 70% поля зрения и являются преобладающей фазой. Микроструктура $3Y\text{-TZP-}10Al_2O_3$, содержащей 3% оксида железа содержит как крупные спеченные зерна размер, которых от 1,5 до 3 мкм, средние от 0,5 до 1 мкм, так и мелкие 0,3 мкм.

Микроструктура керамики $3Y\text{-TZP-}20Al_2O_3$ спеченной на 1450 °С с различным содержанием оксида железа имеет аналогичный характер. Керамика $3Y\text{-TZP-}20Al_2O_3$, содержащая 0,33 мол.% Fe имеет однородную мелкокристаллическую структуру с размером зерен от 0,1 до 0,5 мкм. Увеличение содержания оксида железа приводит к появлению в структуре крупных спеченных зерен размер, которых составляет 2 мкм, при сохранении фракции зерен менее 0,5 мкм.

Введение добавок оксидов Co, Fe, Mn способствовало существенному росту прочности спеченных керамических материалов $3Y\text{-TZP-}10Al_2O_3$ (рис. 6). Материалы без добавки характеризовались средней величиной прочности при 1450 °С - 470 и при 1500 °С - 530 МПа. За счет достижения плотноспеченного состояния при 1450 °С и стабилизации $t\text{-ZrO}_2$, для составов, содержащих Co и Mn, прочность была более 800 МПа. Увеличение температуры спекания до 1500 °С позволило получить материалы с прочностью до 860 МПа для материалов, содержащих 0,33 мол.% Co.

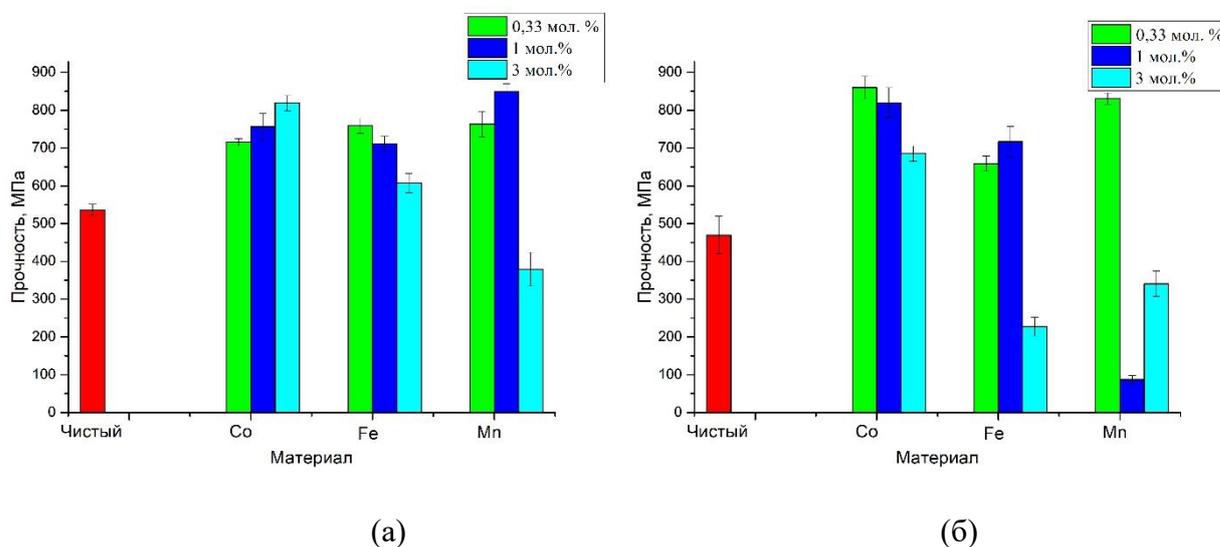


Рис. 6 Прочность при трехточечном изгибе керамики $3Y\text{-TZP-}10Al_2O_3$, спеченной при 1450 °С (а) и 1500 °С(б)

Материалы состава $3Y\text{-TZP-}20Al_2O_3$ характеризовались меньшей прочностью, по сравнению с серией материалов $3Y\text{-TZP-}10Al_2O_3$. Это связано с недостижением плотноспеченного состояния при 1450 °С у большинства составов керамики, а также большим количеством менее прочной фазы Al_2O_3 . В случае пористости ниже 1% (3 моль.% Fe и Mn) в материалах присутствовало значительное количество не прочной $m\text{-ZrO}_2$.

