

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Ордена Трудового Красного Знамени
Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова
Российской академии наук

На правах рукописи

Федоренко Надежда Юрьевна

**Синтез и физико-химическое исследование нанопорошков и биокерамики с
различной пористой структурой в системах $\text{ZrO}_2\text{--Y}_2\text{O}_3$, $\text{ZrO}_2\text{--Y}_2\text{O}_3\text{--CeO}_2$,
 $\text{ZrO}_2\text{--Y}_2\text{O}_3\text{--Al}_2\text{O}_3$**

02.00.04 – физическая химия

**ДИССЕРТАЦИЯ
на соискание ученой степени
кандидата химических наук**

Научный руководитель:
доктор химических наук,
профессор
Шилова Ольга Алексеевна

Санкт-Петербург – 2020

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	6
ГЛАВА 1. Ультрадисперсные порошки и наноструктурированные керамические материалы на основе диоксида циркония.....	15
1.1 Полиморфизм диоксида циркония	15
1.2 Особенности стабилизации диоксида циркония.....	18
1.3 Трансформационное упрочнение и степень тетрагональности керамики на основе диоксида циркония	24
1.4 Методы синтеза ультрадисперсных порошков	29
1.4.1 Совместная кристаллизация.....	32
1.4.2 Золь-гель синтез	33
1.4.3 Совместное осаждение	35
1.4.4 Гидротермальный синтез.....	41
1.5 Получение наноструктурированной керамики на основе диоксида циркония	42
1.6 Области применения наноматериалов на основе диоксида циркония	45
1.7 Заключение по главе 1	48
ГЛАВА 2. Методы синтеза, консолидации и исследований аэрогелей, ксерогелей, порошков и керамики на основе диоксида циркония	50
2.1 Жидкофазный синтез аэрогелей, ксерогелей и порошков на основе диоксида циркония.....	50
2.1.1 Золь-гель синтез аэрогелей	50
2.1.2 Метод совместного осаждения гидроксидов из растворов солей.....	51
2.1.2.1 Синтез ксерогелей и порошков в системе $ZrO_2-Y_2O_3-CeO_2$	51
2.1.2.2 Синтез ксерогелей и порошков в системе $ZrO_2-Y_2O_3$	52
2.1.2.3 Синтез ксерогелей и порошков в системе $ZrO_2-Y_2O_3-Al_2O_3$	53
2.1.3 Гидротермальный синтез порошков в системе $ZrO_2-Y_2O_3-CeO_2$	54
2.2 Получение керамики из синтезированных порошков на основе диоксида циркония.....	55
2.2.1 Плотная керамика на основе диоксида циркония.....	55

2.2.2 Пористая керамика на основе диоксида циркония	55
2.2.2.1 Получение гидроксида алюминия	56
2.2.2.2 Получение гидроксиапатита	56
2.3 Методы исследования	57
2.3.1 Дифференциальный термический анализ	57
2.3.2 Адсорбция кислотно-основных индикаторов	57
2.3.3 Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ)	60
2.3.4 Инфракрасная (ИК) спектроскопия	60
2.3.5 Рентгенофазовый анализ	60
2.3.6 Тепловая десорбция азота	61
2.3.7 Линейная термическая усадка	62
2.3.8 Гидростатическое взвешивание	62
2.3.9 Ртутная порометрия	63
2.3.10 Резонансный метод акустического контроля частоты собственных колебаний	63
2.3.11 Оценка биоинертности керамики	64
2.3.12 Гониометрия	65
2.3.13 Анализ цитотоксичности материалов методом культивирования клеток <i>in vitro</i>	66
2.3.14 Оценка реакции биологических тканей животных на имплантированную биокерамику на основе диоксида циркония <i>in vivo</i>	69
ГЛАВА 3. Физико-химическое исследование аэрогелей, ксерогелей, порошков и керамики на основе диоксида циркония	71
3.1 Сравнение свойств аэрогелей и ксерогелей в системе $ZrO_2-Y_2O_3-CeO_2$	71
3.1.1 Морфологические особенности микроструктуры аэрогелей и ксерогелей ...	71
3.1.2 Исследование процессов термолиза, фазообразования и состава ксерогелей и аэрогелей	76
3.2 Влияние методов синтеза на физико-химические свойства порошков в системе $ZrO_2-Y_2O_3-CeO_2$	82
3.2.1 Морфологические особенности микроструктуры порошков	82

3.2.2 Исследование процессов фазообразования, термолиза и состава поверхности частиц порошков, полученных методом соосаждения и гидротермальным методом	85
3.3 Исследование керамики в системе $ZrO_2-Y_2O_3-CeO_2$	90
3.3.1 Изучение влияния процесса «старения» ксерогелей в маточном растворе на свойства получаемой керамики	90
3.3.2 Исследование фазового состава керамики и определение степени тетрагональности.....	92
3.3.3 Изучение влияния обработки керамических образцов в различных жидких средах на их фазовый состав.....	94
3.4 Сравнительное исследование ксерогелей и порошков в системах $ZrO_2-Y_2O_3$ и $ZrO_2-Y_2O_3-Al_2O_3$	96
3.4.1 Морфологические особенности микроструктуры ксерогелей и порошков в системах $ZrO_2-Y_2O_3$ и $ZrO_2-Y_2O_3-Al_2O_3$	96
3.4.2 Исследование термолиза ксерогелей и фазового состава порошков и керамики на основе системы $ZrO_2-Y_2O_3-Al_2O_3$	98
3.5 Изучение свойств пористой керамики в системах $ZrO_2-Y_2O_3$ и $ZrO_2-Y_2O_3-Al_2O_3$	100
3.6 Определение лиофильности и биоинертности керамики на основе диоксида циркония.....	105
3.6.1 Биоинертность керамики на основе диоксида циркония.....	105
3.6.2 Лиюфильность поверхности керамики на основе диоксида циркония	105
3.7 Исследование безопасности керамики на основе диоксида циркония в экспериментах <i>in vitro</i> и <i>in vivo</i>	108
3.7.1 Оценка базовой цитотоксичности керамики методом культивирования клеток животных и человека <i>in vitro</i>	108
3.7.2 Исследование влияния керамики на основе $t-ZrO_2$ на состояние мышечной и соединительной тканей экспериментальных животных при внутримышечном введении	112
ВЫВОДЫ	116

ЗАКЛЮЧЕНИЕ	118
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ.....	119
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ	120
ПРИЛОЖЕНИЕ № 1. Патент RU № 2536593.....	145
ПРИЛОЖЕНИЕ № 2. Письмо от АО «ЧМЗ» (Госкорпорация «Росатом») с подтверждением перспективности запатентованной технологии получения порошков на основе $t\text{-ZrO}_2$ на основании проведенных испытаний	146
ПРИЛОЖЕНИЕ № 3. Отчет о результатах исследования керамических материалов на основе $t\text{-ZrO}_2$ в экспериментах <i>in vivo</i> (ПСПбГМУ им. акад. И.П. Павлова Минздрава РФ)	147
ПРИЛОЖЕНИЕ № 4. Дипломы и грамоты	149

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы работы и степень ее разработанности. В мировой промышленности для решения проблем создания высокопрочных керамических конструкций широко используют материалы на основе тетрагональной модификации диоксида циркония ($t\text{-ZrO}_2$), обладающие высокой твердостью, прочностью, трещиностойкостью, устойчивостью к износу и коррозии [1, 2].

Благодаря уникальному сочетанию свойств, сферы применения материалов на основе диоксида циркония разнообразны и включают в себя металлургию, химическую, нефтедобывающую и обрабатывающую отрасли, авиакосмическое приборостроение и технику, машиностроение, энергетику, ортопедическую хирургию, стоматологию и многие другие [3]. Керамика из $t\text{-ZrO}_2$ биосовместима с тканями человека, биоинертна и устойчива к отрицательному воздействию агрессивной среды полости рта и лимфатических жидкостей, перепадов температур и механических нагрузок в организме [4].

Для стабилизации диоксида циркония в тетрагональной модификации наиболее широко используют оксиды иттрия (Y_2O_3), церия (CeO_2), реже – кальция (CaO), магния (MgO) и другие. Однако наибольший интерес вызывают материалы на основе диоксида циркония стабилизированного оксидами иттрия и церия. Высокие значения физико-механических свойств керамики из $t\text{-ZrO}_2$, стабилизированной Y_2O_3 и CeO_2 , обусловлены механизмом трансформационного упрочнения [5]. Данный механизм основан на фазовом переходе метастабильной тетрагональной модификации $t\text{-ZrO}_2$ в термодинамически устойчивую моноклинную $m\text{-ZrO}_2$, который, сопровождаясь увеличением удельного объема, тормозит распространение трещины. Протекание такого процесса возможно в наноструктурированных материалах (средний размер частиц менее 1 мкм) с высоким содержанием легкотрансформируемой тетрагональной фазы, характеризуемой высоким значением степени тетрагональности (отношения параметров кристаллической решетки c/a) $t\text{-ZrO}_2$ [6, 7].

Существенным недостатком керамики на основе $t\text{-ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$ является снижение прочности под влиянием эффекта низкотемпературного «старения» в жидких средах при температурах 65–500 °С [8]. В связи этим, интерес вызывает изучение влияния стабилизирующих оксидов, метода синтеза порошков-прекурсоров и способа их консолидации на возможность повышения степени тетрагональности керамики из $t\text{-ZrO}_2$ и тем самым увеличении ее прочности при воздействии жидких сред.

При получении функциональной наноразмерной керамики с заданными характеристиками (пористостью, прочностью, твердостью и т.д.) немаловажную роль играют свойства и гранулометрический состав исходных порошков [9, 10]. Так, для создания прочной керамики со средним размером зерен менее 100 нм необходимы исходные порошки с узким распределением частиц по размерам. Традиционные методы получения порошков на основе диоксида циркония имеют ряд существенных недостатков, не позволяющих получать материал с заданными свойствами [11, 12].

Несмотря на большое количество работ, посвященных получению и исследованию керамики из диоксида циркония, нет четких представлений о взаимосвязи физико-химических свойств получаемого материала и методов и условий синтеза порошков-прекурсоров из диоксида циркония, а также получения керамики различного функционального назначения [13–16].

Таким образом, определение взаимосвязи между условиями синтеза ксерогелей и порошков на основе диоксида циркония, их структурой и свойствами полученной из них керамики представляет существенный научный и практический интерес.

Цель диссертационной работы заключалась в разработке физико-химических основ жидкофазного синтеза нанодисперсных ксерогелей и порошков на основе тетрагональной модификации диоксида циркония для получения плотной и пористой биосовместимой керамики для стоматологии и эндопротезирования.

Для достижения данной цели были поставлены следующие задачи:

1. Жидкофазный синтез аэрогелей, ксерогелей и порошков в системах $\text{ZrO}_2\text{--Y}_2\text{O}_3$, $\text{ZrO}_2\text{--Y}_2\text{O}_3\text{--CeO}_2$ и $\text{ZrO}_2\text{--Y}_2\text{O}_3\text{--Al}_2\text{O}_3$, перспективных для получения биокерамики, с использованием методов совместного осаждения с последующей низкотемпературной обработкой, золь-гель и гидротермального синтеза. Исследование состава, структуры, морфологии и физико-химических свойств полученных материалов.

2. Получение плотной керамики в системе $\text{ZrO}_2\text{--Y}_2\text{O}_3\text{--CeO}_2$, отличающейся высоким значением модуля упругости (198–212 ГПа) и низкой открытой пористостью (6 %). Определение взаимосвязи состав – структура – свойства полученных материалов.

3. Выбор порообразующих добавок, условий формования и температурных режимов спекания нанопорошков в системах $\text{ZrO}_2\text{--Y}_2\text{O}_3$ и $\text{ZrO}_2\text{--Y}_2\text{O}_3\text{--Al}_2\text{O}_3$ для получения биокерамики с высокой пористостью (45–55 %) при сохранении высокой механической прочности. Установление взаимосвязи состав – структура – свойства полученных материалов.

4. Определение степени влияния полученной керамики на основе систем $\text{ZrO}_2\text{--Y}_2\text{O}_3\text{--CeO}_2$ и $\text{ZrO}_2\text{--Y}_2\text{O}_3\text{--Al}_2\text{O}_3$ на клетки живого организма и оценка базовой цитотоксичности полученных материалов в экспериментах *in vitro* с использованием модельных сред и культивируемых клеточных линий.

5. Установление влияния керамики на основе систем $\text{ZrO}_2\text{--Y}_2\text{O}_3\text{--CeO}_2$ и $\text{ZrO}_2\text{--Y}_2\text{O}_3\text{--Al}_2\text{O}_3$ на биологические ткани экспериментальных животных в экспериментах *in vivo*. Оценка состояния контактных тканей животного и процесса кровообращения в них.

Научная новизна и практическая значимость работы:

1. Разработаны физико-химические основы синтеза нанодисперсных порошков (средний размер частиц 8–10 нм) на основе тетрагональной модификации диоксида циркония методом совместного осаждения с последующей низкотемпературной обработкой. Показано, что порошки, полученные данным способом, в меньшей степени подвержены полимеризации и

формированию цирконий-содержащих полимерных комплексов, что снижает степень их агломерации.

2. Керамика, полученная из синтезированных порошков, обладает монофазной тетрагональной структурой и высокими значениями степени тетрагональности ($c/a = 1.4384$), что способствует протеканию процесса трансформационного упрочнения в условиях агрессивного воздействия внешней среды и увеличению ее прочности и долговечности.

3. Получена высокопористая прочная керамика на основе $t\text{-ZrO}_2$ с открытой пористостью 48%, модулем упругости 94 ГПа. Подобран оптимальный состав комплексной порообразующей добавки, состоящей из гидроксиапатита $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ (ГАП) и карбоната аммония $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$. Установлена возможность регулирования величины открытой пористости за счет изменения количества карбоната аммония.

4. Проведена оценка биоинертности керамики на основе $t\text{-ZrO}_2$ в SBF-растворе (synthetic body fluid), имитирующем по составу плазму крови человека, и физиологическом растворе. Изучено влияние изменения водородного показателя pH жидкостей. Установлено, что среды с низкими значениями pH не вызывают дегенеративных изменений керамики. Изучено влияние низкотемпературного «старения» во влажной среде на стабильность кристаллической структуры $t\text{-ZrO}_2$. Выявлено, что обработка керамики в биологических растворах и во влажной среде не вызывает ее структурных и химических изменений.

5. В ходе совместных работ с Институтом цитологии РАН подтверждена биосовместимость керамики с клетками живых организмов, что позволяет использовать ее в качестве материала для имплантатов и эндопротезов.

6. Совместно с Первым Санкт-Петербургским государственным медицинским университетом им. акад. И.П. Павлова и Российским научным центром радиологии и хирургических технологий им. акад. А.М. Гранова проведены исследования керамики *in vivo*, которые свидетельствуют об отсутствии токсического влияния имплантатов на основе диоксида циркония на организм лабораторных животных. Хорошая васкуляризация соединительно-

тканной капсулы, сформированной вокруг керамики, свидетельствует о том, что сосуды из нее способны прорасти в поры керамического имплантата.

Методология и методы исследования. Получение аэрогелей в системе $\text{ZrO}_2\text{--Y}_2\text{O}_3\text{--CeO}_2$ осуществляли золь-гель методом с использованием в качестве растворителей изопропиловый спирт (ИПС), метил-трет-бутиловый эфир (МТБЭ) и углекислого газа CO_2 с сушкой в сверхкритических условиях¹. Методом совместного осаждения с последующей низкотемпературной обработкой осадков были получены ксерогели в системах $\text{ZrO}_2\text{--Y}_2\text{O}_3$, $\text{ZrO}_2\text{--Y}_2\text{O}_3\text{--CeO}_2$ и $\text{ZrO}_2\text{--Y}_2\text{O}_3\text{--Al}_2\text{O}_3$. Синтез нанокристаллических порошков проводили обжигом данных ксерогелей. Получение порошков в системе $\text{ZrO}_2\text{--Y}_2\text{O}_3\text{--CeO}_2$ осуществляли также гидротермальной обработкой соосажденного осадка.

Термическое поведение аэрогелей и ксерогелей на основе диоксида циркония было изучено с помощью дифференциально-термического анализа (ДТА).

Исследование текстурных характеристик проводили методом тепловой десорбции азота.

Полученные образцы аэрогелей, ксерогелей и порошков были изучены с помощью рентгенофазового анализа, электронной микроскопии, а также методами ИК-спектроскопии и адсорбции кислотно-основных индикаторов².

Консолидацию полученных порошков проводили методом холодного изостатического прессования с последующим спеканием. Проведена оценка термической усадки полученной керамики.

Значения кажущейся плотности, открытой и закрытой пористости и влагопоглощения спеченной керамики определяли методом гидростатического взвешивания. Также проведено изучение пористости керамических образцов методом ртутной порометрии.

Модуль упругости (модуль Юнга) керамики определяли резонансным методом акустического контроля частоты собственных колебаний.

¹ ИФАВ РАН

² СПбТИ (ТУ)

³ ИНЦ РАН

Оценку смачиваемости керамических образцов проводили методом гониометрии.

Определение базовой цитотоксичности материалов проводили в экспериментах *in vitro* с помощью культивируемых клеточных линий³.

Для изучения биосовместимости мягких тканей животных и керамических материалов *in vivo* экспериментальную часть проводили на мелких лабораторных животных прижизненным наблюдением, гистологическими исследованиями. Оценку кровообращения в тканях, окружающих пористые пластины на основе диоксида циркония выполняли с помощью ультразвукового микроциркуляторного доплерографа «МинимаксДопплер-К»^{4,5}.

Положения, выносимые на защиту:

1. Синтез аэрогелей, ксерогелей и порошков в системах $\text{ZrO}_2\text{--Y}_2\text{O}_3$, $\text{ZrO}_2\text{--Y}_2\text{O}_3\text{--CeO}_2$ и $\text{ZrO}_2\text{--Y}_2\text{O}_3\text{--Al}_2\text{O}_3$ методами золь-гель синтеза, совместного осаждения с последующей низкотемпературной обработкой и гидротермального синтеза. Определение влияния метода и условий синтеза на дисперсность, фазовый состав, термическое поведение и текстурные характеристики полученных материалов.

2. Получение плотной однофазной наноструктурированной керамики состава $(\text{ZrO}_2)_{0.92}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.03}(\text{CeO}_2)_{0.05}$ с высоким значением степени тетрагональности. Оценка устойчивости керамики в условиях воздействия агрессивных жидких сред и низкотемпературного «старения» в них. Определение влияния условий метода синтеза исходных ксерогелей и порошков на свойства получаемой керамики.

3. Получение высокопористой керамики состава 80 мол.% $[(\text{ZrO}_2)_{0.97}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.03}]$ – 20 мол.% Al_2O_3 с применением порообразующих добавок. Влияние порообразователей на плотность и прочность керамики.

4. Оценка биоинертности, биосовместимости и безопасности полученных керамических материалов в экспериментах *in vitro* и *in vivo*. Определение

³ ИНЦ РАН

⁴ ПСПБГМУ им. акад. И.П. Павлова

⁵ РНЦРХТ им. акад. А.М. Гранова

возможности прорастания соединительной ткани и кровеносных сосудов в поровое пространство керамических образцов.

Достоверность полученных данных подтверждается применением комплекса современных физико-химических методов анализа, воспроизводимостью полученных результатов при повторном проведении экспериментов и согласованностью с основополагающими научными представлениями и литературными данными.

Личный вклад автора. В диссертации представлены результаты работы, выполненной автором в лаборатории неорганического синтеза (ЛНС) ИХС РАН в период с 2012 по 2019 гг. в рамках темы НИР «Неорганический синтез и исследование керамических и органо-неорганических композиционных материалов и покрытий» (Руководитель: д.х.н., проф. О.А. Шилова, № государственной регистрации (ЦИТиС): АААА-А19-119022290091-8, уникальный номер (ИСГЗ): № 0097-2019-0017).

Автором проведен литературный поиск, планирование эксперимента, совместно с научным руководителем сформулированы цели и задачи работы. В ходе работы автором были подобраны условия синтеза и температурные режимы обжига ксерогелей и порошков и их спекания для получения керамических образцов. Проведен синтез всех исследуемых порошков, из которых получены плотные или пористые керамические образцы, проведены измерения их линейной усадки, относительной плотности, открытой пористости и влагопоглощения. Автором проведена подготовка образцов для проведения физико-химических исследований, обработка полученных результатов. Кроме того, автор принимал непосредственное участие в интерпретации и обобщении полученных в работе результатов, а также подготовке всех публикаций.

