

совместимых материалов на основе гидрогелей // Журнал прикладной химии. – 2022. – Т. 95, № 6. – С. 2.

3. Das A., Pamu D. A comprehensive review on electrical properties of hydroxyapatite based ceramic composites // Materials Science and Engineering: C. – 2019. – 101. – P. 539-563.

4. Yang S., Zhang L. Characterization of mechanical properties and failure of potassium dihydrogen phosphate under mechanical stressing // Ceramics International. – 2021. – 47, № 11. – P. 15875-15882.

5. Преображенский И.И., Путляев В.И. Синтез и фазовые превращения соединений системы  $Mg_4Na(PO_4)_3-Mg_3(PO_4)_2$  в качестве перспективных фаз для изготовления биокерамики // Неорганические материалы. – 2022. – Т. 58. № 4. – С. 367-373.

УДК 666.3-127; 546.41

Т.О. Оболкина, М.А. Гольдберг, С.В. Смирнов,  
Д.Р. Хайрутдинова, О.С. Антонова  
Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН,  
Москва, Россия

### **РАЗРАБОТКА КОМПОЗИЦИОННЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ СИСТЕМЫ $ZrO_2-Al_2O_3$ ДЛЯ ТРЕХМЕРНОЙ ПЕЧАТИ**

Особое место среди керамических материалов занимают материалы на основе диоксида циркония-оксида алюминия (ATZ), которые обладают высокой прочностью, химической стабильностью, коррозионной стойкостью и биоинертностью, что делает их перспективными для широкого спектра областей применения.

Однако серьезным недостатком материалов на основе ATZ является высокая температура спекания 1600-1750 °С, что требует применения дорогостоящего и сложного термического оборудования, а именно, специальных высокотемпературных печей, использование методов горячего и горячего изостатического прессования и др. Это приводит к существенному повышению стоимости изделий из данных материалов, а также технологическим ограничениям получения изделий сложной формы.

Также на сегодняшний день одной из актуальных задач является разработка материалов, адаптированных для технологий 3D-печати.

Для улучшения разрешения 3D-печати, используются цветные керамические порошки [1]. Однако работ, посвященных получению и

исследованию материалов на основе ATZ, содержащих окрашивающие добавки, для трехмерной печати мало.

В данной работе были получены и исследованы композиционные керамические изделия ATZ ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  до 5 и 10 масс.%), содержащие добавки на основе марганца или кобальта.

Композиционные керамические ATZ порошки с содержанием  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 5 и 10 масс.%. получали методом химического осаждения из растворов солей, составы обозначали 5ATZ и 10ATZ, соответственно. Синтез порошков подробно описан в наших ранних работах [2]. В полученные после синтеза керамические порошки вводили добавки на основе марганца или кобальта в количестве 0,33 мол.% через их растворимые в воде соли.

Фазовый состав материалов определяли рентгенофазовым анализом (РФА) на дифрактометре Дифрей 401 (Россия) с использованием  $\text{Cu-K}\alpha$  излучения с привлечением картотеки ICDD. Морфологию полученных порошков исследовали методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на микроскопе JEOL JEM 2100 (Япония), а также растровой электронной микроскопии (РЭМ) на микроскопе Tescan Vega II с приставкой Oxford (Чехия). Удельную поверхность определяли методом Брунауэра-Эммета-Теллера (БЭТ) на приборе Tristar 3000 Micrometics (США).

Для исследования свойств керамики порошки прессовали методом одноосного прессования в виде балочек размером  $30 \times 4 \times 4$  мм при давлении 100 МПа. Далее образцы обжигали в печах в интервале 1400 - 1500 °С в воздушной атмосфере. Открытую пористость определяли гидростатическим взвешиванием в соответствии с ГОСТ 2409-2014. Прочность материалов при трехточечном изгибе измеряли на разрывной машине Instron 3382 (США). Микротвердость (HV) образцов определяли на микротвердомере 401/402-MVD (США). Трещиностойкость (K1с) материалов определяли методом индентирования с помощью микроскопической визуализации длины трещины, выходящей из вершины отпечатка при вдавливании.

Исследование морфологии частиц методом ПЭМ показало, что полученные порошки состояли из округлых частиц размером менее 10 нм. Согласно данным исследования площади удельной поверхности материалы состава 5ATZ характеризовались  $S_{уд}$  - 64 м<sup>2</sup>/г, а материалы состава 10ATZ обладали меньшим значением площади удельной поверхности – 47 м<sup>2</sup>/г.

Введение добавок приводит к упрочнению керамики (табл.1). Прочность материалов 10ATZ без добавок после при 1450 °С, составила  $530 \pm 27$  МПа, при 1500 °С –  $470 \pm 24$  МПа. За счет достижения

плотнospеченного состояния при 1450 °C и стабилизации t-ZrO<sub>2</sub>, для материалов, содержащих добавки на основе марганца и кобальта, прочность была более 700 МПа, а после обжига при 1500 °C – более 800 МПа.