Повышение температуры спекания до 1500 °С позволило достичь плотноспеченного состояния для всех составов и величины средней прочности 770 МПа для состава, содержащего 0,33 мол.% Mn, а также около 700 МПа для материалов, содержащих 3 мол.% Co и 1 % Fe. Эти составы характеризовались наибольшим количеством высокопрочной фазы t- ZrO₂.

Таким образом, введение оксидных добавок позволило увеличить прочность материалов при трехточечном изгибе на 45 % для 3Y-TZP-10Al₂O₃ и на 20 % 3Y-TZP-20Al₂O₃.

Исследование влияния комплексной добавки, содержащей Na₂Si₂O₅ и катионы переходных металлов в количестве 0,33 моль.% по Fe, Mn, Co, проводили при спекании материалов 3Y-TZP-Al₂O₃ (содержание Al₂O₃ - 5,10,20 масс.%) в температурном диапазоне 1250-1300 °С. Согласно измерению пористости, материалы 3Y-TZP-5Al₂O₃, содержащие комплексную добавку, характеризовались пористостью менее 1% при 1300 °С (табл. 4). Для системы 3Y-TZP-10Al₂O₃ введение комплексной добавки, содержащей катионы Co, Fe и Mn оказывало существенное влияние на открытую пористость образцов – уже при 1250 °С она была ниже 1%, в то время как для материалов, содержащих добавку Na₂Si₂O₅ она снижалась от 18,97 до 3,29% по мере роста температуры (табл. 5). В тоже время для системы 3Y-TZP-20Al₂O₃ использование комплексной добавки не обеспечивало достижения плотноспеченного состояния. Керамика, содержащая Na₂Si₂O₅ и Mn, характеризовалась наименьшей открытой пористостью при 1300 °С, наблюдалось получение более плотных образцов, по сравнению с Na₂Si₂O₅ без катионов – с пористостью до 2,68% против 3,31%, соответственно. Введение катионов Fe и Co не оказывало положительного влияния на спекание образцов – открытая пористость сохранялась на уровне 4,43 -4,7% при 1300 °С. Материалы, спеченные при 1250-1270 °С характеризовались пористостью более 9%.

Таблица 4. Пористость образцов керамики 3Y-TZP-5Al₂O₃

Добавка	Пористость, %	
	1250 °С	1300 °С
Na ₂ Si ₂ O ₅	6,00	0,10
Na ₂ Si ₂ O ₅ +0,33 % Co	11,53	0,12
Na ₂ Si ₂ O ₅ +0,33% Fe	9,79	0,17
Na ₂ Si ₂ O ₅ +0,33% Mn	5,38	0,17

Таблица 5. Пористость образцов керамики 3Y-TZP-10Al₂O₃

Добавка	Пористость, %		
	1250 °C	1270 °C	1300 °C
Na ₂ Si ₂ O ₅	18,97	15,47	3,29
Na ₂ Si ₂ O ₅ +0,33 %Co	0,18	0,36	0,82
Na ₂ Si ₂ O ₅ +0,33% Fe	0,41	0,06	0,53
Na ₂ Si ₂ O ₅ +0,33% Mn	0,06	0,06	0,36

Таблица 6. Пористость образцов керамики 3Y-TZP-20Al₂O₃

Добавка	Пористость, %			
	1250 °C	1270 °C	1300 °C	1350 °C
Na ₂ Si ₂ O ₅	16,55	9,21	3,31	
Na ₂ Si ₂ O ₅ +0,33 %Co	15,17	9,92	4,68	0,25
Na ₂ Si ₂ O ₅ +0,33% Fe	17,91	11,11	4,43	2,88
Na ₂ Si ₂ O ₅ +0,33% Mn	13,16	9,02	2,68	0,14

Исследование фазового состава материалов 3Y-TZP-10Al₂O₃, спеченных при 1300 °C с использованием добавки Na₂Si₂O₅ и комплексных добавок, содержащих катионы Co, Fe, Mn, показало, что материалы сформированы t-ZrO₂ и корундом, а также m-ZrO₂ в количестве около 5 масс.%. Прочность керамических материалов 3Y-TZP-20Al₂O₃, спеченных при 1300°C, была не высокой из-за сохранения открытой пористости и находилась в диапазоне 280-360 МПа, достигая максимальной величины при использовании комплексной спекающей добавкой Na₂Si₂O₅+0,33% Mn.