Апробация результатов и публикации. Результаты работы были представлены на региональных, всероссийских и международных научных конференциях: III Международной конференции «Наноструктурные материалы – 2012: Россия-Украина-Беларусь» (Санкт-Петербург, 2012); Российской конференции (с международным участием) «Высокотемпературная химия

оксидных наносистем» и Международной конференции – научной школы молодых ученых «Новые материалы для электромашиностроения и радиоэлектроники» (Санкт-Петербург, 2013); III Международной конференции стран СНГ «Золь-гель синтез и исследование неорганических соединений, гибридных функциональных материалов и дисперсных систем» (Суздаль, 2014); XXII Всероссийском совещании по неорганическим и органосиликатным покрытиям (Санкт-Петербург, 2014); XV Всероссийской молодежной научной конференции с элементами научной школы – «Функциональные материалы: синтез, свойства, применение» (Санкт-Петербург, 2014); Междисциплинарном научном форуме «Новые материалы. Дни науки. Санкт-Петербург-2015» и Региональной конференции – научной школе молодых ученых для научно-исследовательских институтов и высших учебных заведений «Инновационно-технологическое сотрудничество в области химии для развития Северо-Западного Региона России (Санкт-Петербург, 2015); Симпозиуме «Химия для биологии, медицины, экологии и сельского хозяйства» (Санкт-Петербург, 2015); Научной конференции «Неорганическая химия - фундаментальная основа в материаловедении керамических, стеклообразных и композиционных материалов» (Санкт-Петербург, 2016); VI Научно-технической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых (с международным участием) «Неделя науки – 2016» (Санкт-Петербург, 2016); Региональной конференции - научной школе молодых ученых для научно-исследовательских институтов и высших учебных заведений «Инновационно-технологическое сотрудничество в области химии для развития Северо-Западного региона России (Санкт-Петербург, 2016); 13-й Международном междисциплинарном конгрессе «Нейронаука для медицины и психологии» (Крым, Судак, 2017); XVII Всероссийской молодежной научной конференции с элементами научной школы – «Функциональные материалы: синтез, свойства, применение», посвященной 110-летию со дня рождения член-корр. АН СССР Н. А. Торопова (Санкт-Петербург, 2018); VIII Межвузовский конкурс-конференция им. чл.-корр. АН СССР А.А. Яковкина «Физическая химия – основа новых технологий и материалов» (Санкт – Петербург, 2019);

Международная научно-техническая конференция «Наукоемкие технологии функциональных материалов» (Санкт – Петербург, 2019); IX научно-техническая конференция студентов, аспирантов и молодых ученых в рамках мероприятий, посвященных 150-летию открытия Периодического закона химических элементов Д.И. Менделеевым «НЕДЕЛЯ НАУКИ-2019» (с международным участием) (Санкт – Петербург, 2019); XVII Молодежная научная конференция, школа молодых ученых (Санкт – Петербург, 2019); XXIII Всероссийская конференция с международным участием по неорганическим и органосиликатным покрытиям (Санкт – Петербург, 2019).

По материалам кандидатской диссертации опубликовано 11 работ в научных журналах, входящих в перечень рецензируемых научных журналов и изданий ВАК РФ, 3 публикации в сборниках статей и 35 публикаций в сборниках материалов различных конференций, получен патент РФ.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, обзора литературы (глава 1), описания методов синтеза и исследований (глава 2), изложения основных результатов проведенных исследований (глава 3), выводов, заключения, списка сокращений и условных обозначений, списка цитируемой литературы (225 наименований) и приложений. Общий объем работы составляет 150 страниц, в том числе 50 рисунков и 25 таблиц.

Благодарности. Автор выражает искреннюю благодарность научному руководителю д.х.н., профессору О.А. Шиловой за руководство работой и помощь в интерпретации результатов, к.х.н. М.В. Калининой (ЛНС ИХС РАН) за помощь в проведении работы, оформлении и обсуждении результатов, а также сотрудников ИХС РАН за содействие в проведении исследований и дружескую поддержку.

ГЛАВА 1. Ультрадисперсные порошки и наноструктурированные керамические материалы на основе диоксида циркония

1.1 Полиморфизм диоксида циркония

В природе встречается более 20 циркониевых и цирконийсодержащих минералов [17].

Получение чистого циркония из минерального сырья – трудоемкий процесс, т.к. цирконий имеет высокое сродство к кислороду и существует в виде твердых растворов внедрения – рисунок 1.

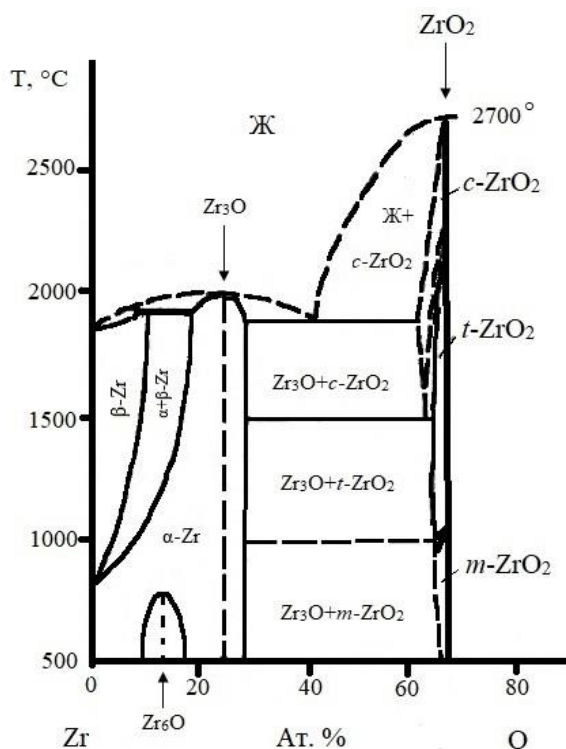


Рисунок 1 – Участок диаграммы состояния системы Zr–O [18]:

α -Zr – низкотемпературная модификация циркония с гексагональной плотноупакованной решеткой, β -Zr – высокотемпературная модификация циркония с кубической объемно-центрированной решеткой [19]; Zr_3O и Zr_6O – твердые растворы, упорядоченные по атомам кислорода [19, 20]; $c\text{-ZrO}_2$ – кубический твердый раствор; $t\text{-ZrO}_2$ – тетрагональный твердый раствор; $m\text{-ZrO}_2$ – моноклинный твердый раствор

Ниже температуры 862 °С – в виде гексагонального твердого раствора α -Zr, выше 862 °С – в виде β -Zr с кубической объемноцентрированной решеткой [17]. Растворимость кислорода в β -Zr составляет 2 масс.%, в α -Zr – 6.8 масс.%. Существование разнообразных субоксидов, таких как Zr_2O , ZrO , Zr_2O_3 трудно предсказуемо из-за специфических условий их образования. В системе Zr–O существует только одно устойчивое соединение – диоксид циркония ZrO_2 , в одной из трех модификаций: моноклинной (m - ZrO_2), тетрагональной (t - ZrO_2) и кубической (c - ZrO_2) [17–19, 21] – рисунок 2.

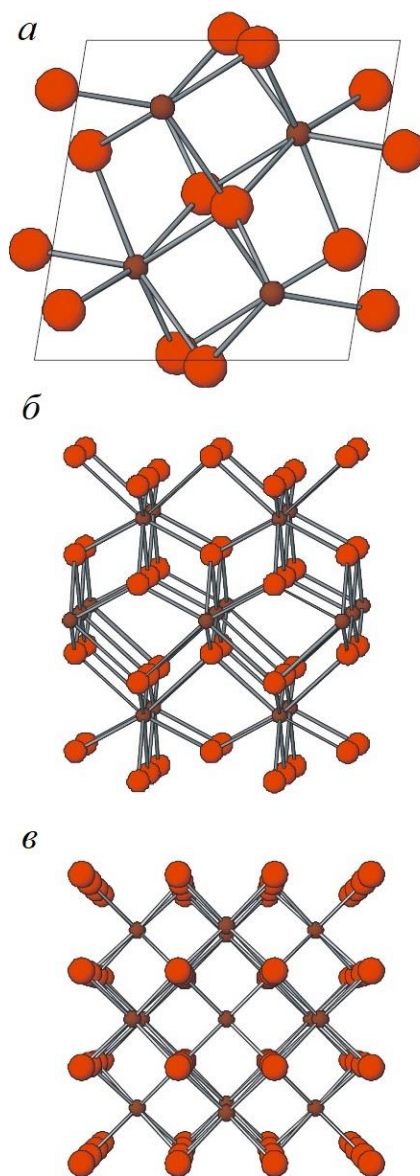


Рисунок 2 – Схема строения решеток моноклинной (а), тетрагональной (б) и кубической (в) модификаций ZrO_2 (1 – структура, 2 – модель) [22].

В природе встречается моноклинная модификация диоксида циркония в качестве минерала бадделеита, который был открыт еще в 1892 г. В России его добывают на Ковдорском месторождении в Мурманской области и используют наряду с цирконом (ортосиликат циркония $ZrSiO_4$) в качестве сырья для производства керамики на основе диоксида циркония [17, 23].

В таблице 1 приведены параметры кристаллических решеток полиморфных модификаций диоксида циркония.

Таблица 1 – Параметры элементарных ячеек и плотности модификаций ZrO_2 [17, 24]

Параметры элементарной ячейки Модификации	$a, \text{\AA}$	$b, \text{\AA}$	$c, \text{\AA}$	Пространственная группа	Плотность, г/см^3
Моноклинная $m\text{-}ZrO_2$	5.10	5.20	5.30	$P2_1/c$	5.68
Тетрагональная $t\text{-}ZrO_2$	3.64		5.27	$P4_2/nmc$	6.10
Кубическая $c\text{-}ZrO_2$	5.10			$Fm3m$	6.27

При повышении температуры (как и при увеличении давления) полиморфные превращения протекают в сторону образования кристаллических модификаций более высокой симметрии [25]. Термодинамически устойчивая моноклинная фаза ($m\text{-}ZrO_2$) существует до температуры 1170°C , переходя затем в тетрагональную фазу ($t\text{-}ZrO_2$), а при температуре выше 2277°C существует кубическая фаза ($c\text{-}ZrO_2$) вплоть до температуры плавления ($T_{\text{пл.}}$) 2690°C – рисунок 3 [21, 24, 26, 27].

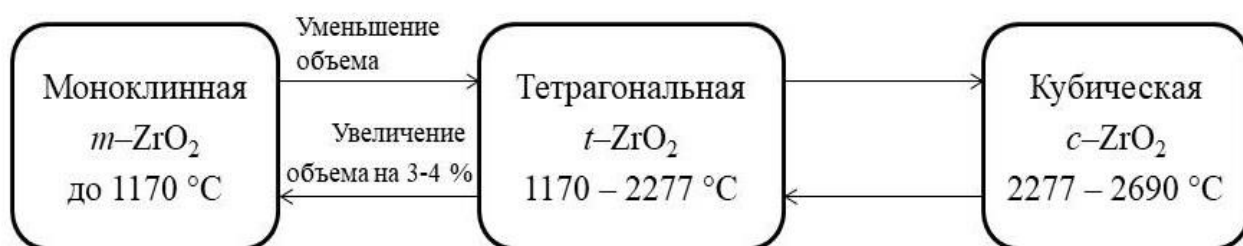


Рисунок 3 – Схема фазовых превращений ZrO_2 [3, 23, 28].

Существование кубической фазы диоксида циркония при высоких температурах обусловлено наличием значительных тепловых колебаний кристаллической решетки. В решетке $c\text{-ZrO}_2$ ионы кислорода находятся в стесненном состоянии. С понижением температуры происходит диффузионный переход $c\text{-ZrO}_2 \rightarrow t\text{-ZrO}_2$. При дальнейшем снижении температуры, диффузия практически прекращается, стесненность ионов кислорода увеличивается, происходит мартенситное превращение $t\text{-ZrO}_2 \rightarrow m\text{-ZrO}_2$ [29].

Наибольший интерес в качестве конструкционных и функциональных материалов представляет керамика на основе высокотемпературных c - и t -фаз диоксида циркония.

Существует несколько факторов, обеспечивающих существование тетрагональной или кубической фазы при нормальных условиях. В рамках энергетической теории кинетика фазового перехода определяется величиной возникающих напряжений, напрямую зависящей от размера кристаллитов. Таким образом, изменение скорости превращения, исходя из данных о термической предыстории материала, определяется степенью его рекристаллизации в процессе нагревания. Изотермический характер кинетики, при которой количество конечной фазы постоянно увеличивается во времени, присущ материалам со средним размером частиц 27–92 нм [22, 23, 30–32].

Наиболее простым способом стабилизации является создание необходимого количества кислородных вакансий в кристаллической решетке, которые увеличивают дефектность анионной подсистемы, продуцируя локальные напряжения, что, в свою очередь, способствует сохранению устойчивости высокотемпературных фаз при низких температурах [26, 33].

1.2 Особенности стабилизации диоксида циркония

Устойчивость флюоритовой структуры диоксида циркония в широком интервале температур может быть достигнута либо замещением ионов Zr^{4+} на

ионы большего радиуса, либо созданием вакансий в анионной подрешетке путем замещения Zr^{4+} ионами меньшего заряда [29] – таблица 2.

Таблица 2 – Эффективные ионные радиусы (r) некоторых элементов по Шеннону (к.ч. = 8) [24]

Ион	$r, \text{\AA}$	Ион	$r, \text{\AA}$
Zr^{4+}	0.84	O^{2-}	1.42
Hf^{4+}	0.83	Sc^{3+}	0.87
Ca^{2+}	1.12	Ce^{4+}	0.97
Mg^{2+}	0.89	Eu^{3+}	1.07
Y^{3+}	1.02	Yb^{3+}	0.98

Для этого диоксид циркония легируют с образованием твердых растворов замещения структурно близкими оксидами металлов [3, 34, 35].

Оксиды магния MgO и кальция CaO . При стабилизации оксидами магния и кальция ион $Mg^{2+}(Ca^{2+})$ занимает место Zr^{4+} в катионной подрешетке, внося в нее отрицательный заряд 2–. В анионной подрешетке образуется кислородная вакансия, имеющая положительный заряд 2+, ион стабилизирующей добавки и вакансия притягиваются друг к другу [29].

В соответствии с фазовой диаграммой системы ZrO_2 – CaO , представленной на рисунке 4, кубический твердый раствор c - ZrO_2 стабилен до температуры 850 °C [30, 36]. В системе ZrO_2 – MgO (рисунок 5) с понижением температуры кубический твердый раствор распадается на t - ZrO_2 и MgO [30].

Наблюдаемая нестабильность может быть связана с несоответствием постоянных решеток ZrO_2 , MgO и CaO , что вызывает механические напряжения при эвтектоидном распаде, приводящие к растрескиванию кристалла. Ячейки MgO и CaO относятся к типу $NaCl$, что затрудняет их сопряжение с ZrO_2 [37].

Стабилизация кубической фазы диоксида циркония в упомянутых выше системах ZrO_2 – CaO и ZrO_2 – MgO достигается введением ≥ 16 мол. % CaO или MgO и подавлением тенденции кислородной подрешетки к дисторсии [36, 38, 39].

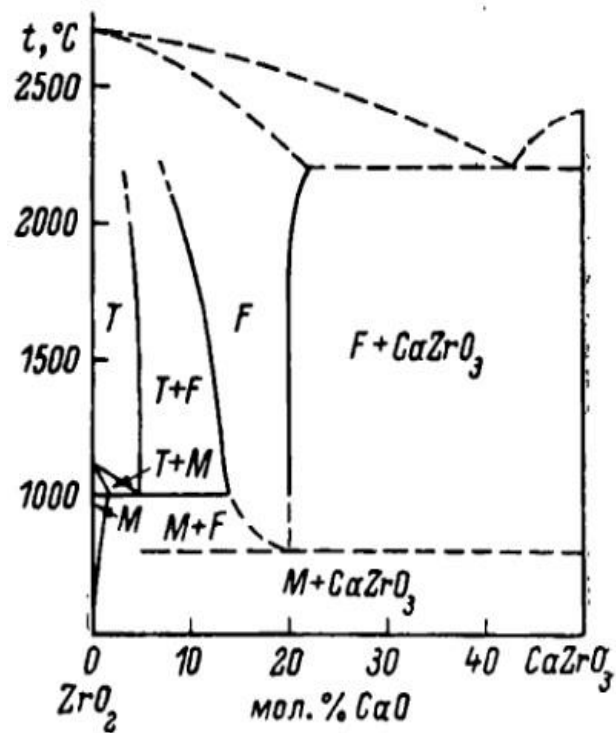


Рисунок 4 – Участок диаграммы состояния системы ZrO_2 - CaO : F – кубический твердый раствор типа флюорита, T – тетрагональный твердый раствор, M – моноклинный твердый раствор [30]

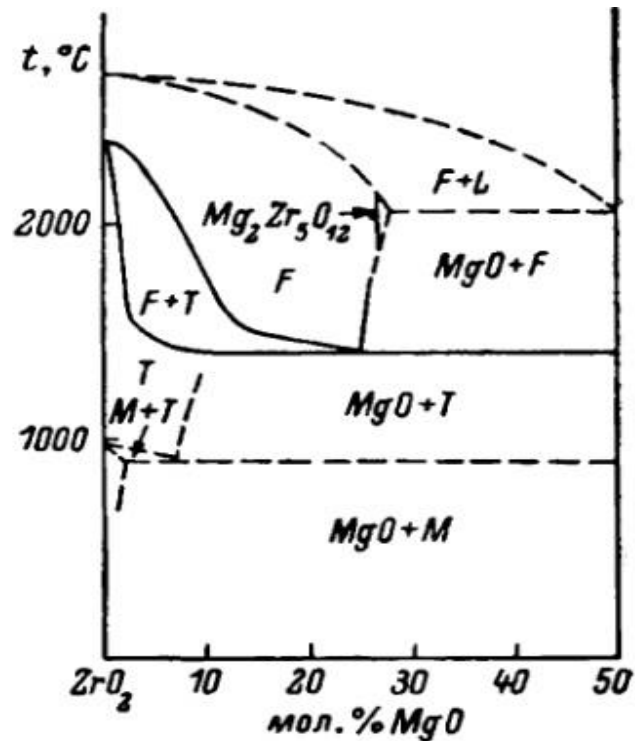


Рисунок 5 – Участок диаграммы состояния системы ZrO_2 - MgO : F – кубический твердый раствор типа флюорита, T – тетрагональный твердый раствор, M – моноклинный твердый раствор [30]

Образование кубического твердого раствора в тройной системе $\text{ZrO}_2\text{--MgO--CaO}$ обнаружено при содержании 80–95 мол. % ZrO_2 и любом соотношении $\text{MgO}:\text{CaO}$ – рисунок 6 [40].

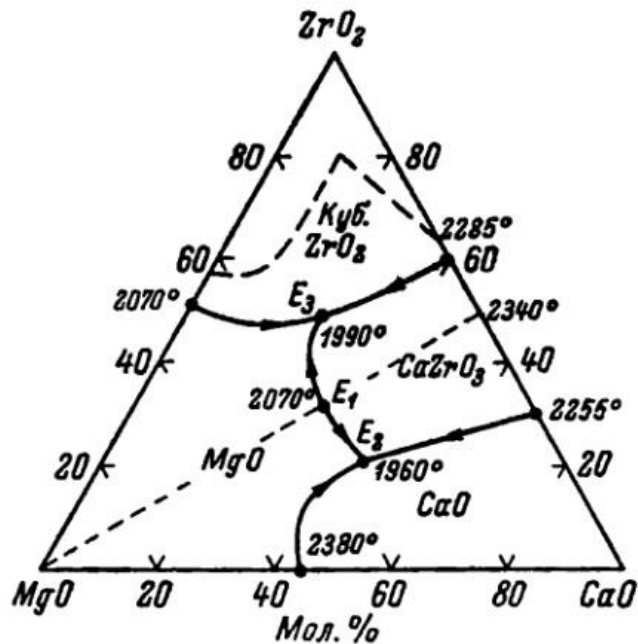


Рисунок 6 – Диаграмма состояния системы $\text{ZrO}_2\text{--MgO--CaO}$ [40]

Оксид иттрия Y_2O_3 . При стабилизации оксидом иттрия для образования одной кислородной вакансии V_o в катионную подрешетку необходимо ввести два иона Y^{3+} по схеме (1.1) [29, 41] – рисунок 7.