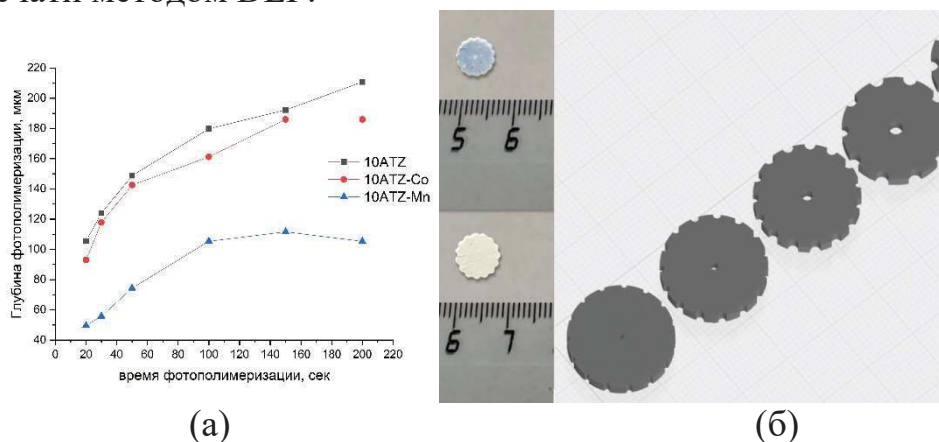
**Таблица 1 – Прочность при трехточечном изгибе ( $\sigma$ , МПа) и микротвердость (HV, ГПа) материалов состава 10ATZ**

Состав	T <sub>обж</sub> =1450 °C		T <sub>обж</sub> =1500 °C	
	$\sigma$ , МПа	HV, ГПа	$\sigma$ , МПа	HV, ГПа
10ATZ	530±27	8,3±0,4	470±24	10,6±0,5
10ATZ-Co	715±35	10,0±0,1	860±43	10,9±0,1
10ATZ-Mn	763±34	11,1±0,5	831±15	12,3±0,6

Благодаря плотной структуре с низкой пористостью и наноразмерным размером зерен прочность при трехточечном изгибе керамики для материалов 10ATZ-Mn составила 763±34 МПа, микротвердость 11,0±0,5 ГПа после обжига при 1450 °C, 831±15 МПа после обжига при 1500 °C (табл.1). Наибольшей прочностью характеризовались материалы состава 10ATZ-Co, обожженные при 1500 °C.

3D-печать изделий проводили методом цифровой светодиодной проекции Digital Light Processing (DLP) на суспензиях порошок-фотополимер. Печать изделий выполнялась на 3D-принтере Photon S (Китай) с длиной волны  $\lambda=405$  мкм. Для удаления фотополимера напечатанные изделия обрабатывали методом низкотемпературного пиролиза в атмосфере азота. Полученные неплотнospеченные изделия обжигали при температуре 1500 °C на воздухе, скорость нагрева 6 °C/мин.

Введение добавок в ATZ, суспендированную в фотополимере, значительно снижает глубину полимеризации, что позволяет увеличить точность передачи геометрических характеристик при трехмерной печати методом DLP.



**Рисунок 1 - Зависимость глубины полимеризации от времени фотополимеризации и состава (а); напечатанные образцы (б)**

По данным растровой электронной микроскопии образец состава ATZ, содержащие добавки, после обжига характеризовались более плотной микроструктурой, чем образцы без марганца, также равномерной поровой микроструктурой и отсутствием трещин. Микротвердость изделий состава 10ATZ-Mn составила  $11,7 \pm 0,6$  ГПа, трещиностойкость  $6,9 \pm 0,3$  МПа·м<sup>1/2</sup>.

## ЛИТЕРАТУРА

1. 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. – Т. 39. – №. 15. – С. 4921-4927.
2. Goldberg M., Obolkin 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.

УДК 666.016.2:616-77

М.Р. Каймонов<sup>1</sup>, Т.В. Сафронова<sup>1</sup>, И.Н. Тихомирова<sup>2</sup>,  
Т.Б. Шаталова<sup>1</sup>, И.И. Преображенский<sup>1</sup>  
<sup>1</sup> МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия  
<sup>2</sup> РХТУ имени Д.И. Менделеева, Москва, Россия

## КЕРАМИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ВОДНОГО РАСТВОРА СИЛИКАТА НАТРИЯ И ПОРОШКА ТРИКАЛЬЦИЙФОСФАТА

**Аннотация.** В работе продемонстрирован новый подход к получению керамических материалов в системе Na<sub>2</sub>O-CaO-SiO<sub>2</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, включающий подготовку высококонцентрированной суспензии на основе водного раствора силиката натрия и кальцийфосфатного наполнителя (порошка трикальцийфосфата). Керамика, полученная в настоящей работе, состояла из биосовместимых фаз и обладала достаточной прочностью для использования в качестве лекарственного средства в регенеративной медицине. При увеличении температуры обжига до 1100°C размер зерен в керамике возрастал до 2,5 – 6,5 мкм, а прочность на сжатие составила до 43,5 МПа.