Исследование фазового состава керамики 3Y-TZP-10Al₂O₃, спеченной в диапазоне температур 1250-1270 °C показало, что полученные материалы характеризовались формированием t-ZrO₂ и корунда, формирование фазы m-ZrO₂ не детектировалось. Спекание при 1300 °C приводило к формированию незначительного (не более 3 масс. %) количества m-ZrO₂ для всех составов добавок. Таким образом установлено, что использование комплексных добавок Na₂Si₂O₅ с катионами Mn, Fe и Co стабилизирует высокопрочную фазу t-ZrO₂ при 1250-1270 °C.

Исследование механических свойств керамики, содержащей комплексные добавки, показало, что наиболее высокой прочностью при трехточечном изгибе характеризовались образцы 3Y-TZP-10Al₂O₃, спеченные с использованием Na₂Si₂O₅+0,33% Mn (рис.7 а).

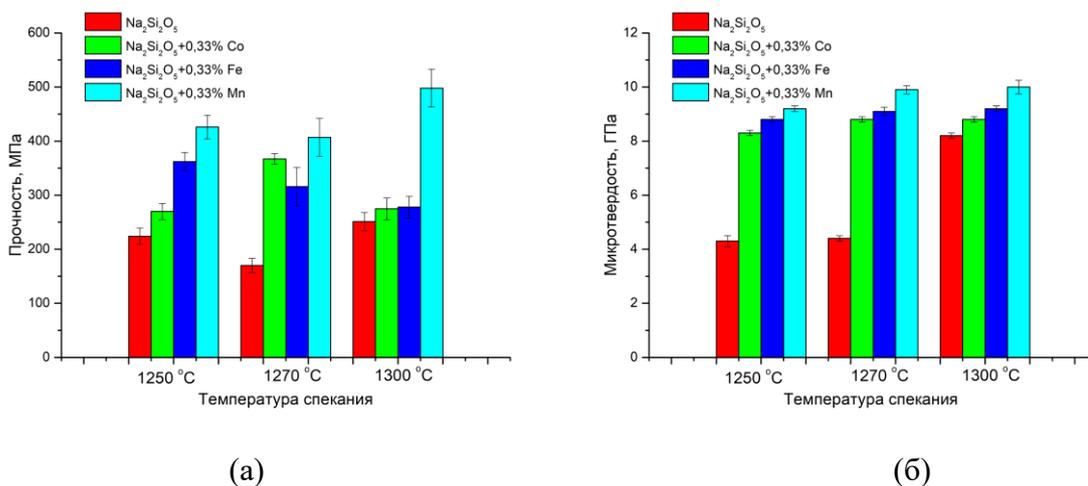


Рис.7 Механические свойства керамических материалов $3\text{Y-TZP-}10\text{Al}_2\text{O}_3$, спеченных при 1250-1300 °С в зависимости от состава спекающей добавки, где а – прочность при трехточечном изгибе, б – микротвердость

При 1250 °С керамика, содержащая такую добавку характеризовалась прочностью 420 ± 23 МПа, а при 1300 °С – до 500 ± 16 МПа, что превышало прочность образцов, содержащих только $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ практически в 2 раза. Микротвердость таких материалов также была максимальной и возрастала от 9,2 до 10 ГПа по мере роста температуры от 1250 до 1300 °С (рис.7 б). Исследование трещиностойкости материалов проводили на основе измерений величины отпечатка при индентировании. Согласно полученным данным, трещиностойкость материалов, содержащих комплексные добавки, превышала величины для материалов с $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$. При этом, наибольшую вязкость разрушения имели образцы, спеченные при 1250 °С – до $5 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$. Также высоким показателем трещиностойкости обладали образцы, содержащие $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5+0,33\% \text{Mn}$, спеченные при 1300 °С. Для керамических образцов, содержащих добавку $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5+0,33\% \text{Fe}$, трещиностойкость при 1250 °С достигала величины $5 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$, а прочность при трехточечном изгибе снижалась в температурном диапазоне 1250-1300 °С от 360 ± 24 МПа до 280 ± 27 МПа, что указывает на достижение максимальных механических свойств системы уже при 1250 °С и нецелесообразности дальнейшего повышения температуры.