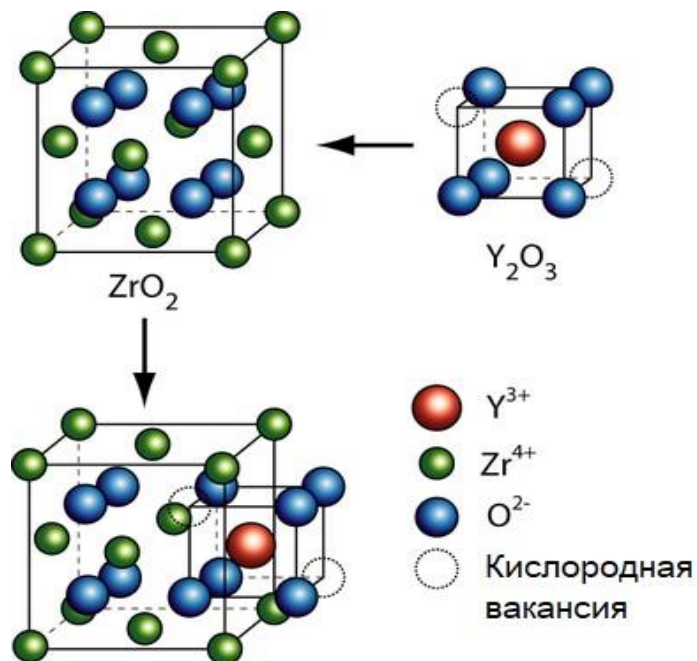
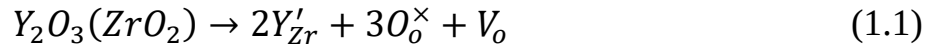


Рисунок 7 – Схема образования кислородных вакансий в ZrO_2 [41]



Таким образом, в системе образуется комплекс, где два иона иттрия связаны с одной кислородной вакансией, которые при механическом воздействии на материал способны к неупругой релаксации в результате диффузии в энергетически выгодные позиции, обеспечивая дополнительную устойчивость флюоритовой структуры [29].

В системе ZrO_2 – Y_2O_3 наблюдаются широкие области существования кубических твердых растворов, стабильных до комнатных температур – рисунок 8 [30, 42, 43].

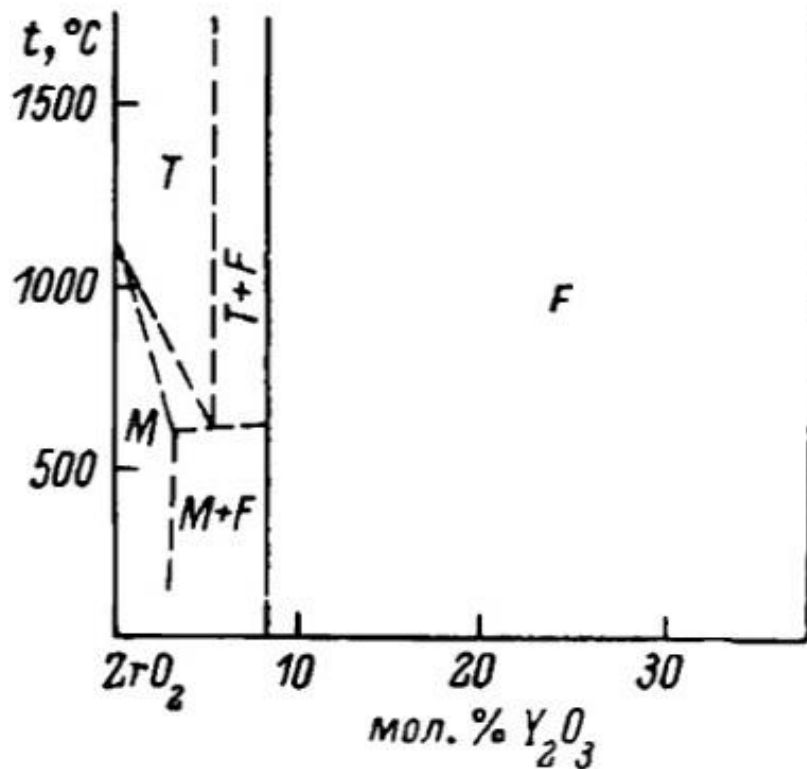


Рисунок 8 – Участок диаграммы состояния системы ZrO_2 – Y_2O_3 :

F – кубический твердый раствор типа флюорита, T – тетрагональный твердый раствор, M – моноклинный твердый раствор [30]

В зависимости от микроструктуры и количества стабилизирующих добавок различают три основных типа керамических материалов на основе диоксида циркония (таблица 3) [2, 3].

Таблица 3 – Содержание стабилизирующих добавок в материалах из ZrO_2 [2, 3]

Материал	Содержание стабилизирующих добавок, мол. %		
	CaO	MgO	Y_2O_3
ПСДЦ	12–16	10–18	6–8
ЧСДЦ	5–9	7–10	4
ТДЦ	2	2	3

Полностью стабилизированный диоксид циркония (ПСДЦ, рисунок 9 *а*) состоит из $c\text{-}ZrO_2$; частично стабилизированный диоксид циркония (ЧСДЦ, рисунок 9 *б*) – это двухфазный материал, в котором «линзовидные» частицы тетрагональной фазы равномерно распределены в матрице из $c\text{-}ZrO_2$; тетрагональный диоксид циркония (ТДЦ, рисунок 9 *в*) – материал, состоящий из $t\text{-}ZrO_2$ [29].

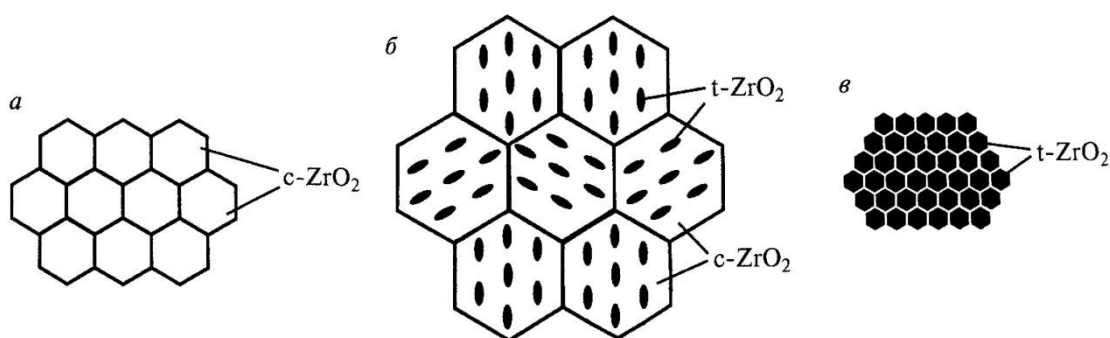


Рисунок 9 – Схема микроструктуры основных классов керамических материалов на основе ZrO_2 (шестигранниками на рисунке условно обозначены зерна керамики): *а* – ПСДЦ, *б* – ЧСДЦ; *в* – ТДЦ [3, 29].

Для получения керамики из ЧСДЦ и ТДЦ оптимальными стабилизирующими добавками являются оксиды металлов, обладающие достаточной близостью радиуса катиона к радиусу Zr^{4+} – оксид иттрия, а также оксиды РЗЭ [29].

Для получения материалов на основе ПСДЦ диоксид циркония стабилизируют оксидом иттрия в количестве 8 мол. % [44].

Среди керамики на основе ЧСДЦ наиболее стабильной при высоких температурах является ZrO_2 с 25 масс. % оксида церия – рисунок 10 [45].

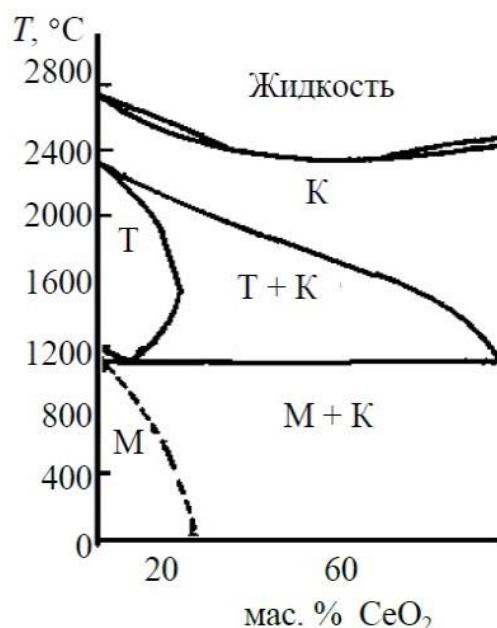


Рисунок 10 – Участок диаграммы состояния системы $\text{ZrO}_2\text{--CeO}_2$: K – кубический твердый раствор типа флюорита, T – тетрагональный твердый раствор, M – моноклинный твердый раствор [45, 46]

Однако, наибольший интерес в данных системах вызывают материалы, состоящие более чем на 90 % из наночастиц $t\text{-ZrO}_2$ (ТДЦ, рисунок 9 в). Для их получения диоксид циркония обычно стабилизируют 2–3 мол.% оксида иттрия (Y-ТДЦ) или 12–20 мол.% оксида церия (Ce-ТДЦ) [2]. Замещение в структуру тетрагональной фазы диоксида циркония Zr^{4+} ионами Ce^{4+} и Y^{3+} деформирует структуру анизотропно, величины параметров c и a сближаются [24].

Уникальность такой керамики заключается в механизме трансформационного упрочнения, эффективность которого определяется соотношением между количеством моноклинной и тетрагональной фаз в керамике на основе диоксида циркония [47].

1.3 Трансформационное упрочнение и степень тетрагональности керамики на основе диоксида циркония

При возникновении трещины в поле напряжений на ее переднем конце частица получает энергию, достаточную для $t \rightarrow m$ -трансформации. Переход

близких структур друг в друга происходит без разрыва связей и сопровождается увеличением объема материала на 3–5 %, что провоцирует появление сжимающих напряжений в противоположность растягивающим, препятствующим распространению трещины вглубь материала [23, 48] – рисунок 11. Диссипация энергии при такой трансформации в керамике, состоящей на 90–100 % из $t\text{-ZrO}_2$, особенно высока. Значения коэффициента трещиностойкости (вязкости разрушения, K_{Ic}) в материале из ТДЦ достигает 15–17 МПа·м^{1/2} [2, 3, 29].

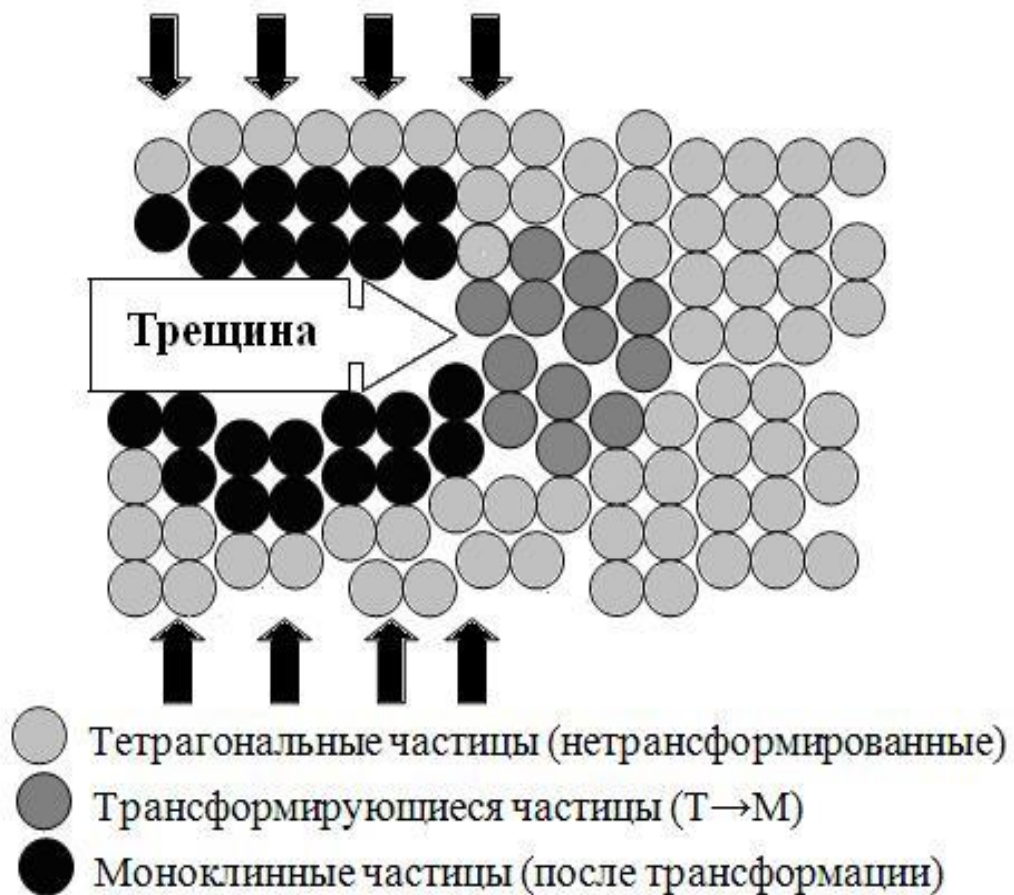


Рисунок 11 – Схема процесса трансформационного упрочнения [29]

Однако стоит отметить, что способность к трансформационным превращениям в поле напряжений трещины сохраняется в керамике с открытой пористостью не более 20 %, так как в более пористом материале величины локальных напряжений уменьшаются и не достаточны для фазового перехода [49].

Для керамики с большей вязкостью разрушения и прочностью характерны большие значения степени тетрагональности, определяющейся отношением

параметров элементарной ячейки c/a . В момент возникновения трещины на поверхности образца при малых растягивающих напряжениях наиболее легко трансформируется фаза с бóльшим значением степени тетрагональности ($c/a = 1.035\text{--}1.045$ [6, 50]), затрудняя зарождение трещины в начальный момент времени. По исчерпанию ресурсов легкотрансформируемой фазы происходит трансформация фазы с меньшим значением c/a , увеличивая таким образом прочность керамики [7, 50].

Равновесное значение степени тетрагональности составляет 1.018 [51]. В литературе встречаются данные о существовании тетрагональной фазы со значениями степени тетрагональности около 1.3 [46, 52]. Значение $c/a = 1.005$ характерно для фазы, которая не претерпевает превращений под действием внешних напряжений [50, 52].

Соотношения c/a могут зависеть от способа синтеза порошков-прекурсоров и получения керамики и меняться в широком диапазоне значений [53]. Одной из проблем получения высокопрочных наноразмерных материалов на основе ТДЦ является ингибирование роста зерна в процессе спекания для предотвращения $t \rightarrow m$ -превращение при охлаждении.

Для решения этой задачи вводят 5–30 мол. % оксида алюминия (Al_2O_3) в матрицу твердого раствора $t\text{-ZrO}_2$ [2, 16, 54]. При спекании такого материала происходит подавление роста зерна обоих компонентов за счет низкой растворимости оксида алюминия в решетке диоксида циркония [55].

Керамика на основе $\text{ZrO}_2\text{--Y}_2\text{O}_3\text{--Al}_2\text{O}_3$ характеризуется высокими значениями модуля сдвига $G = 76$ ГПа, коэффициента Пуассона $\nu = 0.3$ и продольной скорости звука $C_L = 6.75$ км/с [56–58].

Однако в области температур 300–350 °С материалы как из Y-ТДЦ, так и из Y-ТДЦ– Al_2O_3 наиболее чувствительны к замедленному разрушению при статической усталости, причиной которого является низкотемпературное «старение» керамики в жидких средах [2, 9].

В таблице 4 приведено сравнение некоторых свойства керамики на основе $\text{ZrO}_2\text{--Y}_2\text{O}_3$ и $\text{ZrO}_2\text{--Y}_2\text{O}_3\text{--Al}_2\text{O}_3$ по данным, представленным в [8].

Таблица 4 – Свойства керамики на основе $\text{ZrO}_2\text{--Y}_2\text{O}_3$ и $\text{ZrO}_2\text{--Y}_2\text{O}_3\text{--Al}_2\text{O}_3$ [8]

Свойства	Состав керамики, мол. %	
	97 ZrO_2 – 3 Y_2O_3	83 ZrO_2 – 12 Y_2O_3 – 5 Al_2O_3
Прочность на изгиб, МПа	1000	2000
Прочность на сжатие, МПа	2000	2000
Модуль упругости, ГПа	200	220
Трещиностойкость, $\text{МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$	8	8

При эксплуатации керамики из ТДЦ в жидких средах, особенно в водной, в температурном интервале от 65 до 500 °С, молекулы воды могут адсорбироваться на поверхностных слоях керамики, снижая концентрацию кислородных вакансий и, таким образом, способствуя деградации t -фазы диоксида циркония. Это приводит к образованию трещиноподобных дефектов структуры и, как следствие, к ухудшению прочностных свойств материала [59–64]. Так, дестабилизация с образованием до 15 мол. % $m\text{-ZrO}_2$ не вызывает существенных изменений в плотности и прочности на изгиб, увеличение же содержания $m\text{-ZrO}_2$ до 23 мол. % способствует снижению плотности материала на 3%, прочности при изгибе – на 50% [64]. Такой процесс называют «старением» диоксида циркония или низкотемпературной деградацией [65]. На интенсивность его протекания может влиять количество тех или иных стабилизирующих добавок, размер зерен спеченной керамики, дефекты поверхности, окружающая среда и технологические особенности изготовления материала [66].

Решение проблемы «старения» керамики в жидких средах является важной задачей при разработке материалов для керамических имплантатов, предназначенных для длительного пребывания в агрессивной среде организма человека [8, 67]. В настоящее время проведено значительное количество исследований влияния различных факторов на свойства керамических материалов

на основе диоксида циркония. Помимо величины пористости и размера зерна керамики на ее прочность оказывают существенное влияние количество вводимых стабилизирующих добавок, фазовый состав, параметры кристаллической решетки [7, 68, 69].

Таким образом, одним из решений данной задачи является модифицирование состава для улучшения качества стабилизации материала в тетрагональной фазе и повышения степени тетрагональности, а также уменьшение размера зерен в керамике.

Создание новых материалов с введением комбинаций стабилизирующих добавок может быть одним из путей снижения отрицательного воздействия жидких сред на прочностные характеристики керамики. Наиболее перспективными системами в данной связи являются $\text{ZrO}_2\text{--Y}_2\text{O}_3\text{--CeO}_2$ (Ce-Y-ТДЦ, рисунок 12) и $\text{ZrO}_2\text{--Y}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2$ (Ti-Y-ТДЦ). Однако в материале на основе Ti-Y-ТДЦ в условиях «старения» происходит значительный рост зерна, приводящий к снижению механических свойств.

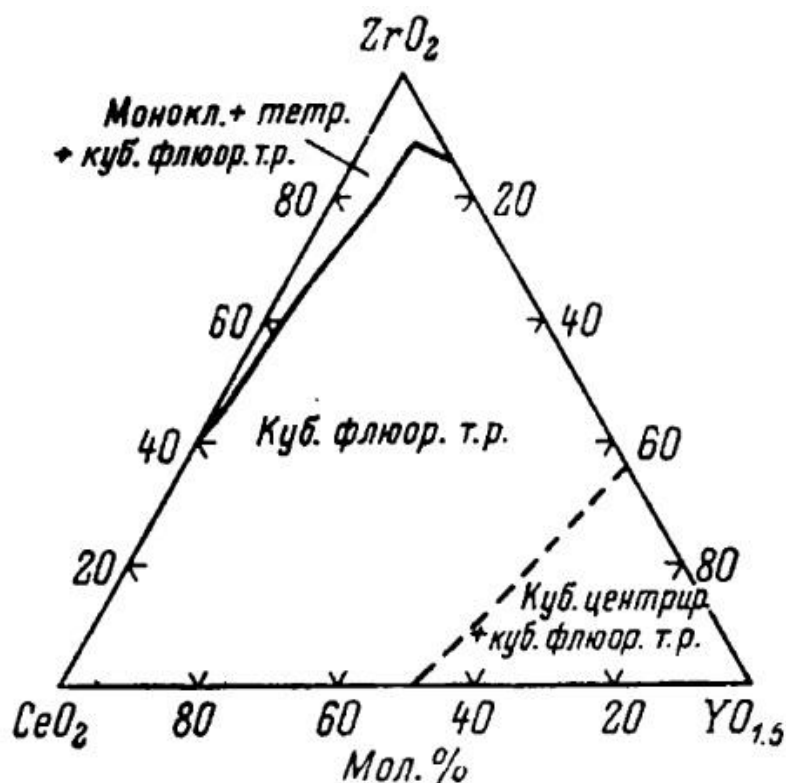


Рисунок 12 – Диаграмма состояния системы $\text{ZrO}_2\text{--YO}_{1,5}\text{--CeO}_2$ [40].