Согласно данным РЭМ, керамические материалы, содержащие $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$, спеченные при 1250 °С, характеризуются пористой микроструктурой с пораами размером 1-2 мкм, размер зерен – менее 100 нм. Материалы, содержащие комплексные добавки $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5+0,33\% \text{Mn}$, $+0,33\% \text{Fe}$, $+0,33\% \text{Co}$ спеченные при 1250 °С характеризуются однородной плотной микроструктурой (рис.8). Материалы состоят из зерен округлой формы размером менее 100 нм. Кристаллы Al_2O_3 , имеющие более темный оттенок на

микрофотографии, также состоят из мелких зерен размером 50-100 нм и равномерно распределены в матрице из ZrO_2 (рис 8).

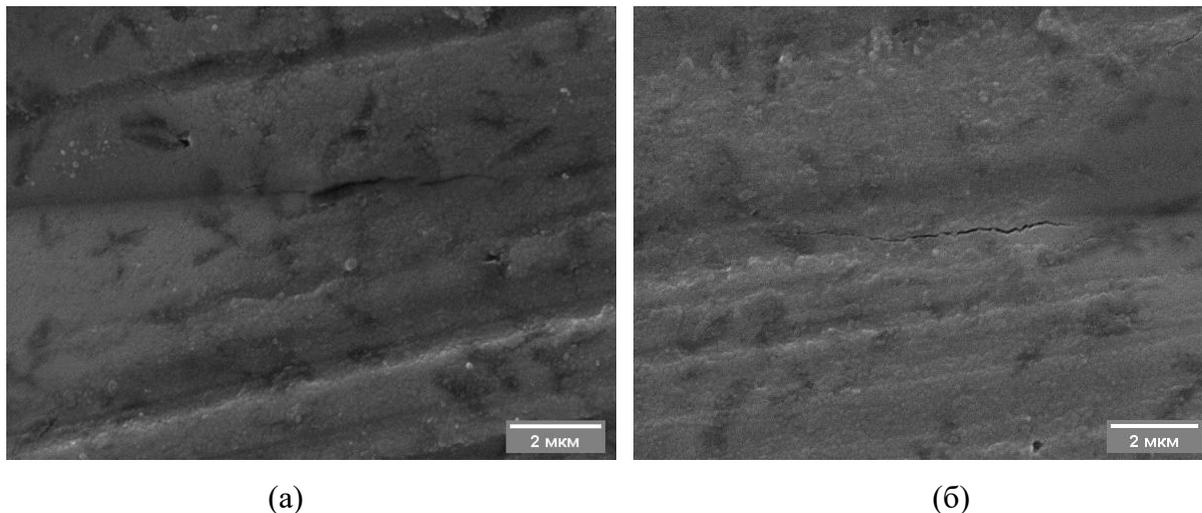


Рис.8 Микроструктура образцов 3Y-TZP-10Al₂O₃ с добавкой Na₂Si₂O₅+0,33%Fe (а) и Na₂Si₂O₅+0,33% Mn (б), спеченных при 1250 °С (образцы после индентирования)

По мере повышения температуры до 1300 °С, керамика, содержащая Na₂Si₂O₅, достигает плотноспеченного состояния без открытой пористости, при этом в материале сохраняются закрытые поры размером до 2 мкм (рис.9). Размер зерен – 100-200 нм.

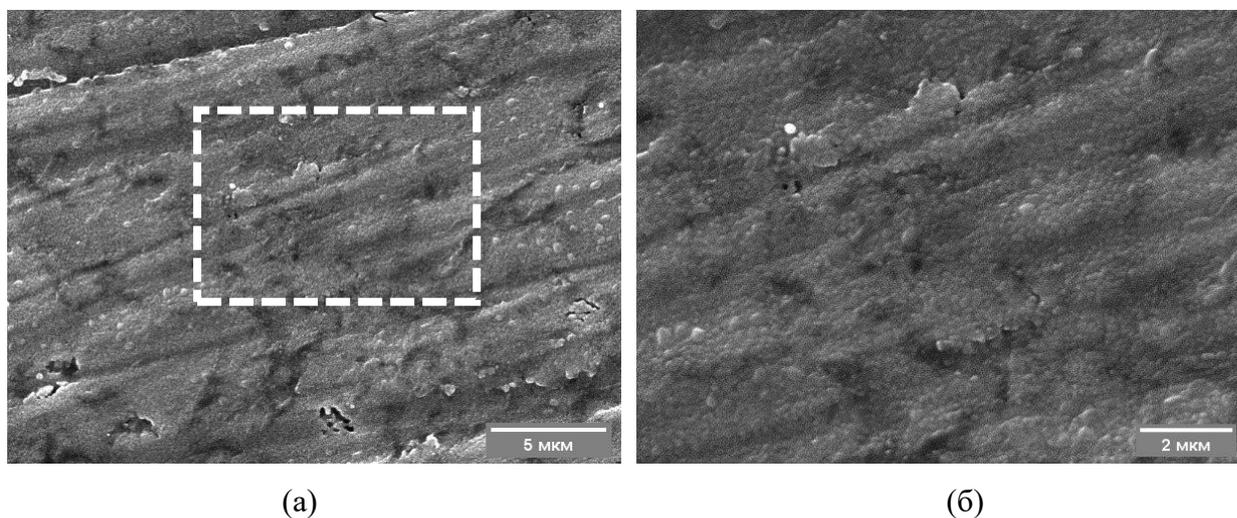


Рис. 9 Микроструктура керамики 3Y-TZP-10Al₂O₃ с добавкой Na₂Si₂O₅, спеченной при 1300 °С, снятых при увеличении 10000 (а) и 20000(б) крат.

Материалы, содержащие комплексные добавки Na₂Si₂O₅ и катионы Mn, Co, Fe характеризуются незначительным ростом зерен, по сравнению с материалами, спеченными при 1250 °С, так в материалах формируются зерна размером до 500 нм. Структура материалов беспористая, равномерная.

Таким образом, исследование керамики, содержащей комплексные добавки на основе $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ показало, что введение катионов оказывает существенное влияние на спекание керамики, обеспечивая плотноспеченное состояние при $1250\text{ }^\circ\text{C}$ для системы $3\text{Y-TZP-}10\text{Al}_2\text{O}_3$ и при $1300\text{ }^\circ\text{C}$ для системы $3\text{Y-TZP-}5\text{Al}_2\text{O}_3$, соответственно.

В четвертой главе приведены исследования биологических свойств (острая цитотоксичность) *in vitro* композиционных материалов $3\text{Y-TZP-Al}_2\text{O}_3$, содержащих спекающую добавку на основе оксидов переходных металлов. Согласно данным эксперимента было выявлено, что материалы характеризуются отсутствием острой цитотоксичности, при этом их вытяжки обладают рН близким к нейтральному (таблица 7).

Таблица 7. Величина оптической плотности раствора формазана (МТТ-тест, усл.ед.) и значение индекса токсичности (%) при культивировании клеток саркомы человека линии MG-63 в присутствии экстрактов образцов на основе композиционных керамических материалов составов $3\text{Y-TZP-Al}_2\text{O}_3$

№ № образца	Состав	рН вытяжек	Величина ОП р-ра формазана ($M \pm m$)	Величина ПДЖК (%)	Индекс токсичности (%)
	$3\text{Y-TZP-}5\text{Al}_2\text{O}_3$	7	$0,256 \pm 0,008$	88,9	11,1
	$3\text{Y-TZP-}5\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}0,33\text{мол.}\% \text{Co}$	7	$0,225 \pm 0,011$	78,1	21,9
	$3\text{Y-TZP-}5\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}1\text{мол.}\% \text{Co}$	7	$0,247 \pm 0,003$	85,8	14,2
	$3\text{Y-TZP-}5\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}3\text{мол.}\% \text{Co}$	7	$0,288 \pm 0,008$	-	-
	$3\text{Y-TZP-}10\text{Al}_2\text{O}_3$	7,66	$0,256 \pm 0,008$	88,9	11,1
	$3\text{Y-TZP-}10\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}0,33\text{мол.}\% \text{Co}$	7,62	$0,225 \pm 0,011$	78,1	21,9
	$3\text{Y-TZP-}10\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}3\text{мол.}\% \text{Co}$	7,63	$0,247 \pm 0,003$	85,8	14,2
	$3\text{Y-TZP-}10\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}0,33\text{мол.}\% \text{Fe}$	7,80	0,228	79,2	20,8
	$3\text{Y-TZP-}10\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}1\text{мол.}\% \text{Mn}$	7,80	$0,229 \pm 0,019$	79,5	20,5
	$3\text{Y-TZP-}20\text{Al}_2\text{O}_3$	7,66	$0,210 \pm 0,022$	72,9	26,1
	ПРС (отрицательный контроль)	7,25	$0,288 \pm 0,008$	100,0	0,0