Комплексное легирование диоксида циркония оксидами иттрия и церия может привести к повышению качества стабилизации ТДЦ, повышая значения прочности на изгиб и вязкости разрушения материала [8, 67, 70]. Поэтому эффективным решением данной проблемы может являться стабилизация $t\text{-ZrO}_2$ смесью оксидов иттрия и церия [71, 72]. Для получения керамики на основе системы $\text{ZrO}_2\text{--Y}_2\text{O}_3\text{--CeO}_2$ с высокими значениями прочности (800–900 МПа) и трещиностойкости $10\text{--}17 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$ и достаточной устойчивостью к низкотемпературной деградации оптимальными количествами стабилизирующих добавок являются 2–3 мол.% Y_2O_3 и 5–5.5 мол.% CeO_2 [29, 70, 73].

1.4 Методы синтеза ультрадисперсных порошков

Свойства керамических материалов напрямую зависят от свойств порошков-прекурсоров (степени гидратации, гранулометрического состава и морфологии частиц, степени агрегации и агломерации частиц в порошке и др.) [67, 74–77]. Поэтому для повышения степени воспроизводимости свойств наноматериалов важным этапом является анализ влияния условий синтеза на микроструктуру керамики через эффект «топохимической памяти» порошков-прекурсоров [26, 76]. Для производства керамики с высокими требованиями по однородности структуры и воспроизводимости свойств предпочтительны порошки с высокой степенью гомогенности и размером частиц в пределах нескольких десятков нанометров, превышение которого может приводить к формированию $m\text{-ZrO}_2$ [75].

Получение наноматериалов – это сложный процесс формирования систем с заданной иерархической пространственной организацией, при которой реализуются требуемые физические, физико-химические свойства [78].

В зависимости от целевого назначения и условий эксплуатации конечного материала требования, предъявляемые к порошкам-прекурсорах для получения наноразмерной керамики, могут быть различными [79]. Очевидно, что не все

методы синтеза могут обеспечить получение порошков с необходимыми свойствами.

В литературе методы синтеза порошков подразделяют на две группы: диспергационные и конденсационные [80].

Диспергационные методы основаны на механическом, термическом, электрическом измельчении макроскопической фазы [79, 81]. Одним из данных методов является детонационный синтез, который обычно применяют для получения ультрадисперсных алмазов и оксидов некоторых металлов [82]. Метод механохимического синтеза порошков-прекурсоров, основанный на одно- или двухсторонней диффузии ионов или атомов одного твердого вещества в кристаллическую решетку другого, получил широкое распространение в керамической промышленности – рисунок 13 [83].



Рисунок 13 – Основные этапы механохимического синтеза [84]

На первом этапе происходит механическое смешение и равномерное распределение исходных компонентов в однородную смесь для увеличения поверхности соприкосновения реагентов, уменьшения пути реакции. Смешивание исходных компонентов определяет не только скорость, но и полноту протекания твердофазных реакций.

В результате механического воздействия в областях контактов частиц твердого вещества создается поле напряжений. Его релаксация зависит от свойств веществ, размеров и форм частиц и может осуществляться путем выделения тепла, образования новой поверхности, различных дефектов решетки, возбуждения химических реакций в твердой фазе. Возникновение поля напряжений и его последующая релаксация происходят локально в момент соударения частиц и в короткое время после него [84, 85].

Данный метод прост в исполнении и легко масштабируется, позволяя реализовывать производственные мощности до тысяч килограммов в сутки. Для получения нанодисперсных порошков используют преимущественно смесители периодического действия – барабанные, циркуляционные, диффузные. Однако данный метод редко используют для получения высокочистых ультрадисперсных порошков с узким распределением частиц по размерам из-за ряда существенных недостатков. Одной из проблем является загрязнение конечного продукта материалом мелющих тел и футеровки размольных чаш [3].

Для снятия остаточной пластической деформации, повышения прессуемости или восстановления оксидов после механической обработки порошки отжигают в соответствующих газовых средах при температурах близких к температуре плавления, что может отрицательно сказаться на размерах зерен спеченной керамики [86]. Кроме того, данная стадия в технологическом процессе существенно увеличивает энергетические затраты и усложняет процесс.

Отсутствие постоянного контроля степени помола и смешения компонентов в ходе проведения процесса вызывает сложности с равномерным распределением небольших количеств добавляемых стабилизаторов [3].

Работа измельчения пропорциональна площади образующейся поверхности, поэтому, вследствие достижения в процессе помола своеобразного равновесия, практически невозможно получить порошок с узким распределением частиц по размерам [86, 87].

Твердые растворы на основе диоксида циркония традиционно получают механической обработкой смесей твердых реагентов – природного минерала бадделеита и стабилизирующих добавок. Кроме того, механическую обработку используют также в комбинации с химическим синтезом.

В результате помола гидроксида циркония, полученного осаждением из раствора соли, происходит его разложение до оксида с последующей стабилизацией и получение порошка, состоящего из смеси *t*- и *m*-ZrO₂ [3, 85, 88].

Конденсационные методы основаны на выделении твердых веществ из жидкой или газообразной фазы (химическая или физическая конденсация) и позволяют получать активные к спеканию порошки-прекурсоры и снизить температуру синтеза твердых растворов по сравнению с температурами, применяемыми в случае порошков, полученных механическим смешением [89].

Одним из таких методов является плазмохимический синтез. Однако частицы порошков, полученных данным методом, представляют собой полую сферу, что негативно сказывается на его технологических характеристиках. Поэтому перед формованием изделий из таких порошков требуется предварительный помол с целью раздробления микросфер, что может загрязнять конечный продукт [29, 90].

Наиболее распространенными являются жидкофазные методы: упаривание солевых растворов, гидротермальный синтез, золь-гель синтез, химическое осаждение из растворов и другие [79].

1.4.1 Совместная кристаллизация

Метод совместной кристаллизации – наиболее простой жидкофазный способ синтеза. В его основе лежат три стадии химических превращений:

растворение компонентов и их взаимодействие; удаление растворителя и переход компонентов в твердую фазу; термообработка и получение твердого раствора или химического соединения – рисунок 14 [91].



Рисунок 14 – Основные этапы метода совместной кристаллизации [92–94]

К недостаткам метода совместной кристаллизации можно отнести неоднородность зарождения и роста кристаллов; сложность контроля скорости роста частиц и их конечного размера в смеси; высокую степень агломерации и полидисперсность частиц [93].

1.4.2 Золь-гель синтез

Одним из популярных и эффективных конденсационных методов получения ультрадисперсных порошков является золь-гель синтез, основанный на

гелеобразовании в водных золях неорганических веществ или на гидролизе и полимеризации металлоорганических соединений [80, 91].

В основе золь-гель синтеза лежат четыре последовательные стадии: гидролиз исходного реагента водой или спиртами, поликонденсация с выделением воды или спирта и выпадение осадка, сушка, термическое разложение или удаление органической составляющей – рисунок 15 [86].

В ходе начального этапа золь-гель процесса происходит гидролитическая поликонденсация молекул прекурсора и формирование наночастиц размером 1–100 нм. В процессе «созревания» золя происходит агрегация частиц, что приводит к образованию трехмерного геля [95, 96].

Удаление дисперсионной среды из геля (высушивание) проводят в основном двумя способами: сушка в сверхкритических условиях с получением аэрогеля; высушивание в обычных условиях с получением ксерогеля [91].

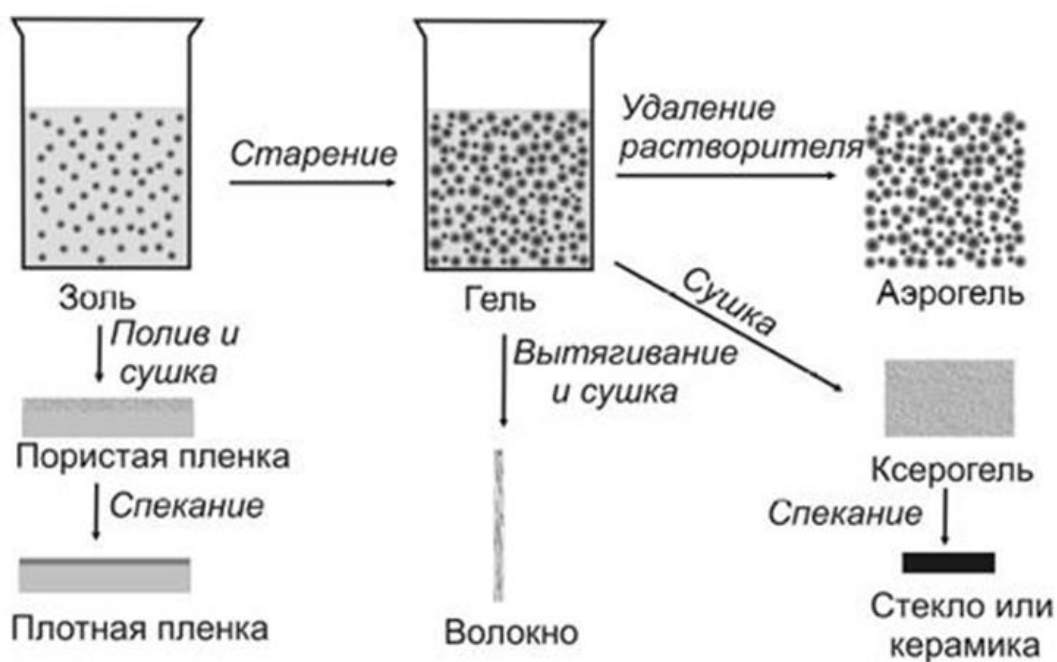


Рисунок 15 – Схема золь-гель синтеза [95]

Аэрогели – твердые высокопористые материалы со значительной удельной площадью поверхности (до 1000 м²/г и более), низкой плотностью и теплопроводностью [97, 98]. При их получении из геля растворитель удаляют при температуре и давлении выше критической точки, при которой плотности

жидкости и газа равны, поэтому при получении аэрогелей первостепенное значение имеет выбор растворителя [99].

Так, например, получение кристаллического аэрогеля ZrO_2 осуществляют сверхкритической сушкой в этаноле, при сушке же в простых эфирах происходит формирование аморфного аэрогеля [100].

Несмотря на доступность и простоту данного метода, к его недостаткам можно отнести полидисперсность частиц получаемого порошка и его загрязнение остаточными СН-группами.

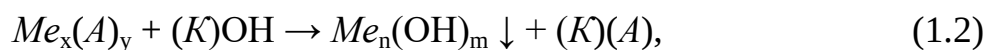
1.4.3 Совместное осаждение

Разновидностью золь-гель технологии является метод совместного осаждения. К его основному достоинству по сравнению с первым относят применение водных систем вместо органических [80]. В качестве исходных реагентов обычно выступают хорошо растворимые соли (нитраты, хлориды, ацетаты). В зависимости от выбора осадителя существует несколько разновидностей метода совместного осаждения – таблица 5.

Таблица 5 – Разновидности метода совместного осаждения

Название	Используемые осадители
Оксалатный	щавелевая кислота + аммиак, щавелевая кислота + триэтиламин, оксалат аммония, водный раствор диметилосалата
Карбонатный	гидрокарбонат аммония, карбонаты натрия, калия, аммония, метиламмония
Гидроксидный	растворы аммиака или щелочи

Для проведения процесса совместного осаждения смеси Zr^{4+} и Ca^{2+} обычно используют оксалатный способ, карбонатный же предпочтительнее для соосаждения смеси Zr^{4+} и Mg^{2+} [89]. Для получения диоксида циркония, стабилизированного оксидами иттрия и церия, используют гидроксидный способ:



где $Me - Zr^{4+}, Ce^{4+}, Ti^{4+}, Y^{3+}, Al^{3+}, Ni^{2+}, Mg^{2+}$ и др., $A -$ анион, $K -$ катион. Кроме того, существует два направления проведения процесса совместного осаждения: прямой и обратный – рисунок 16.



Рисунок 16 – Принципиальные схемы проведения процессов прямого и обратного осаждения

При проведении прямого процесса продукты реакции выпадают в осадок отдельно, а в некоторых случаях происходит послойное осаждение.

При обратном совместном осаждении в осадок выпадает однородный продукт сложного состава – таблица 6.

Таблица 6 – Особенности проведения процессов прямого и обратного осаждения

Прямое осаждение	Обратное осаждение
Необходим строгий контроль полноты осаждения	Процесс проводят в избытке осадителя
Первым в осадок выпадает гидроксид с меньшим значением рН осаждения	Возможно совместное осаждение гидроксидов с различными значениями рН осаждения
С увеличением рН среды в осадок последовательно выпадают гидроксиды с большими значениями рН осаждения	Способствует смешению компонентов на ионно-молекулярном уровне
	Высокая степень гомогенности осажденного продукта

Для получения гомогенного осадка заданного состава и предотвращения его частичного растворения необходимо учитывать данные потенциометрического титрования для определения оптимальных значений рН осаждения гидроксидов – таблица 7.

Таблица 7 – Значения водородного показателя рН осаждения оксигидроксида циркония и гидроксидов иттрия, церия, кальция, магния и алюминия [101–103]

Гидроксид	Значения рН	
	полного осаждения	начала растворения осадка
$\text{ZrO}(\text{OH})_2$	4.2	-
$\text{Al}(\text{OH})_3$	5.2	7.8
$\text{Y}(\text{OH})_3$	7.5	-
$\text{Ce}(\text{OH})_3$	9.8	-
$\text{Ca}(\text{OH})_2$	10.0	-
$\text{Mg}(\text{OH})_2$	12.4	-

Таким образом, подбор условий проведения процесса осаждения, таких как концентрация растворов исходных реагентов, скорость осаждения, pH раствора, температура проведения процесса, позволяет получать слабо агломерированные нанодисперсные порошки с заданной кристаллической структурой [74, 104].

Данный метод прост в реализации, обеспечивая при этом высокую степень стабилизации наноразмерных частиц твердого раствора $t\text{-ZrO}_2$.

Использование соосажденных порошков позволяет получать в зависимости от количества вводимых добавок в полностью или частично стабилизированный диоксид циркония при температурах 900–1000 °C [26, 89].

Одним из недостатков метода соосаждения является высокая степень агломерации ксерогелей, что приводит к низкой эффективности прессования порошков [13, 55, 105, 106].

При вызревании осадка в маточном растворе начинают протекать процессы коалесценции и флокуляции, под действием которых образуются агрегаты из высокодисперсных частиц [107]. Дальнейшее срастание частиц в агрегате приводит к образованию жестких агломератов, в которых частицы связаны между собой уже силами химической связи. Средний размер таких агломератов может достигать 10 мкм [16, 93, 108].

На поверхности частиц велика концентрация ненасыщенных химических связей, которые обуславливают высокие адгезионные межчастичные силы и насыщаются при контакте частиц. Поэтому для ультрадисперсных порошков характерна сильная агломерация [55].

При адсорбции воды на поверхности частиц, покрытых гидроксильными группами или катионами, возможно возникновение молекулярных комплексов с водородной связью. При этом обычно образуются непрочные комплексы со сравнительно небольшой энергией связи [108]. В водных растворах солей цирконий присутствует в виде тетрамеров $[\text{Zr}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}]^{8+}$, представляющих собой соединенные двойными гидроксидными мостиками атомы циркония с сильно и слабосвязанными молекулами воды – рисунок 17 [109, 110].

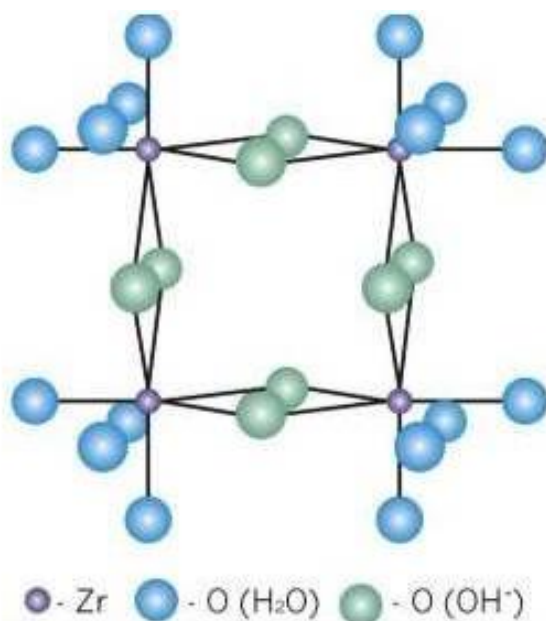


Рисунок 17 – Структура тетрамера [110].

Межатомные расстояния в тетрамере близки к расстояниям первых координационных сфер в структурах низкотемпературных фаз диоксида циркония [111]. Степень гидратации зависит от условий синтеза: при проведении процесса осаждения в щелочной среде образуется более гидратированный и высокодисперсный осадок, чем в кислой [112].

Для снижения степени агломерации, вызванной процессами коагуляции и коалесценции, и предотвращения процессов оляции и оксоляции, характерных для гидроксида циркония и приводящих к образованию комплексов $[\text{Zr}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}]^{8+}$, нахождение осадка в маточном растворе должно быть минимальным [108, 113, 114]. Однако добиться формирования полностью дезагрегированных наночастиц без межчастичного взаимодействия и образования агрегатов достаточно сложно [78]. Наиболее мелкозернистые осадки (1–10 мкм) получают при использовании разбавленных растворов исходных солей и осадителя; оптимальная скорость введения смеси солей в осадитель $0.01 \text{ см}^3/\text{с}$. Процесс необходимо проводить при интенсивном перемешивании и комнатной температуре [89, 62, 86, 112, 115].

Выполнение вышеперечисленных условий при проведении процесса соосаждения позволяет получить высокодисперсные и химически однородные осадки. Это создает предпосылки для последующего взаимодействия

компонентов с образованием оксидов заданного состава при достаточно низких температурах. Кроме того, для снижения степени агломерации применяют поверхностно-активные вещества (ПАВ), ультразвуковую (УЗ) и низкотемпературную обработки осадка.

Введение ПАВ в раствор исходного реагента или осадителя способствует образованию оболочки на поверхности частиц осадка, препятствующей их слипанию. Обычно используют водорастворимые полисахариды или полимерные спирты (агар-агар, желатин и ПВС) [107]. В результате адсорбции ПАВ на поверхности образующихся наночастиц формируется оболочка, препятствующая их агломерации, торможению их роста и повышению устойчивости к воздействию окружающей среды. Однако ПАВ могут оказывать негативное влияние на фазовый состав порошков.

Ультразвуковая (УЗ) обработка позволяет уменьшить интервал распределения частиц по размерам за счет воздействия ударных волн, возникающих при коллапсе кавитационных пузырьков. В структуре кристалла за счет формирующихся под действием ультразвука сдвиговых деформаций и напряжений может создаваться высокая концентрация дефектов, в первую очередь – дислокаций, а также точечных дефектов типа вакансий и их ассоциатов. Подобное изменение реальной структуры твердого тела должно приводить к увеличению диффузионной подвижности ионов и, следовательно, к увеличению скорости химических реакций [116, 117].

Высвобождение большого количества энергии в процессе УЗ-обработки влечет за собой повышение температуры, поэтому процесс проводят при дополнительном охлаждении суспензии [14].

Диспергирующее воздействие ультразвука наблюдается в тех случаях, когда размер агрегатов кристаллических частиц осадка сопоставим с размерами кавитационных пузырьков (~1–2 мкм) [118]. Для получения порошка с наиболее однородным распределением частиц по размерам УЗ-обработку необходимо проводить в течение нескольких часов в жидкостях, которые должны обладать высокими кавитационными свойствами, не влиять на фазовый состав материала и

не загрязнять его. Наиболее универсальной средой, отвечающей данным требованиям, является этиловый спирт [16].

Низкотемпературная обработка – наиболее простой и эффективный способ снижения степени агломерации частиц и предотвращения образования жестких агломератов.

При адсорбции воды на поверхности частиц в процессе осаждения происходит образование мостиковой связи между двумя молекулами гидроксида. Для предотвращения образования этих связей осадок подвергают низкотемпературной обработке, способствующей вымораживанию большей части воды и, таким образом, интенсификации процесса дегидратации на стадии сушки и снижении степени агломерации частиц в порошке [119].

1.4.4 Гидротермальный синтез

В основе гидротермального метода синтеза лежат высокая растворимость большого количества неорганических веществ в жидких средах при повышенных температурах (от 100 до 370 °С) и давлении (до 100 МПа) с последующей кристаллизацией растворенного материала из жидкой фазы [84].