Полученные результаты об отсутствии острой токсичности вытяжек образцов керамики позволили перейти к следующему этапу *in vitro*, - оценке цитосовместимости и матриксных (для клеток) свойств поверхности данной партии материалов.

При оценке роли оксида алюминия в композите оксид циркония /оксид алюминия с массовыми долями последнего 5, 10 и 20 масс.% обнаружено, что на 7 сутки опыта в

группах с 10 и 20 масс.% оксида алюминия отмечено значение оптической плотности раствора формазана, статистически значимо превышающее контрольные показатели (1,808 и 1,766 усл.ед., соответственно vs 1,308 усл.ед. в контроле) (табл.8). Таким образом, введение в композит оксидной керамики 10-20 масс.% оксида алюминия перспективно с точки зрения улучшения его матричных (для клеток) свойств.

Таблица 8. Величина оптической плотности раствора формазана (МТТ-тест) в динамике культивирования перевивной клеточной линии остеосаркомы человека MG-63 на образцах керамики на основе 3Y-TZP-Al₂O₃

№№	Контроль/образец	Оптическая плотность раствора формазана (усл.ед.) в разные сроки наблюдения (сутки)		
		1	4	7
1	Полистирен	0,176±0,009 100,0%	0,842±0,035 100,0%	1,308±0,044 100,0%
2	3Y-TZP-5Al ₂ O ₃	0,161±0,008 91,5%	0,876±0,034 104,0%	1,543±0,011* 118,0%
3	3Y-TZP-10Al ₂ O ₃	0,170±0,011 96,6%	0,935±0,030 111,0%	1,808±0,013 138,2%
4	3Y-TZP-10Al ₂ O ₃ - 0,33мол.%Co	0,204±0,007 115,9%	0,933±0,022 110,8%	1,997±0,009 152,7%
5	3Y-TZP-10Al ₂ O ₃ - 3мол.%Co	0,195±0,011 110,8%	0,901±0,027 107,0%	1,772±0,061* 135,5%
6	3Y-TZP-10Al ₂ O ₃ - 0,33мол.%Fe	0,191±0,005 108,5%	0,985±0,024* 117,0%	2,077±0,007* 158,8%
7	3Y-TZP-10Al ₂ O ₃ - 1мол.%Mn	0,205±0,012 116,5%	0,881±0,023 104,6%	1,778±0,037* 135,9%
8	3Y-TZP-20Al ₂ O ₃	0,196±0,009 111,4%	0,924±0,032 109,7%	1,766±0,018* 135,0%

Обнаружено, что по сравнению с образцом 3Y-TZP-10Al₂O₃ наиболее высокая оптическая плотность раствора формазана получена при введении ионов железа и кобальта (2,077 и 1,997 усл.ед. vs 1,808). Полученные результаты однозначно свидетельствуют, что введение этих ионов металла в состав алюмо-циркониевой оксидной керамики положительно сказывается на ее матричных свойствах.

Модификация состава композита оксидной керамики состава 3Y-TZP-10Al₂O₃ путем введения 3 мол.% кобальта не изменяет его матричных свойств. Обогащение состава

композиционной оксидной керамики 1 мол.% марганца также не оказывает влияния на ее матриксные свойства.

Все выше сказанное о цитосовместимости разработанных составов керамик подтверждается микрофотографиями культуры MG-63 на этих образцах на 1 сутки после посева и через 7 суток культивирования.

Таким образом, разработаны нетоксичные для клеток составы керамики на основе оксида циркония и композиционные образцы керамики состава $3Y-TZP-Al_2O_3$ допированные введением ряда ионов металлов. Показано, что все образцы цитосовместимы, с матриксными свойствами поверхности разной степени выраженности, величина ПЖК на 7 сутки эксперимента в опыте составляла 114 – 159%, по сравнению с контролем. Отобранные после экспериментов *in vitro* составы керамик являются перспективными для разработки составов «чернил» для 3D-печати трехмерных конструктов, предназначенных для получения персонализированных имплантатов с целью замещения костных дефектов.

В пятой главе описано исследовано влияние кобальта на трехмерную печать изделий методом цифровой обработки светом керамических композиционных материалов $3Y-TZP-5Al_2O_3$.

Разрешение печати было улучшено за счет введения 0,33 мол.% Со, способствовавшего изменению цвета керамики с белого на голубой согласно данным ультрафиолетовой спектрометрии. Согласно исследованию РЭМ, напечатанные образцы $3Y-TZP-5Al_2O_3$ без добавки Со характеризуется выраженной слоистостью и растрескиванием напечатанных изделий. Размеры отверстий на напечатанных образцах были меньше, чем у компьютерной модели примерно на 30% и постепенно исчезали, затем они были меньше, чем 200 мкм. Напротив, образцы с добавкой 0,33 мол.% Со характеризуются гладкой границей и отсутствием визуальных дефектов. Отверстия наблюдались для всех образцов, содержащих кобальт. Микроструктура исходных напечатанных тел была плотной и образована однородно распределенными керамическими частицами в полимерной матрице. После спекания при 1450 °С в материалах наблюдалась аналогичная тенденция к снижению дефектности и увеличению точности воспроизводства геометрических параметров изделий, содержащих 0,33 мол.% Со. Также на микрофотографиях можно отметить более плотные контакты между спеченными частицами благодаря присутствию добавки катионов кобальта.

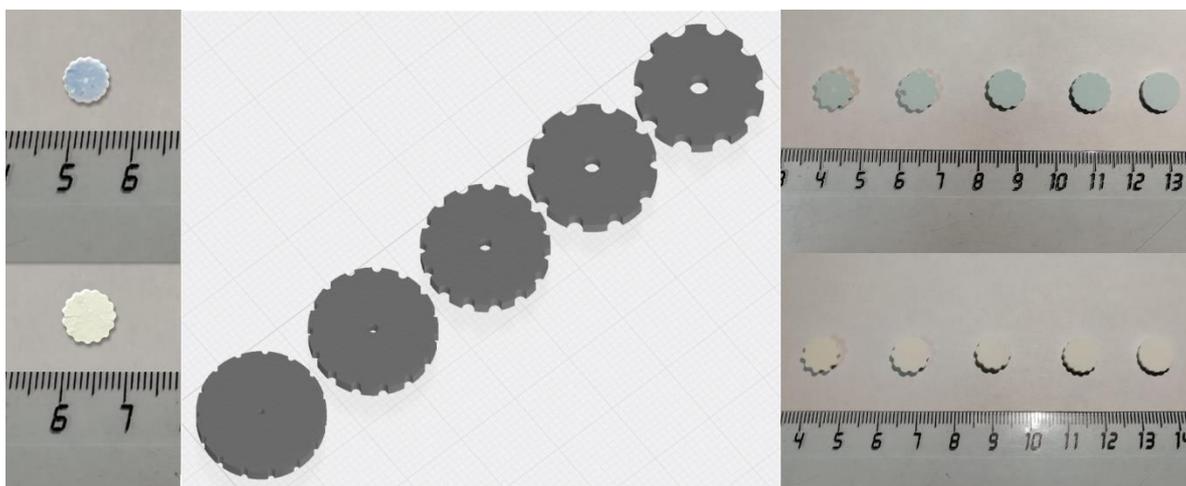


Рис.10 Напечатанные образцы 3Y-TZP-5Al₂O₃

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

1. Получены порошки 3Y-TZP-Al₂O₃ (содержание Al₂O₃ – 5, 10 и 20 масс.%). Установлено влияние концентрации Al₂O₃ на фазовый состав и морфологию нанопорошков системы 3Y-TZP-Al₂O₃. Выявлено снижение удельной поверхности порошков при синтезе осаждением из водных растворов при увеличении концентрации Al₂O₃: порошки 3Y-TZP-5Al₂O₃ характеризовались $S_{уд} = 64 \text{ м}^2/\text{г}$, 3Y-TZP-10Al₂O₃ – $47 \text{ м}^2/\text{г}$, 3Y-TZP-20Al₂O₃ – $54 \text{ м}^2/\text{г}$.