Данный метод синтеза позволяет получать целый спектр высокочистых порошков различного состава с регулируемой дисперсностью, спекающихся при более низких температурах, чем порошки, полученные твердофазным методом синтеза [120]. Выбор растворителя не ограничивается лишь водой, а включает и другие полярные и неполярные растворители, такие как бензол, спирты и т.д. [86].

Основными недостатками гидротермального метода являются отсутствие возможности непрерывного проведения процесса и сложности масштабирования [84].

Для получения порошков на основе диоксида циркония применяют гидротермальный синтез при температурах не выше 250 °С и давлении до 70 МПа в дистиллированной воде или растворах хлорида лития [121, 122].

1.5 Получение наноструктурированной керамики на основе диоксида циркония

Одной из ключевых задач при изготовлении изделий из нанодисперсных порошков является оптимизация методов их компактирования – таблица 8.

Таблица 8 – Методы компактирования порошков [1]

Литьевые методы	Шликерное литье Инжекционное формование Литье на термопластичных связках
Механические методы	Холодное прессование Изостатическое прессование Динамическое формование Сверхпластичное деформирование
Специальные методы	Импрегнирование из жидкой и газовой фаз Направленная кристаллизация

Такие порошки характеризуются плохой формуемостью и прессуемостью из-за своих специфических физико-химических свойств, обусловленных высокой удельной поверхностью, вследствие высокого межчастичного трения и агломерирования [123].

Одним из процессов высокотемпературной консолидации порошков, позволяющих получать керамику различного состава с заданными функциональными свойствами, является горячее прессование. Данный процесс проводят при высоких температурах, что позволяет снизить давление прессования и исключить дополнительную стадию спекания и при этом получать безпористую (с плотностью, максимально близкой к 100 %) керамику с улучшенными механическими свойствами [2, 86]. Однако данная технология требует постоянного контроля процесса и не всегда экономически оправдана [1, 102].

Наиболее простым и универсальным методом формования порошков является холодное прессование с последующим спеканием при температурах

ниже точки плавления компонентов, которое представляет собой диссипацию энергии частиц порошка, аккумулированную в процессе их получения [104, 124, 125]. В процессе формования заготовка уплотняется за счет перемещения и деформации частиц, в результате чего возрастает площадь контакта между частицами, уменьшается размер и количество пор, объем исходной навески порошка, приближаясь к суммарному объему частиц компонентов [86].

При одинаковой исходной плотности компактов увеличение неоднородности упаковки приводит к резкому снижению плотности спеченного материала, а, соответственно, и прочности. Однородность может быть достигнута с помощью механической обработки порошков: вместе с разрушением крупных структурных элементов происходит активация порошка, т.е. образование новых поверхностей и очищение частиц от адсорбированных газов [75]. Быстрое уплотнение прессовок при нагреве вплоть до 1500 °С может приводить к образованию большого числа закрытых газонаполненных пор. В процессе выдержки давление газа в закрытых порах увеличивается, что может приводить к деформации керамики и, как следствие, низкой прочности [126].

Процесс спекания включает шесть последовательных стадий, сопровождающихся переносом вещества в направлении уменьшения кривизны поверхности пор: возникновение и развитие связей между частицами; рост «шеек» межчастичных компактов; закрытие сквозной пористости в порошковом теле; сфероидизация пор; уплотнение формовки за счет уменьшения пор; коалесценция пор [86]. Движущей силой процесса спекания является поверхностная энергия частиц порошка, поэтому температура спекания зависит от дисперсности порошка [127]. Чем меньше размер частиц, тем выше их поверхностная энергия, обеспечивающая снижение температуры спекания. Немаловажную роль играет наличие гидроксильных групп на поверхности частиц порошка, что также связано с величиной удельной поверхности [91].

Важной задачей создания прочной керамики является сохранение наноразмерности в спеченной керамике. При одинаковой пористости значения прочности и трещиностойкости выше у наноструктурированной керамики [128,

129]. Предел упругости Гюгонио увеличивается с уменьшением размера зерна, но при этом его величина существенно зависит от соотношения средних размеров пор и зерна [69, 130]. Общий уровень твердости материала также зависит как от значений пористости, так и от размера зерна [131].

Понижение температуры спекания за счет использования порошков, полученных жидкофазными методами синтеза, является основополагающим фактором при получении наноструктурированной керамики. Благодаря высокой активности нанопорошков, полученных, например, методом совместной кристаллизации растворов исходных солей, керамику с открытой пористостью ~ 5 % возможно получить при 1450–1500 °С. Получение плотной (с открытой пористостью менее 1 %) керамики из твердых растворов диоксида циркония, синтезированных методом соосаждения осуществляют, возможно при температуре спекания 1350 °С [132]; с открытой пористостью 50 % – при 1000–1200 °С [5].

Существенную роль в процессе спекания играет продолжительность изотермической выдержки. Так, длительное время выдержки при высоких температурах может привести к снижению плотности и микротвердости [126].

Еще одним важным фактором, влияющим на свойства керамики, является среда, в которой происходит спекание. Спекание в вакууме или бескислородной среде может сопровождаться дополнительной стабилизацией высокотемпературных фаз ZrO_2 , что способствует сохранению кристаллической структуры и увеличению плотности материала [133].

При создании высокопористой керамики для имплантологии, обладающей характеристиками, близкими к характеристикам костной ткани, необходимо прибегать к использованию порообразователей [134–137].

В качестве порообразующих добавок используют активированный уголь, спирты, амины, а также карбонаты и нитраты аммония и другие соединения, которые при нагревании разлагаются с образованием газообразных продуктов, формируя при спекании материала пористую структуру [138–140].

Одним из высокоэффективных и безопасных порообразователей является карбонат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, при разложении одного моля которого выделяются три моля газообразной фазы, что способствует образованию развитой поровой структуры в керамической матрице.

При пористости керамики свыше 40 % её прочность резко падает, поэтому интерес представляют такие добавки, которые могут обладать как порообразующими, так и армирующими свойствами, например, гидроксид алюминия [141–143].

Использование керамических эндопротезов подразумевает постоянно возникающие упругие напряжения/релаксации в месте контакта имплантата с костной и мышечной тканями человека. Для наиболее долговечного использования имплантата необходимо, чтобы упругие свойства кости и керамики были сопоставимы для предотвращения возможного взаимного разрушения.

С медицинской точки зрения одним из наиболее перспективных материалов для имплантологии является гидроксиапатит $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ (ГАП) благодаря своему подобию костной ткани [144–147]. Поэтому использование ГАП в качестве порообразующей добавки при получении материалов для эндопротезирования может решить проблемы недостаточной остеоинтеграции протезов из диоксида циркония и хрупкости конструкций из ГАП [148].

Перед формованием исходные порошки смешивают с выбранными добавками в мельницах, аналогичных тем, что применяют для измельчения порошков и механосинтеза. На равномерность смешения существенно влияет соотношение размеров и плотности частиц, поэтому процесс часто проводят в жидкой среде (в спирте, бензине, глицерине и др.) [86].

1.6 Области применения наноматериалов на основе диоксида циркония

Керамика из диоксида циркония (ZrO_2) привлекает внимание специалистов в области материаловедения уже более 50 лет. В начале 80-х годов было

установлено, что материалы с размером структурных составляющих, лежащих в пределах от 1 до 100 нм, имеют особые механические, электрические, оптические и магнитные свойства, отличные от свойств макросистем [81, 86, 149]. Стоит отметить, что наноуровень организации структуры существует в любом материале, но не в каждом из них он может играть определяющую роль в формировании функциональных свойств [150]. Важной задачей материаловедения является сохранение наименьшего размера зерна в материале.

Нанокерамика из диоксида циркония обладает целым комплексом уникальных свойств, что определило широкий спектр возможных областей применения. Снижение размера зерен керамики до 100 нм приводит к качественному изменению ее свойств, что дает возможность получать изделия из диоксида циркония с уникальными конструкционными и функциональными свойствами: высокой огнеупорностью и коррозионной стойкостью, повышенной прочностью и трещиностойкостью и низкими значениями коэффициента термического расширения (КТР) – таблица 9 [17, 150].

Таблица 9 – Основные свойства нанокерамики на основе диоксида циркония [3]

Свойства	Классы керамики на основе диоксида циркония		
	ПСДЦ	ЧСДЦ	ТДЦ
Прочность на изгиб $\sigma_{\text{изг}}$, МПа	≤ 250	≤ 1500	≤ 2400
Трещиностойкость K_{1c} , МПа·м ^{1/2}	≤ 3	≤ 10	≤ 17
Области применения	Огнеупоры, энергетика	Машиностроение	Машиностроение, медицина

Тип химической связи и особенности строения кристаллической решетки обуславливают уникальные электрические, механические, оптические и другие свойства нанокерамики из диоксида циркония, что позволяет применять ее в самых различных областях медицины, энергетики, машиностроения [5, 12, 104].

Нанодисперсные ксерогели и аэрогели на основе диоксида циркония находят широкое применение в качестве сверхлегких конструкционных материалов и модифицирующих добавок к ним, осушителей и сорбентов, гетерогенных катализаторов, тепло- и звукоизоляторов [3, 12, 97, 100, 151].

Традиционно керамика на основе ZrO_2 применялась в металлургической промышленности для изготовления тиглей для плавки металлов [3].

В настоящее время керамика из диоксида циркония является одним из наиболее востребованных материалов и используется в технологии получения деталей газотурбинных и дизельных двигателей, элементов запорной арматуры, форсунок распылительных камер, узлов трения, уплотнительных колец насосов, фильер для протяжки проволоки, режущего инструмента [29, 78, 152].

Керамика из ZrO_2 обладает повышенной прочностью, устойчива к тепловому удару и широко применяется для создания огнеупоров и технических керамических конструкций и материалов [3].

Легирование диоксида циркония оксидами иттрия, церия, скандия и лантана позволяет получать керамику с высокой ионной проводимостью и служит керамическим материалом для создания твердооксидных топливных элементов и газовых сенсоров [3, 38, 105]. Кубический ZrO_2 при высоких температурах имеет значительную кислород-ионную проводимость, появляющуюся в результате накопления кислородных вакансий, компенсирующих при образовании твердого раствора недостаток положительного заряда катионов [29, 41].

Керамические пористые конструкции применяют в качестве элементов фильтров, носителей катализаторов, теплоизоляционных конструкций при работе в агрессивных средах и при повышенных температурах [69].

Инертность керамики из диоксида циркония к биологическим средам позволяет успешно использовать ее как в качестве стоматологических имплантатов (плотная керамика), так и в качестве эндопротезов (пористая керамика) [29, 69, 148, 153–158]. При этом срок службы керамических коронок без замены конструкции в 2 раза выше, чем у традиционных металлокерамических конструкций и достигает 20 лет.

В последние годы особое внимание уделяется созданию и изучению композиционных материалов на основе $t\text{-ZrO}_2$ и ГАП. Получение $t\text{-ZrO}_2$ /ГАП композитов для реконструктивной медицины, сочетающих в себе высокую прочность и биосовместимость, простым и эффективным методом является в настоящее время актуальной задачей [135, 136, 159–162].

В России пока не создано достаточно крупного производства высококачественной биокерамики из диоксида циркония, а все представленные на отечественном рынке конструкции поставляют из Японии, Германии, Швейцарии и др. [163]. Кроме того, существует «серый» рынок керамических заготовок: неизвестные производители реализуют низкокачественную керамику с низкими прочностными характеристиками, вредными и токсичными примесями по низким ценам [164].

Получение отечественного наноструктурированного материала из $t\text{-ZrO}_2$ способно обеспечить существенный прорыв в развитии нанотехнологий, промышленности, машиностроения и медицины [128, 165–167].

1.7 Заключение по главе 1

Проведенный анализ литературы показал, что разработка основ синтеза и создание отечественных материалов на основе тетрагональной модификации диоксида циркония являются важной и актуальной задачей в современном материаловедении. Одним из основных направлений развития керамической технологии в настоящее время является комплексное изучение влияния наноразмерности структурных составляющих керамики на эксплуатационные характеристики конечных изделий, а также разработка состава и дизайна нанокерамики.

Особенно остро данная проблема стоит в области получения ультрадисперсных порошков, а также керамики для стоматологии и эндопротезирования, не уступающей по своим характеристикам импортным аналогам.

Агрессивная внутренняя среда организма может вызывать дестабилизацию и ухудшение свойств керамических имплантатов и эндопротезов [168]. В связи с этим, наибольший интерес в данной области вызывают материалы на основе диоксида циркония, стабилизированного оксидами иттрия и церия, а также с добавлением оксида алюминия.

В данной области особую роль играет степень тетрагональности твердого раствора $t\text{-ZrO}_2$, что, в свою очередь, связано с размером зерен в керамике. Кроме того, материал должен обладать необходимой открытой пористостью для использования в той или иной области медицины, а также быть безопасен и нетоксичен [8].

Разработка простых и экономически выгодных способов синтеза ксерогелей, аэрогелей и нанопорошков с высокими значениями площади удельной поверхности и получения высокопрочной и биосовместимой с организмом человека наноструктурированной керамики является важным аспектом в создании конкурентно-способного и качественного отечественного материала.

Наиболее перспективными являются жидкофазные методы синтеза порошков-прекурсоров: совместное осаждение гидроксидов с дополнительной низкотемпературной обработкой осадков, гидротермальный метод, золь-гель синтез.

Данные методы просты в исполнении и позволяют получать ксерогели, аэрогели и порошки с высокими значениями удельной поверхности и размером частиц до 10 нм, а также получать активные к спеканию порошки-прекурсоры и снизить температуру синтеза твердых растворов диоксида циркония.

Однако сведения в литературе по данным вопросам разрознены и не позволяют составить полной картины взаимосвязи синтез-структура-свойства в данной области материаловедения. Таким образом, важной задачей является установление таких закономерностей.

ГЛАВА 2. Методы синтеза, консолидации и исследований аэрогелей, ксерогелей, порошков и керамики на основе диоксида циркония

2.1 Жидкофазный синтез аэрогелей, ксерогелей и порошков на основе диоксида циркония

2.1.1 Золь-гель синтез аэрогелей

Образцы аэрогелей состава 92 мол. % ZrO_2 – 3 мол. % Y_2O_3 – 5 мол. % CeO_2 синтезировали золь-гель методом с последующей сверхкритической сушкой.

Навеску оксинитрата циркония ($\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) марки «чда» растворяли в метаноле CH_3OH , затем при постоянном перемешивании добавляли в раствор нитратов иттрия ($\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) марки «чда» и церия $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ марки «хч». После полного растворения к ним добавляли оксид пропилена $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$.

Гели, полученные в результате гелирования золь в течение 30 минут, выдерживали при комнатной температуре в течение 24 ч, после чего промывали растворителями: изопропиловым спиртом (ИПС), метил-*трет*-бутиловым эфиром (МТБЭ), в течение 7 суток с целью замены жидкости в порах гелей на растворитель [98, 169].

Сверхкритическую сушку осуществляли в автоклавах при температурах, превышающих критическую температуру растворителя на 15–25 °С, и выдерживали при этой температуре в течение 10–15 мин.

Для ИПС и МТБЭ температура сушки составляли 250–260 °С (6.0–7.0 МПа) и 235–245 °С (6.0–7.0 МПа) соответственно.

Сверхкритическую сушку в диоксиде углерода (CO_2) проводили при температуре 50 °С и давлении 15 МПа после промывки в ИПС [97, 170–172].

2.1.2 Метод совместного осаждения гидроксидов из растворов солей

2.1.2.1 Синтез ксерогелей и порошков в системе $\text{ZrO}_2\text{--Y}_2\text{O}_3\text{--CeO}_2$

Синтез ксерогелей и порошков состава 92 мол. % ZrO_2 – 3 мол. % Y_2O_3 – 5 мол. % CeO_2 проводили методом обратного совместного осаждения для достижения высокой степени гомогенизации осадка и увеличения выхода продукта – рисунок 18.

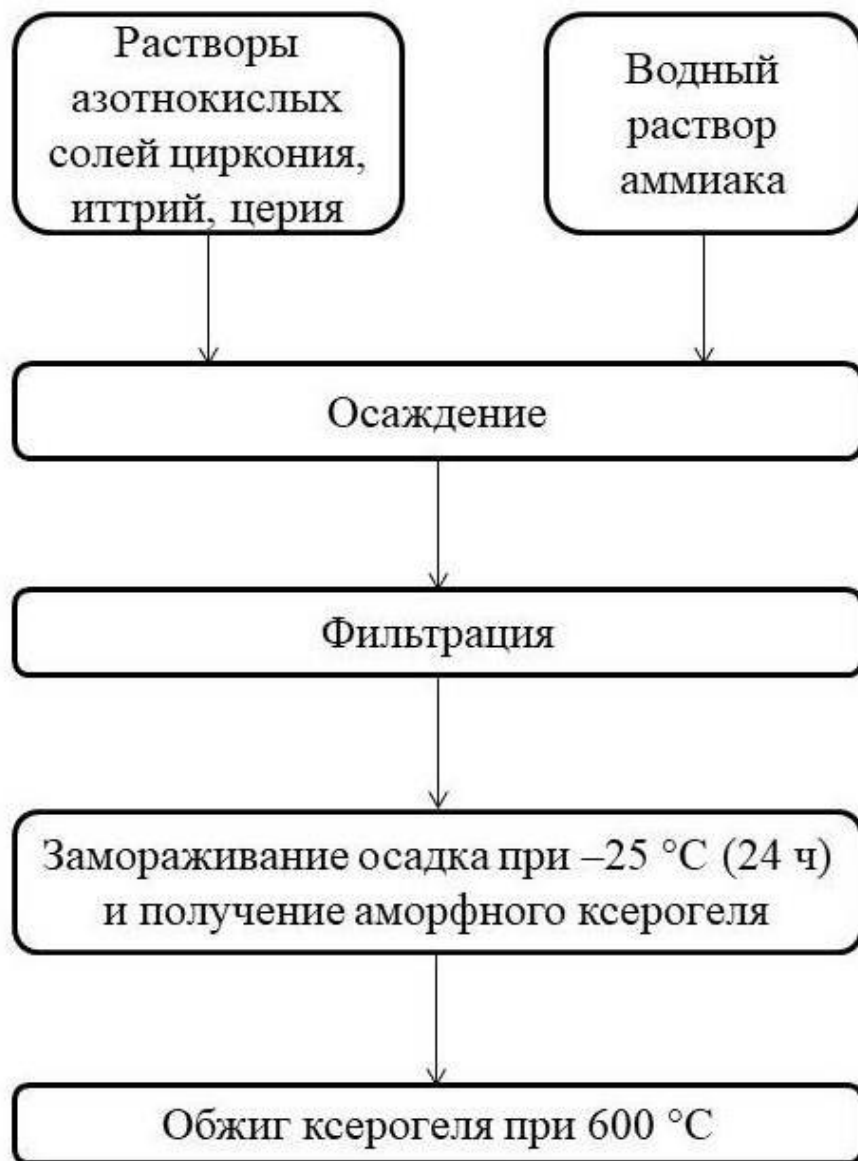


Рисунок 18 – Схема синтеза порошков в системе $\text{ZrO}_2\text{--Y}_2\text{O}_3\text{--CeO}_2$

В качестве исходных реагентов были выбраны оксинитрата циркония ($\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) марки «чда», нитраты иттрия ($\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) марки «чда» и церия $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ марки «хч», из которых приготавливали разбавленные ($\sim 0.1 \text{ M}$) водные растворы.

Осадителем выступал водный раствор аммиака NH_4OH марки «чда» с концентрацией $\sim 1 \text{ M}$.

По окончании процесса осадки выдерживали в маточном растворе в течение различного времени от 1 часа до 5 суток, а также отмывали от маточного раствора немедленно, т.е. без выдержки.

Затем отфильтрованные осадки разделяли на две группы, одну из которых подвергали низкотемпературной обработке при -25°C (24 ч) с последующей сушкой на воздухе в муфельной печи ПМФ-8/РТ-900 при температуре 110°C в корундовых чашках в течение 2 часов.

Вторую группу осадков высушивали в аналогичных условиях без обработки при минусовых температурах [173].

2.1.2.2 Синтез ксерогелей и порошков в системе $\text{ZrO}_2\text{--Y}_2\text{O}_3$

Схема синтеза аналогична схеме, представленной на рисунке 18 (п. 2.1.2.1).

Разбавленные ($\sim 0.1\text{M}$) водные растворы оксинитрата циркония ($\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) марки «чда» и натрата иттрия ($\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) марки «чда» осаждали водным раствором ($\sim 1 \text{ M}$) аммиака NH_4OH марки «чда».

Для снижения степени агломерации частиц осадки подвергали замораживанию при -25°C (24 ч) [174, 175].

Сушку замороженных осадков проводили в муфельной печи SNOL-900 при температуре 110°C в корундовых чашках, на воздухе, в течение 2 ч.

Обжиг высушенных ксерогелей проводили в воздушной среде в печи SNOL 6,7/1300 в корундовых чашках при 800°C с изотермической выдержкой в течение 1 ч.

2.1.2.3 Синтез ксерогелей и порошков в системе $\text{ZrO}_2\text{--Y}_2\text{O}_3\text{--Al}_2\text{O}_3$

Для получения ксерогелей и порошков составов $(100-x)[(\text{ZrO}_2)_{0.97}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.03}]\text{--}x\text{Al}_2\text{O}_3$ (где $x = 15, 20, 25$ мол.%) в качестве исходных реагентов были выбраны разбавленные ($\sim 0.1\text{M}$) водные растворы оксинатрата циркония ($\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) марки «чда», нитратов иттрия ($\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) марки «чда» и алюминия ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) марки «хч», а в качестве осадителя выступал водный раствор аммиака NH_4OH марки «чда» с концентрацией $\sim 1\text{ M}$.

Осаждение оксигидроксида циркония происходит при $\text{pH } 2.3\text{--}4.2$, гидроксида иттрия – $7.0\text{--}7.4$. Осаждение гидроксида алюминия начинается при pH раствора 4.0 , полное осаждение – при $\text{pH } 5.2$. При достижении значений $\text{pH } 7.8$ начинается процесс растворения осадка гидроксида алюминия, вплоть до полного растворения при $\text{pH } 10.8$ [103, 176]. Водный раствор NH_4OH с концентрацией 1M имеет значение pH равное 10 . В связи с этим процесс осаждения проводили в два параллельных этапа по схеме, представленной на рисунке 19.

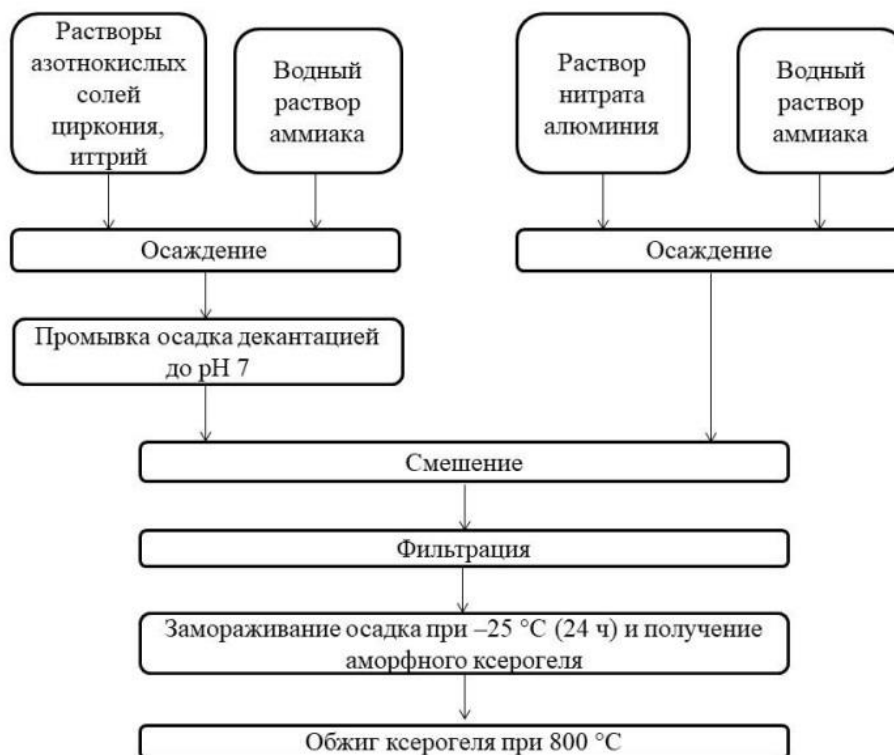


Рисунок 19 – Схема синтеза порошков в системе $\text{ZrO}_2 - \text{Y}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$

После осаждения смеси гидроксидов циркония и иттрия осадок промывали декантацией до достижения значения pH раствора ~ 7.0 , добавляли свежесосажденный гидроксид алюминия и перемешивали. Затем гелеобразный осадок отфильтровывали и замораживали при $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$ (24 ч). Сушку замороженных осадков проводили аналогично п. 2.1.2.1. Обжиг высушенных ксерогелей проводили в воздушной среде в печи SNOL 6,7/1300 в корундовых чашках при $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ с изотермической выдержкой в течение 1 ч.

2.1.3 Гидротермальный синтез порошков в системе $\text{ZrO}_2\text{--Y}_2\text{O}_3\text{--CeO}_2$

Гидротермальный синтез порошков в системе $\text{ZrO}_2\text{--Y}_2\text{O}_3\text{--CeO}_2$ осуществляли по схеме, представленной на рисунке 20 [121].



Рисунок 20 – Схема синтеза порошков на основе $t\text{-ZrO}_2$ гидротермальным методом [121, 151]

Синтез ксерогелей и порошков осуществляли методом обратного осаждения гидроксидов из 0.1 М растворов нитратов циркония, иттрия и церия водным 1 М раствором аммиака, аналогично пункту 2.1.2.1.

Синтез в гидротермальных условиях осуществляли в автоклавах, в платиновых тиглях, заполненных исходным реагентом и дистиллированной водой, при давлении 70 МПа, температуре 250 °С (4 ч) [151, 177].

После извлечения из автоклава продукты синтеза промывали в дистиллированной воде и высушивали при 110 °С (2 ч) [178, 179].

2.2 Получение керамики из синтезированных порошков на основе диоксида циркония

2.2.1 Плотная керамика на основе диоксида циркония

Полученные порошки формовали сухим одноосным прессованием на гидравлическом прессе ПГР-400 в стальной пресс-форме при давлении 150 МПа и спекали на корундовых подложках в печи SNOL 6,7/1300 при 1300–1400 °С в воздушной среде с изотермической выдержкой в течение 2 ч; скорость нагрева составляла ~350–400 °/ч.

2.2.2 Пористая керамика на основе диоксида циркония

Исходные порошки смешивали с порообразующими добавками в заданных соотношениях в планетарной мельнице Fritsch Pulverisette в корундовых стаканах с корундовыми мелющими телами в течение 2 часов.

Полученные смеси формовали сухим одноосным прессованием на гидравлическом прессе ПГР-400 в стальной пресс-форме при давлении 100 и 150 МПа и спекали на воздухе на корундовых подложках в печи SNOL 6,7/1300 при 1300 °С в течение 2 ч в воздушной среде.

В качестве порообразующих добавок были выбраны карбонат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ марки «ч», а также гидроксид алюминия $\text{Al}(\text{OH})_3$ и гидроксиапатит кальция $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, полученные по приведенным ниже технологиям.

2.2.2.1 Получение гидроксида алюминия

Гидроксид алюминия был получен методом прямого осаждения. Исходными реактивами служили нитрат алюминия $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ марки «ч» и 25% водный раствор аммиака NH_4OH марки «чда».

Водный раствор аммиака через бюретку приливали к заранее приготовленному 0.1М водному раствору нитрата алюминия при постоянном контроле pH до полного выпадения осадка гидроксида алюминия.

Затем осадок отфильтровывали и сушили в муфельной печи ПМФ-8/РТ-900 при 100 °С в течение 2 ч в воздушной среде.

2.2.2.2 Получение гидроксиапатита

Гидроксиапатит кальция $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ синтезировали методом прямого осаждения в аммоний-содержащей среде.

Разбавленный раствор нитрата кальция $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ марки «ч», нагретый до 90–95 °С, капельно добавляли в разбавленный раствор гидрофосфата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ марки «чда» при непрерывном перемешивании при pH = 8–10.

Полученный раствор с мелкокристаллическим белым осадком выдерживали 2 часа при 90–100 °С. Затем осадок промывали несколько раз дистиллированной водой и высушивали при 110 °С в течение суток.

2.3 Методы исследования

2.3.1 Дифференциальный термический анализ

Метод дифференциального термического анализа (ДТА) позволяет измерять тепловые эффекты процессов, дополняющий его метод термогравиметрии (ТГ) показывает изменения массы навесок образцов во времени [180].

Термический анализ образцов ксерогелей осуществляли на дериватографе Q-1000 фирмы MOM. Измерения осуществляли в платиновых тиглях в воздушной атмосфере в интервале температур 20–1000 °С со скоростью нагрева 5 °/мин.

2.3.2 Адсорбция кислотно-основных индикаторов

Кислотно-основные характеристики поверхности частиц ксерогелей и порошков служат основой оценки и прогнозирования их свойств и характера взаимодействия как друг с другом, так и с другими компонентами системы разной природы и агрегатного состояния.

Данный метод основан на подходе к рассмотрению поверхности твердых частиц и материалов как к донорно-акцепторной модели.

Согласно данной теории поверхность твердого тела – это система дискретно-локальных уровней доноров и акцепторов апротонного и протонного типа, которые рассматриваются как химические единицы, которые эквивалентны поверхностным центрам – кислотам и основаниям Льюиса⁶ и Бренстеда⁷ [181].

Поверхность твёрдого тела – это фазовая граница с системой оборванных химических связей атомов, возникающих при нарушении периодичности решетки

⁶ Кислоты и основания Льюиса — это молекулы или ионы, способные принимать электронные пары (акцепторы) или быть донором электронных пар, соответственно [181].

⁷ Кислоты и основания Бренстеда – это молекулы или ионы, способные быть донорами протонов или присоединяющие протоны (акцепторы), соответственно [181].

твёрдого тела, и представляет собой совокупность поверхностных центров Льюисовского⁸ и Бренстедовского⁹ типа [182, 183].

На поверхности частиц оксидов образуются первичные центры донорно-акцепторного типа, заселённые двухэлектронные орбитали атома кислорода способные отдавать электронную пару (основание Льюиса), вакантные орбитали атома металла, способные принимать электронную пару (кислота Льюиса) и одноэлектронные уровни металла и кислорода как акцепторного, так и донорного типа [183].

В зависимости от типа доминирующих функциональных групп поверхность частиц может обладать бренстедовской или льюисовской кислотностью. Однако реальная поверхность твёрдых веществ бифункциональна и представляет собой совокупность центров. Необходимо отметить, что обычно преимущественно бренстедовским типом поверхности обладают диэлектрики, доля льюисовских центров увеличивается с уменьшением размера частиц, что аналогично процессу дегидратации [181].

Поверхность образовавшейся частицы обладает избыточной энергией, что способствует насыщению связей за счёт адсорбции молекул из окружающей среды (базисные апротонные центры переходят в протонные центры Бренстеда). Поверхность более стабильна при покрытии ионами OH^- и молекулами воды, чем это было бы при хемосорбции других ионов (например O^{2-}) [183, 184].

Синтезированные в различных условиях образцы ксерогелей и порошков (п. 2.1.2.2) исследовали методом адсорбции кислотно-основных индикаторов [181, 185-187], позволяющим качественно и количественно определять содержание центров Льюиса и Бренстеда с различными значениями константы равновесия реакции диссоциации pK_{a} на поверхности частиц, на основе селективной адсорбции индикаторов с соответствующими значениями pK_{a} , позволяющими определять природу поверхностных центров.

⁸ Центры Льюиса (апротонные центры) – электронодонорные и электроноакцепторные орбитали [183].

⁹ Центры Бренстеда (протонные центры) – гидратно-гидроксильный покров поверхности [183].

Метилловый красный имеет значение $pK_a = 5.0$, соответствующее слабокислым центрам Бренстеда (БКЦ), образуемым в оксидных материалах гидроксильными группами, этиленгликоль с $pK_a = 14.2$ соответствует кислотным центрам Льюиса (ЛКЦ), образуемым выходящими на поверхность частицы катионами.

К навескам исследуемых ксерогелей и порошков добавляли заданный объем концентрированного раствора индикатора V_{ind} , разбавляли дистиллированной водой до 5 мл и выдерживали в течение суток. Затем измеряли оптическую плотность D_1 на длине волны, соответствующей максимуму поглощения данного индикатора, с использованием спектрофотометра СФ-56 (ЛОМО, г. Санкт-Петербург).

К аналогичной навеске добавляли 3 мл дистиллированной воды, выдерживали в течение суток, после чего воду декантировали и добавляли концентрированный раствор индикатора, доливали дистиллированной водой до 5 мл и проводили измерения оптической плотности. Содержание центров адсорбции Q рассчитывали по формуле:

$$Q(pK_a) = \left| \frac{|D_0 - D_1|}{m_1} \pm \frac{|D_0 - D_2|}{m_2} \right| \cdot C_{ind} \cdot \frac{V_{ind}}{D_0}, \quad (2.1)$$

где D_0 – оптическая плотность исходного водного раствора индикатора заданной концентрации, отн. ед.;

D_1 – оптическая плотность аналогичного раствора, содержащего навеску заданной массы исследуемого вещества, взаимодействующего с растворителем и адсорбирующего индикатор, отн. ед.;

D_2 – оптическая плотность раствора индикатора, добавленного к растворителю, декантированному после контакта с навеской вещества для исключения непосредственной сорбции индикатора, отн. ед.;

знак «+» соответствует разнонаправленному, а «–» – однонаправленному изменению D_1 и D_2 относительно D_0 ;

m_1 и m_2 – массы соответствующих навесок, мг;

C_{ind} – концентрация индикатора в растворе, моль/л;

V_{ind} – объем раствора индикатора, мл.

2.3.3 Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ)

Электронно-микроскопическое исследование и элементный анализ поверхности частиц порошков проводили с помощью сканирующего электронного микроскопа TESCAN VEGA 3 SBH.

2.3.4 Инфракрасная (ИК) спектроскопия

ИК-спектры пропускания ксерогелей и порошков получены с помощью ИК Фурье – спектрометра Bruker Vertex 70.

2.3.5 Рентгенофазовый анализ

Рентгенофазовый анализ (РФА) синтезированных порошков и керамики осуществляли на дифрактометре D8 Advance фирмы «Bruker» (CuK_α -излучение, $2\theta = 15\text{--}60^\circ$, на воздухе). Расшифровку дифрактограмм проводили с использованием международной базы данных ICDD-2006, результаты анализа обрабатывали с помощью программы «WINFIT 1.2.1.» на основе Фурье-преобразование профиля рефлекса [188].

Пределы допускаемой абсолютной погрешности измерений параметров элементарной ячейки: $a = \pm 0.0001$ нм, $c = \pm 0.001$ нм.

Степень тетрагональности определяли по соотношению параметров элементарной ячейки c/a .

Размер областей когерентного рассеяния (ОКР) определяли по уравнению Селякова-Шеррера [189]:

$$d_{\text{ОКР}} = \frac{0.9 \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta}, \quad (2.2)$$

где λ – длина волны CuK_{α} ,

β – ширина дифракционного рефлекса на его полувысоте.

Определение ОКР методом рентгеновской дифракции основано на изменении формы профиля дифракционного отражения при изменении размера зерна. В общем случае размер отдельного зерна может не совпадать с размером ОКР, полученных методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) [85].

2.3.6 Тепловая десорбция азота

Текстурные характеристики образцов полученных аэрогелей, ксерогелей и порошков определяли методом тепловой десорбции азота с помощью анализатора сорбции газов Quantachrome Nova 4200e.

Расчет площади удельной поверхности $S_{\text{уд}}$ проводили методом Брюнауэра–Эммета–Теллера (БЭТ) по 10 точкам (относительная погрешность составляла 4 %).

Удельный объем пор рассчитывали по предельному заполнению $P/P_0 = 0,99$ (относительная погрешность составляла 6 %).

Распределения пор по размерам определяли, основываясь на полученных изотермах десорбции азота по методу Баррета–Джойнера–Халенда (БДХ).

Расчеты проводили при помощи программного обеспечения NOVA Win-2.1.

Тип поровой структуры и форму пор в образцах определяли по виду изотерм по классификации, предложенной С. Брунауэром, Л. Демингом, У. Демингом и Э. Теллером (БДДТ), и формам петель капиллярно-конденсационного гистерезиса согласно IUPAC [190].

Расчет среднего размера частиц произведен по формуле Гурвича [191]:

$$d = 4 \cdot \frac{V_s}{S_{уд}}, \quad (2.3)$$

где V_s – сорбционный объем, м³/г;

$S_{уд}$ – удельной площади поверхности, м²/г.

2.3.7 Линейная термическая усадка

Линейную усадку спеченной керамики определяли в соответствии с ГОСТ [192] по формуле (2.4):

$$Y_{\text{лин}} = \frac{L_0 - L_1}{L_0} \cdot 100, \quad (2.4)$$

где $Y_{\text{лин}}$ – величина линейной воздушной усадки, %;

L_0 – начальное расстояние между нанесенными на отформованном образце метками, мм;

L_1 – расстояние между нанесенными метками на спеченных образцах, мм.

2.3.8 Гидростатическое взвешивание

Открытую (P_o , %), закрытую (P_z , %) и теоретическую (Π , %) пористость спеченной керамики определяли по формулам (2.5)–(2.7) в соответствии с ГОСТ [193]:

$$P_o = \frac{m_3 - m_1}{m_3 - m_2} \cdot 100\%, \quad (2.5)$$

$$P_z = \left(1 - \frac{\rho_{\text{каж}}}{\rho_{\text{т}}} \right) \cdot 100\%, \quad (2.6)$$

$$\Pi = P_0 + P_3, \quad (2.7)$$

где m_1 – масса сухого образца, г;

m_2 – масса образца, погруженного в жидкость, г;

m_3 – масса насыщенного жидкостью образца, г;

$\rho_T = 6.1 \text{ г/см}^3$ – теоретическая плотность керамики на основе $t\text{-ZrO}_2$, г/см^3 ,

$\rho_{\text{каж}}$ – кажущуюся плотность, г/см^3 , определяемая по формуле (2.8):

$$\rho_{\text{каж}} = \frac{m_1}{m_3 - m_2} \cdot \rho_{\text{воды}}, \quad (2.8)$$

где $\rho_{\text{воды}} = 0.997 \text{ г/см}^3$ – плотность насыщающей жидкости при температуре испытаний.

Значения масс m_1 , m_2 и m_3 определяли методом гидростатического взвешивания на лабораторных аналитических весах ВЛР-200г. Для более полного насыщения водой образцы подвергали вакуумированию в течение 60 минут (остаточное давление составляло 133 Па).

2.3.9 Ртутная порометрия

Распределение пор по размерам в спеченной керамике определяли методом ртутной порометрии с помощью порометра Porotech 3.1.

Пределы допускаемой относительной погрешности измерений удельного объема пор $\pm 4.0 \%$.

2.3.10 Резонансный метод акустического контроля частоты собственных колебаний

Для оценки прочности керамики резонансным методом акустического контроля частоты собственных колебаний определяли модуль упругости (модуль

Юнга). Данный метод основан на предположении о корреляции между скоростью звука в материале, его модулем упругости и прочностью.

Измерения скорости звука проводили на приборе «Звук – 130». Модуль упругости рассчитывали по формуле (2.9) [194]:

$$E = C_1 \cdot \rho \quad (2.9)$$

где C_1 – скорость звука, м/с,

E – модуль упругости (модуль Юнга), МПа,

ρ – плотность керамического образца, г/см³.

2.3.11 Оценка биоинертности керамики

Для оценки устойчивости керамики в живом организме и прогнозирования ресурс эксплуатации конструкций при контакте с биологическими жидкостями была проведена оценка ее биоинертность

Керамические образцы термостатировали при 37 °С в течение 7 суток в 0.9 %-ом водном растворе хлорида натрия NaCl (физиологический раствор) и SBF-растворе (synthetic body fluid, pH = 7.2), имитирующем по составу плазму крови (таблица 10) [195].

Таблица 10 – Сравнение ионных концентраций в составе плазмы крови человека и в SBF–растворе, имитирующем по составу плазму крови [195, 196]

Ион	Na ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Cl ⁻	HCO ₃ ⁻	HPO ₄ ²⁻	SO ₄ ²⁻
Плазма крови, (моль/л)	142.00	3.60- 5.50	1.00– 1.50	2.10– 2.60	95.00– 107.00	27.00	1.00	0.65– 1.45
SBF-раствор, (моль/л)	142.00	5.00	1.00	2.50	126.00	10.00	1.00	1.00

Физиологический раствор получали растворением навески хлорида натрия NaCl марки «ч» в дистиллированной воде.