2. Выявлено влияние концентрации катионов кобальта на температуру спекания, микроструктуру, фазовый состав, механические (прочность, микротвердость и трещиностойкость) свойства керамических композиционных материалов 3Y-TZP-Al₂O₃ (5, 10 и 20 масс.% Al₂O₃). Установлено, что введение 0,33 мол.% Co приводит к сохранению размеров зерен на уровне 100-200 нм при спекании до плотноспеченного состояния (пористость менее 1%) с достижением увеличения прочности и микротвердости материалов при понижении температуры спекания до 1400 °С (для композиционного материала 3Y-TZP-5Al₂O₃).

3. Выявлено влияние концентрации катионов железа на температуру спекания, микроструктуру, фазовый состав, механические (прочность, микротвердость и трещиностойкость) свойства керамических композиционных материалов 3Y-TZP-Al₂O₃ в зависимости от количества Al₂O₃. Установлена способность катионов железа, введенных в количестве 0,33 и 1,0 мол.% стабилизировать тетрагональную модификацию ZrO₂, понижать температуру спекания и способствовать увеличению прочности при трехточечном изгибе на 45-50%, по сравнению с чистыми материалами 3Y-TZP-10Al₂O₃, спеченными при 1450 °С.

4. Установлено, что введение в 3Y-TZP-10Al₂O₃ катионов Mn в количестве 0,33

и 1 мол.% способствует увеличению количества $t\text{-ZrO}_2$ с практически полным исчезновением $m\text{-ZrO}_2$. Увеличение количества добавки (до 3 мол.%) приводит к росту количества $m\text{-ZrO}_2$ до 20 масс.%, а также формированию $c\text{-ZrO}_2$ при введении Mn.

5. Показано, что катионы Co наиболее эффективно стабилизируют $t\text{-ZrO}_2$ в материалах $3\text{Y-TZP-Al}_2\text{O}_3$. Введение катионов железа эффективно в минимальных количествах (0,33 мол.% Fe), начиная с 1 мол.% Fe наблюдается существенный рост количества $m\text{-ZrO}_2$. Введение 3 мол.% Mn в материалы $\text{ZrO}_2 - 20\%\text{Al}_2\text{O}_3$ приводит к формированию диоксида циркония псевдокубической модификации, который содержит не более 5 масс. % $m\text{-ZrO}_2$ при 1500 °C.

6. Выявлено влияние комплексных добавок на основе силиката натрия и катионов переходных металлов на фазовый состав, микроструктуру и механические свойства. Установлено, что использование комплексных добавок $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ с катионами Mn, Fe и Co стабилизирует высокопрочную фазу $t\text{-ZrO}_2$ при 1250-1270 °C. Материалы $3\text{Y-TZP-10Al}_2\text{O}_3$, содержащие $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5+0,33\%\text{Mn}$ при спекании 1250 °C характеризовались прочностью $420\pm 23\text{МПа}$, а при 1300 °C – до $500\pm 16\text{МПа}$. Данные результаты сопоставимы с результатами, достигнутыми на спеченных при 1450 °C на контрольных образцах без применения добавок (прочность – $536\pm 15\text{МПа}$). Подобное снижение температуры спекания позволит обеспечить переход на менее дорогостоящее оборудование, в том числе проводить спекание в камерных печах с силитовыми, а не с хромитлантановыми нагревателями.

7. Исследования *in vitro* подтвердили перспективность применения разработанных составов в качестве материалов для биомедицинского применения.

8. Установлено увеличение разрешения при трехмерной печати изделий методом цифровой обработки светом керамических композиционных материалов $3\text{Y-TZP-5Al}_2\text{O}_3$ при введении катионов кобальта, придающих голубой оттенок керамике.