Раствор-имитатор готовили последовательным растворением навесок следующих солей в строгой последовательности [196]: NaCl (марки «ч»), NaHCO₃ («чда»), KCl («хч»), K₂HPO₄·3H₂O («чда»), MgCl₂·6H₂O («чда»), HCl («осч»), CaCl₂ («ч»), Na₂SO₄ («хч»), (CH₂OH)₃CNH₂.

SBF-раствор обновляли один раз в сутки, поскольку его прогрев при 37 °C вызывает пересыщение и приводит к выпадению в осадок следующих солей: CaCO₃, CaHPO₄, MgCO₃, MgHPO₄.

2.3.12 Гониометрия

Для прогнозирования поведения клеток на поверхности керамики было проведено исследования характера смачиваемости поверхности материала SBF-раствором и физиологическим раствором (см. п. 2.3.11), а также дистиллированной воды [195].

Измерение угла смачивания образцов данными жидкостями проводили с помощью гониометра ЛК-1 (программное обеспечение DropShape V2.1, объектив Levanhuk C130) с заданным временным интервалом растекания капли. Работу адгезии рассчитывали по уравнению Дюпре [197]:

$$W_a = \sigma_{ж-г} \cdot (1 + \cos \theta), \quad (2.10)$$

где W_a – работа адгезии, мДж/м²;

θ – краевой угол смачивания, град;

$\sigma_{ж-г}$ – поверхностное натяжение:

$\sigma_{ж-г}(\text{H}_2\text{O}) = 72.8 \text{ мДж/м}^2$;

$\sigma_{ж-г}(\text{NaCl}) = 80.4 \text{ мДж/м}^2$;

$\sigma_{ж-г}(\text{SBF-раствор}) = 46.0 \text{ мДж/м}^2$.

2.3.13 Анализ цитотоксичности материалов методом культивирования клеток *in vitro*

Для оценки общей цитотоксичности полученных образцов керамики использовали метод культивирования клеток животных и человека *in vitro* [198–200]. Анализ данных, полученных в таких исследованиях, показал, что предпочтительней использовать культуры клеток животных и человека [201–203]. Поэтому, в качестве модельных тест-объектов были выбраны 2 типа клеточных культур: клетки постоянной трансформированной клеточной линии СНО-K1 (клетки яичника китайского хомячка), хранящиеся в Коллекции клеточных культур Института цитологии РАН; дермальные фибробласты человека, выделены из кожи, полученной в результате пластической операции.

Опытные образцы керамики стерилизовали методом автоклавирования (паровая стерилизация) в деионизованной воде в течение 20 мин под давлением в 1 атм и затем экспонировали в течение двух недель в CO₂-инкубаторе при 37 °C (условия культивирования клеток) в ростовой питательной среде F12 + 10% FBS (foetal bovine serum – эмбриональная сыворотка плодов коров, являющаяся обязательным компонентом ростовой питательной среды) для клеток линии СНО-K1 или в среде DMEM + 10% FBS (для дермальных фибробластов) с целью определения в этих условиях экстракции компонентов из образца керамики в питательную среду, способных оказывать цитотоксическое воздействие на клетки.

Клетки трансформированной клеточной линии СНО-K1 культивировали в среде F12 + 10% FBS в лунках 48-луночной платы. Количество среды в каждой лунке составляло 500 мкл, доза посева клеток на лунку – 100 клеток/25 мкл питательной среды, время культивирования клеток – 7 сут.

Клеточная популяция дермальных фибробластов относится к первичным (нормальным) клеточным культурам, сохраняющим функциональные свойства ткани организма. После выделения из ткани фибробласты культивировали в питательной среде DMEM + 10% FBS в течение нескольких пассажей, затем

сохраняли их в атмосфере жидкого азота. В процессе выполнения эксперимента клетки культивировали в 48- и 96-луночных планшетах. При культивировании в 96-луночных планшетах в контрольные лунки (12 шт.) вносили по 50 клеток в 250 мкл питательной среды. В экспериментальные лунки (24 шт.) вносили по 50 клеток в 50 мкл среды, а затем добавляли 200 мкл среды, в которой находился исследуемый керамический материал в течение двух недель.

Морфологию клеток определяли двумя способами: прижизненное наблюдение за клетками в процессе культивирования методом световой микроскопии под инвертированным микроскопом и методом сканирующей электронной микроскопии (микроскоп GSM-35.7) фиксированных клеток.

Для исследования состояния клеток (дермальные фибробласты) в контроле (культивирование в стандартной среде) и эксперименте (культивирование в среде, контактировавшей с тестируемым материалом) была проведена подготовительная работа по приготовлению препаратов. Клетки были посеяны в 4-луночной плате с диаметром лунок 1 см. В 2 лунки внесли по одному образцу тестируемого материала и на их поверхность посеяли по 1000 клеток в 100 мкл питательной среды (опытный вариант). В 2 другие лунки, но без тестируемого материала внесли такое же количество клеток (контроль). Через 2 суток наблюдения за контрольными клетками под инвертированным микроскопом были зафиксированы в растворе глутаральдегида для сканирующей микроскопии. В качестве контроля была выполнена сканирующая микроскопия поверхности материала без клеток.

Количественная оценка воздействия керамического материала на клетки СНО-К1 определялась по их пролиферации двумя способами, а именно: подсчет количества клеток в камере Горяева (рисунок 21) через 7 суток культивирования; по оптической плотности красителя после экстракции его из фиксированных и окрашенных генцианвиолетом дермальных фибробластов, культивируемых в течение 7 суток (колориметрический метод).

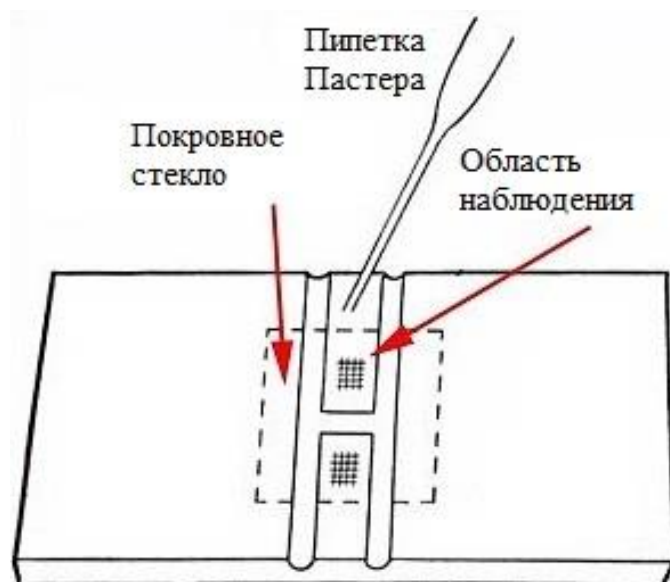


Рисунок 21 – Схема камеры Горяева

Подсчет клеток в камере Горяева проводили после культивирования клеток СНО-K1 в течение 7 суток. По истечении срока культивирования клетки открепляли от поверхности каждой лунки смесью растворов «трипсин-версен» (в соотношении 1:1) и в образовавшихся суспензиях клеток производили по соответствующей методике подсчет их количества.

Погрешность определения $\pm 7\%$. Для определения конкретного количества клеток предварительно строилась калибровочная кривая.

Для этого дермальные фибробласты, культивировали без воздействия керамики (контрольный вариант) по следующей схеме: в первую и вторую лунки 96-луночной платы вносили по 100 мкл среды с 15 000 клеток. В последующие лунки (с 3-ей по 12-ю лунки) вносили только по 50 мкл среды без клеток. Далее осуществляли разведение концентрации клеток из 2-й лунки путем последовательного переноса их в объеме 50 мкл в третью лунку, затем из третьей в четвертую и т.д.

После адгезии клеток (через 1 час после посева) удаляли среду, а все прикрепившиеся клетки аккуратно промывали сбалансированным солевым раствором PBS, затем фиксировали 70%-ным этиловым спиртом (в объеме 100 мкл) в течение 15 мин, после чего окрашивали 0,1%-ным раствором генцианвиолета (также в объеме 100 мкл) в течение 15–20 мин. После чего

удаляли излишки непоглощенного клетками раствора красителя и промывали лунки проточной водой. Платы оставляли до полного высыхания лунок. На следующий день добавляли в каждую лунку по 100 мкл 10%-ного раствора уксусной кислоты, в результате чего в течение 15–20 мин происходил лизис клеток, и из них экстрагировались окрашенные белки. Количество клеток, адгезированных на поверхности лунок, опосредованно оценивали по оптической плотности красителя (генцианвиолета), связанного с клеточными белками, используя иммунохимический анализатор «Флюорофот» (ООО «СКБ «Научаналитприбор»). Измерения проводили при длине волны 570 нм. На основании полученных данных была построена калибровочная кривая, по которой с учетом количества клеток и соответствующей этому варианту величины оптической плотности растворов в контрольных лунках судили о количестве клеток во всех остальных лунках с последовательным их разведением.

Клетки в экспериментальных вариантах после культивирования в течение 7 сут в среде, контактировавшей с тестируемым материалом, таким же образом фиксировали, окрашивали, экстрагировали окрашенные белки с последующим определением оптической плотности на приборе и в соответствии с калибровочной кривой определяли их количество.

2.3.14 Оценка реакции биологических тканей животных на имплантированную биокерамику на основе диоксида циркония *in vivo*

Для изучения биосовместимости мягких тканей животных и керамических материалов экспериментальную часть проводили на мелких лабораторных животных – крысах (12 самцов крыс, линия Wistar, вес 250–300 грамм, без признаков острого или хронического заболевания).

Для проведения эксперимента были получены плотные и пористые керамические образцы в виде пластин размерами $11.0 \times 0.5 \times 0.15$ мм аналогично п.п. 2.2.1 и 2.2.2 соответственно.

Пластины стерилизовали термическим методом и помещали между волокон *musculus adductor magnus* правой тазовой конечности и подкожно в *reg. interscapularis sinistra* посредством оперативного вмешательства под наркозом. После наложения наружного шва крысы содержались группами. Животные получали свободный доступ к воде и стандартную диету, которая включала комбикорм ПК 120-1.

В качестве контрольных сроков наблюдения были выбраны 30 (3 животных), 90 и 195 дней (по 3 животных соответственно), 550 дней (3 животное).

По истечении сроков наблюдения материал с окружающей его тканью забирали для гистологического исследования.

С целью прижизненной оценки развития сосудов и уровня кровообращения в месте нахождения пористых пластин животным (550 дней наблюдения) после пальпации выполняли доплерографию с использованием ультразвукового микроциркуляторного доплерографа «МинимаксДопплер-К». Изменения кровотока в зоне нахождения пластин мониторировали с помощью доплерографических датчиков 25 МГц.

При проведении хирургических операций и доплерографических исследований использовали наркоз *Sol. Zoletil 50* – 0,1 мл на 0,1 кг массы животного и *Sol. Rometerum 20 mg/ml* – 0,0125 мл на 0,1 кг массы животного, который вводили внутривенно.

При выполнении экспериментальных исследований руководствовались требованиями ГОСТ [204, 205].

ГЛАВА 3. Физико-химическое исследование аэрогелей, ксерогелей, порошков и керамики на основе диоксида циркония

3.1 Сравнение свойств аэрогелей и ксерогелей в системе $\text{ZrO}_2\text{--Y}_2\text{O}_3\text{--CeO}_2$

3.1.1 Морфологические особенности микроstructures аэрогелей и ксерогелей

Согласно результатам низкотемпературной адсорбции азота капиллярно-конденсационный гистерезис, характерный для ксерогеля на основе системы $\text{ZrO}_2\text{--Y}_2\text{O}_3\text{--CeO}_2$, полученного методом совместного осаждения с последующей низкотемпературной обработкой осадка, выражен не отчетливо, тип сорбционной кривой свидетельствует о микропористой структуре и относится к I типу по классификации БДДТ – рисунок 22 [172].

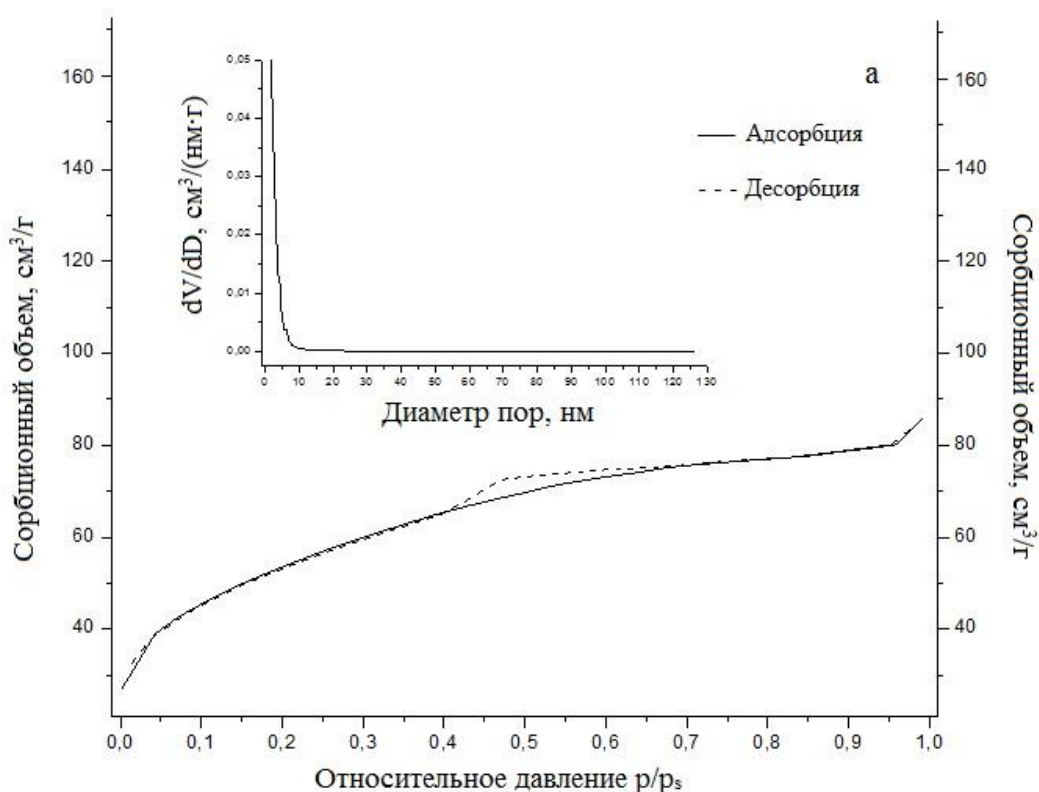


Рисунок 22 – Изотермы адсорбции-десорбции и кривая распределения пор по размерам ксерогеля в системе $\text{ZrO}_2 - \text{Y}_2\text{O}_3 - \text{CeO}_2$ полученного методом совместного осаждения с последующей низкотемпературной обработкой осадка

Аэрогели, синтезированный золь-гель методом, имеют мезопористую структуру. В качестве примера на рисунке 23 представлена изотерма адсорбции-десорбции азота образца аэрогеля состава $(\text{ZrO}_2)_{0.92}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.03}(\text{CeO}_2)_{0.05}$, синтезированного золь-гель методом и высушенного в атмосфере метил-*трет*-бутилового эфира (МТБЭ).

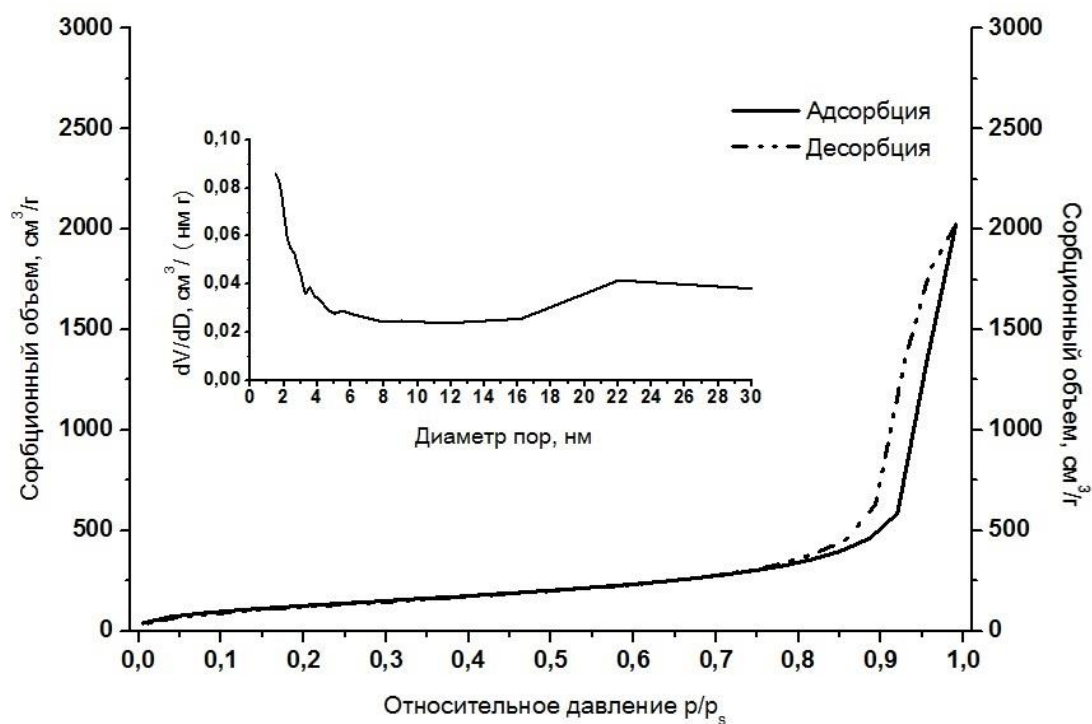


Рисунок 23 – Изотермы адсорбции-десорбции и дифференциальные кривые распределения пор по размерам аэрогеля состава $(\text{ZrO}_2)_{0.92}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.03}(\text{CeO}_2)_{0.05}$, синтезированного золь-гель методом и высушенного в МТБЭ.

Тип изотермы относится к III типу классификации БДДТ. Вид капиллярно-конденсационного гистерезиса говорит о наличии пор щелевидной формы.

Характеристики пористой структуры ксерогеля и аэрогелей состава $(\text{ZrO}_2)_{0.92}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.03}(\text{CeO}_2)_{0.05}$ приведены в таблице 11.

Наибольшими значениями площади удельной поверхности ($878 \text{ м}^2/\text{г}$) и общего объема пор ($4 \text{ см}^3/\text{г}$) обладает образец аэрогеля, высушенного в изопропиловом спирте, это обусловлено характеристиками растворителя. Кроме того, полученные значения существенно выше литературных данных ($210 - 520 \text{ м}^2/\text{г}$ [206]). Стоит отметить, что в процессе термообработки аэрогелей значения их удельной поверхности существенно снижается.

Таблица 11 – Характеристики пористой структуры ксерогелей и аэрогелей состава $(\text{ZrO}_2)_{0.92}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.03}(\text{CeO}_2)_{0.05}$

Метод синтеза	Условия синтеза	Фазовый состав	Площадь удельной поверхности $S_{\text{уд}}, \text{м}^2/\text{г}$	Сорбционный объем $V_s, \text{м}^3/\text{г}$	Общий объем пор, $\text{см}^3/\text{г}$	Средний размер пор, нм	Средний размер частиц, рассчитанный по формуле Гурвича d , нм
Соосаждение	Низкотемпературная обработка с последующей сушкой при 100°C	Аморфн	120.4	85.7	0.12	1.33	2.9
Золь-гель	Сушка в ИПС	Аморфн	878.5	2524.6	4.06	1.07	9.7
	Сушка в МТБЭ	Аморфн	815.5	2022.4	3.27	1.08	9.9
	Сушка в CO_2	Аморфн	436.1	1058.0	1.67	17.17	11.6

Такие различия связаны с тем, что при сверхкритической сушке структурный каркас аэрогелей остается неизменным, а удаляется лишь растворитель. Ксерогель же в процессе фильтрации и сушки сжимается и уплотняется, что сказывается на его характеристиках, особенно на величине площади удельной поверхности.

Данные различия в микроструктуре подтверждаются результатами электронной микроскопии.

По результатам СЭМ установлено, что ксерогель, полученный методом совместного осаждения с последующей низкотемпературной обработкой, состоит из мелких частиц округлой формы ($d_{\text{ср}} = 2\text{--}10\text{ нм}$). Кроме того, зафиксировано наличие крупных мягких агломератов размером $40\text{--}100\text{ нм}$ – рисунок 24.

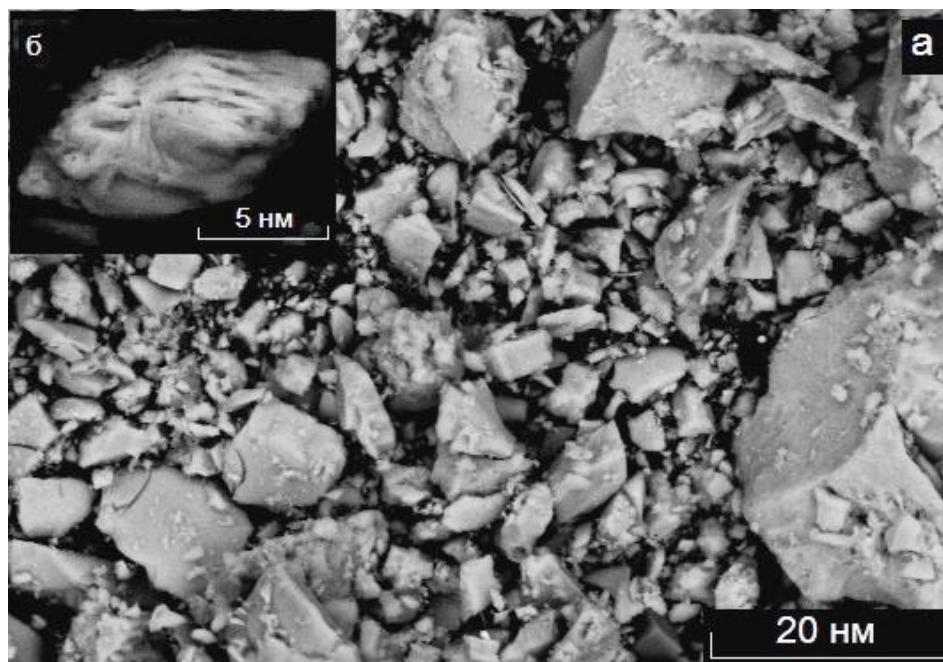


Рисунок 24 – Микроструктура (СЭМ) ксерогеля состава $(\text{ZrO}_2)_{0.92}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.03}(\text{CeO}_2)_{0.05}$, полученного методом совместного осаждения гидроксидов с последующей низкотемпературной обработкой. Увеличение $\times 400$

Аэрогели, полученные с использованием различных растворителей, имеют пористую микроструктуру – рисунки 25.

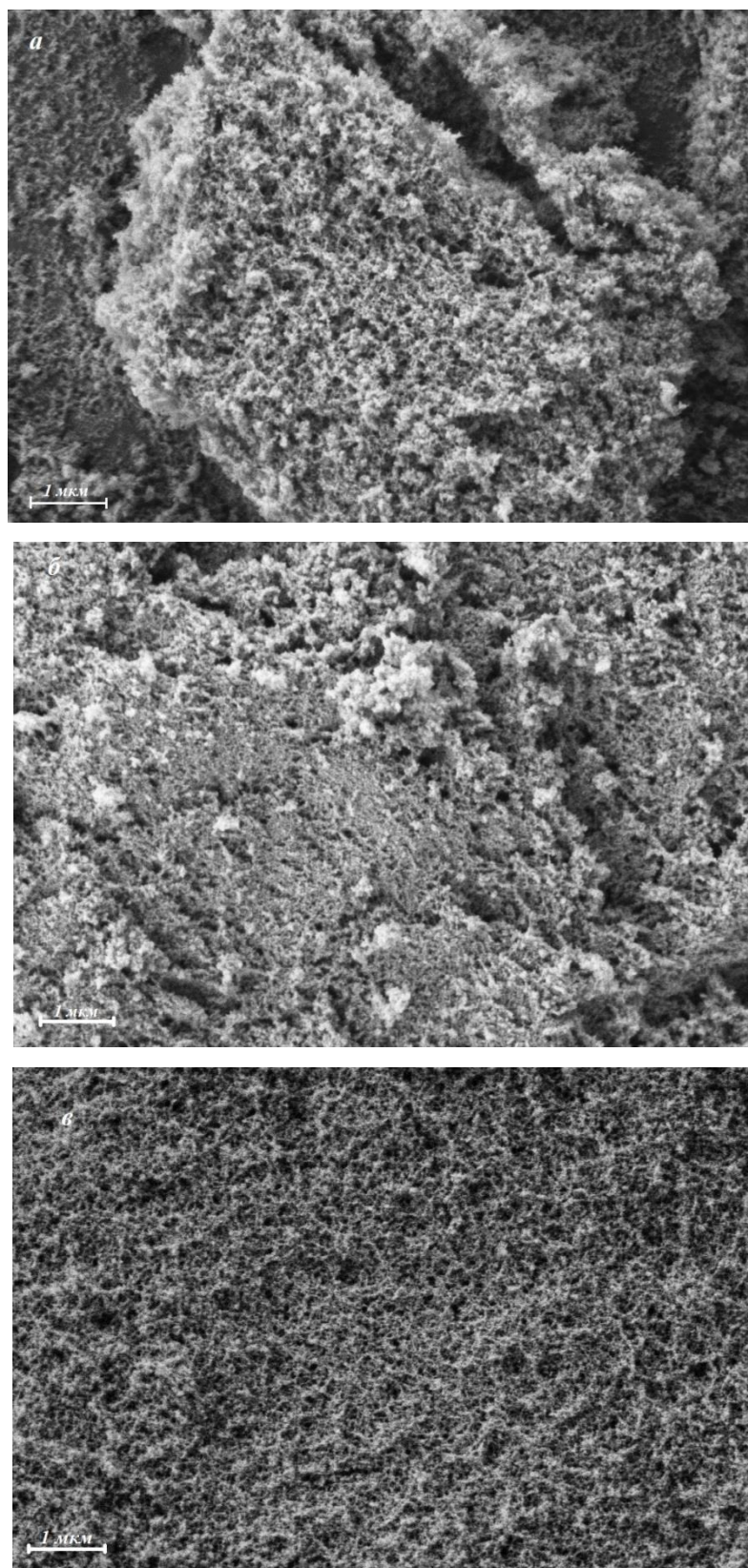


Рисунок 25 – Микроструктура (СЭМ) аэрогелей состава $(\text{ZrO}_2)_{0.92}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.03}(\text{CeO}_2)_{0.05}$, полученного по золь-гель технологии, высушенного в изопропиловом спирте (ИПС) (а), метил-*трет*-бутиловом эфире (МТБЭ) (б), углекислом газе CO_2 (в). Увеличение $\times 30$.

3.1.2 Исследование процессов термоллиза, фазообразования и состава ксерогелей и аэрогелей

С помощью дифференциально-термического анализа (ДТА) был изучен термоллиз синтезированных образцов ксерогеля и аэрогелей на основе диоксида циркония.

Для ксерогеля, полученного методом совместного осаждения с последующей низкотемпературной обработкой осадка, в области 110–150 °С наблюдается эндоэффект, соответствующий основной стадии дегидратации и удалением адсорбированной воды в виде молекул H_2O и структурной – в виде OH^- групп – рисунок 26.

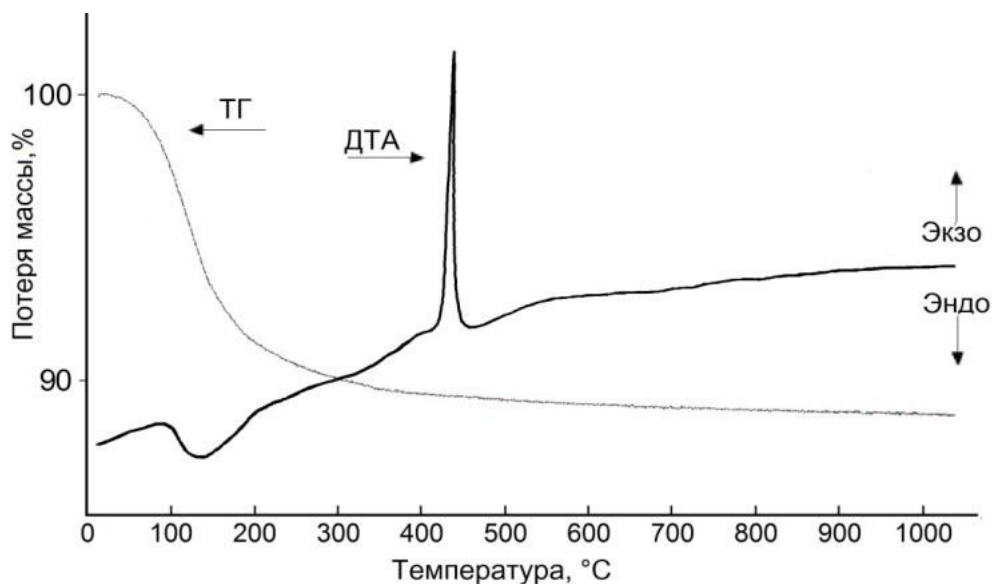


Рисунок 26 – Результаты дифференциально-термического анализа ксерогеля на основе системы $\text{ZrO}_2\text{--Y}_2\text{O}_3\text{--CeO}_2$, полученного методом совместного осаждения гидроксидов с последующей низкотемпературной обработкой.

Потеря массы при этом составляет ~ 5%, что связано с вымораживанием кристаллизационной и адсорбированной воды в процессе низкотемпературной обработкой осадка после фильтрации и интенсификации процесса его дегидратации в процессе сушки [174, 175]. Узкий экзоэффект в области 435 °С указывает на «взрывной» характер кристаллизации ZrO_2 [26].

На кривых ДТА аэрогелей эндоэффект отсутствует – рисунок 27.

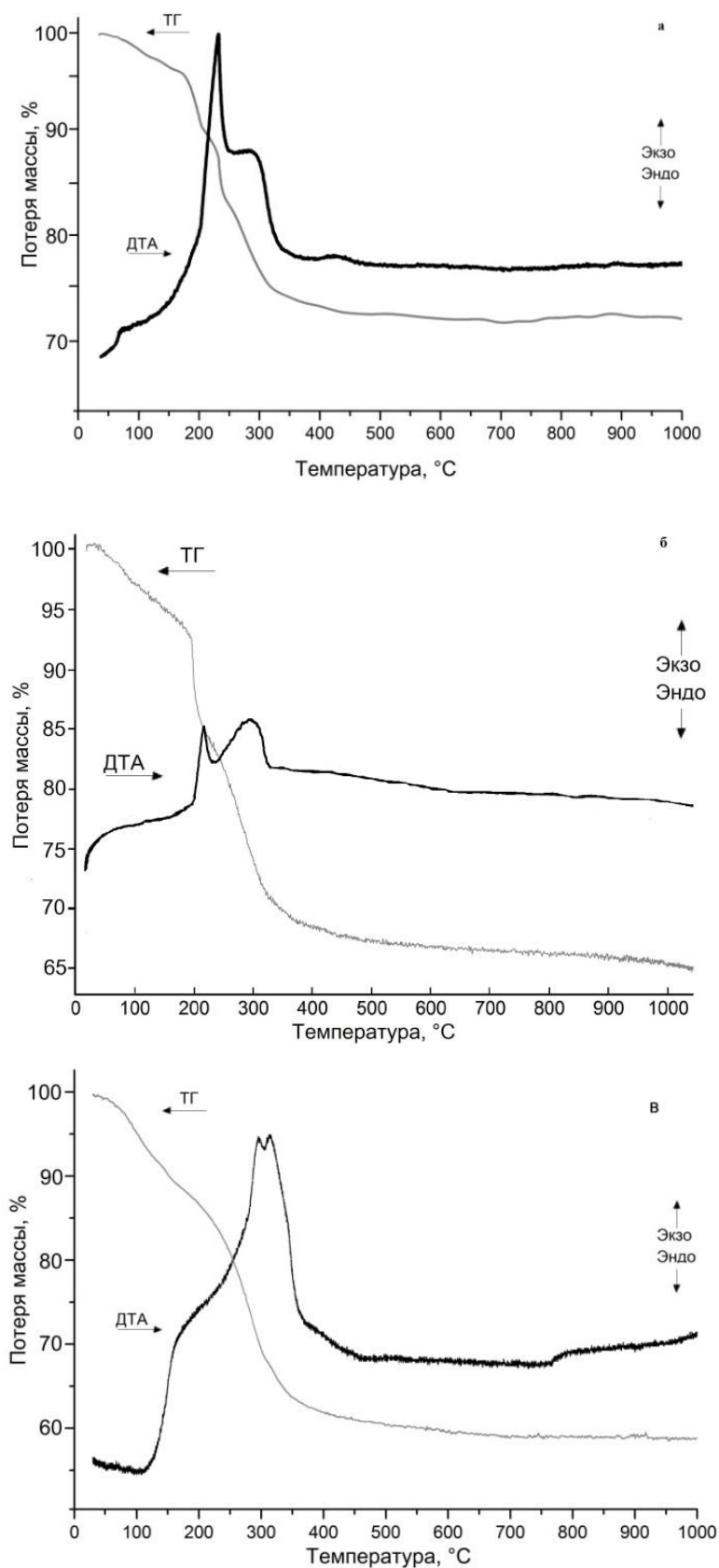


Рисунок 27 – Результаты дифференциально-термического анализа аэрогелей, полученных золь-гель методом с использованием ИПС (а), МТБЭ (б), CO_2 (в).

Однако присутствует наложение пиков экзотермических эффектов в областях температур 210–290 и 280–350 °С, которые свидетельствуют о протекании процессов выгорания остаточных СН-групп и начале кристаллизации ZrO_2 . Потеря массы при этом составляет 30–40 %.

Таким образом, температура начала кристаллизации ZrO_2 в образцах аэрогелей ниже более чем на 100 °С по сравнению с температурой, характерной для соосажденного ксерогеля, что обусловлено высокой активностью и меньшими размерами частиц аэрогелей [115, 169, 172].

Полученные результаты хорошо согласуются с результатами ИК-спектроскопии – рисунок 28.

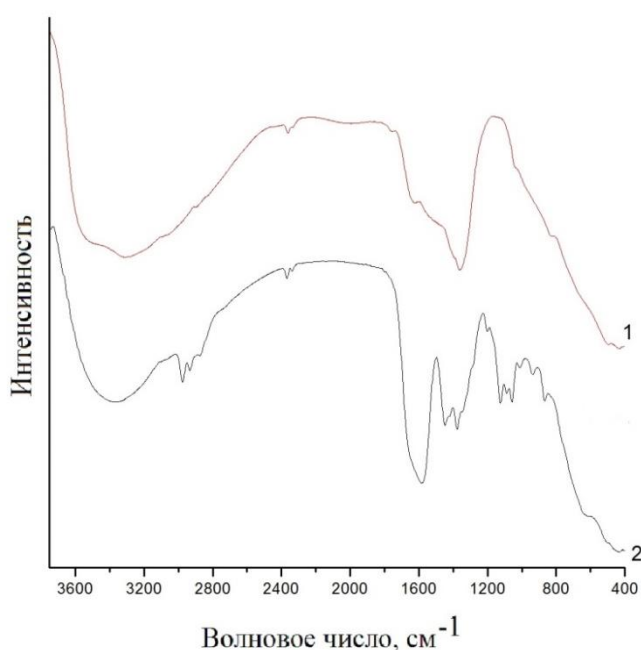


Рисунок 28 – ИК-спектры пропускания ксерогеля состава $(\text{ZrO}_2)_{0.92}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.03}(\text{CeO}_2)_{0.05}$, полученного методом совместного осаждения (1) и аэрогеля, полученного по золь-гель методом, высушенного в (МТБЭ) (2).

На ИК-спектрах всех исследуемых образцов присутствует широкая размытая полоса поглощения в области 400–800 cm^{-1} , характерная для кислородных мостиков $\text{Zr}-\text{O}$, $\text{O}-\text{Zr}-\text{O}$ [207, 208]. На кривой 1 совокупность полос поглощения в области 1380 и 1550 cm^{-1} свидетельствует о наличии гидроксокомплексов циркония [209, 210].

Для кривой 2 наблюдаются полосы в области $1290\text{--}1420\text{ см}^{-1}$, характеризующие деформационные колебания CH- групп. Пики в области $2800\text{--}3000\text{ см}^{-1}$ соответствуют валентным колебаниям $\text{CH}_3\text{-}$ и $\text{CH}_2\text{-}$ групп [208], наличие которых обусловлено применением органического растворителя при синтезе образца аэрогеля. Характерной особенностью кривой 2 является наличие связей Zr-OH-Zr ($800\text{--}900\text{ см}^{-1}$) и кристаллизационной воды ($1600\text{--}1650\text{ см}^{-1}$) [209, 211].

Для всех кривых характерно наличие широкой полосы поглощения в области 3400 см^{-1} , соответствующей валентным колебаниям адсорбированной воды, что обусловлено жидкофазными методами синтеза, применяемыми для получения исследуемых образцов [212].

С помощью метода РФА установлено, что порошок, полученный обжигом соосажденного ксерогеля при $600\text{ }^{\circ}\text{C}$, представляет собой тетрагональный твердый раствор $t\text{'-ZrO}_2$ [213, 214] со средним размером ОКР 8 нм – рисунки 29.

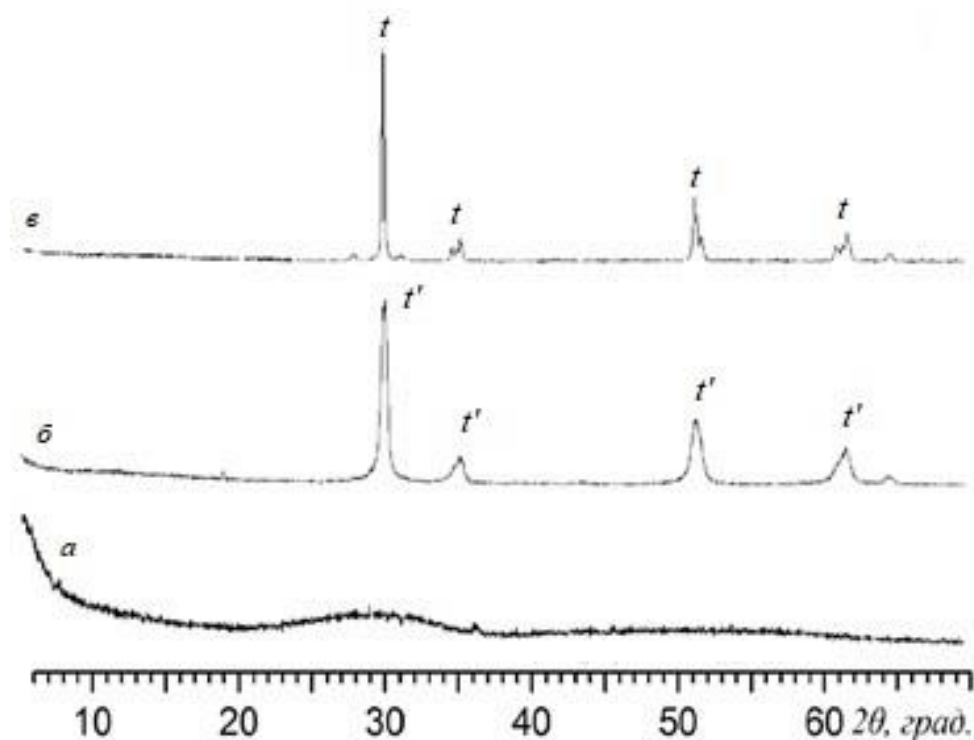


Рисунок 29 – Дифрактограммы ксерогеля, полученного методом совместного осаждения с последующей низкотемпературной обработкой осадка после сушки при $110\text{ }^{\circ}\text{C}$ (а), порошков, полученного обжигом ксерогеля при $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ (б) и $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ (в).

Данная фаза имеет отношение параметров элементарной ячейки $a/c = 1$, характерной для кубического твердого раствора, однако, относится к пространственной группе симметрии $P4_2/nmc$ из-за смещения атомов кислорода в анионной подрешетке [214]. Наблюдаемые уширения пиков слева всех дифракционных линий за исключением угла $2\theta = 30^\circ$ свидетельствуют о малых размерах кристаллитов, а угол $2\theta = 30^\circ$ соответствует дифракционной линии (111) тетрагональной фазы [68, 214]. Повышение температуры до 1000°C приводит к совершенствованию тетрагональной структуры твердого раствора, а средний размер ОКР увеличивается до $40 - 45\text{ нм}$ [26].

На фазовый состав аэрогелей влияет природа растворителя, в котором проводилась сверхкритическая сушка – рисунки 30, 31.

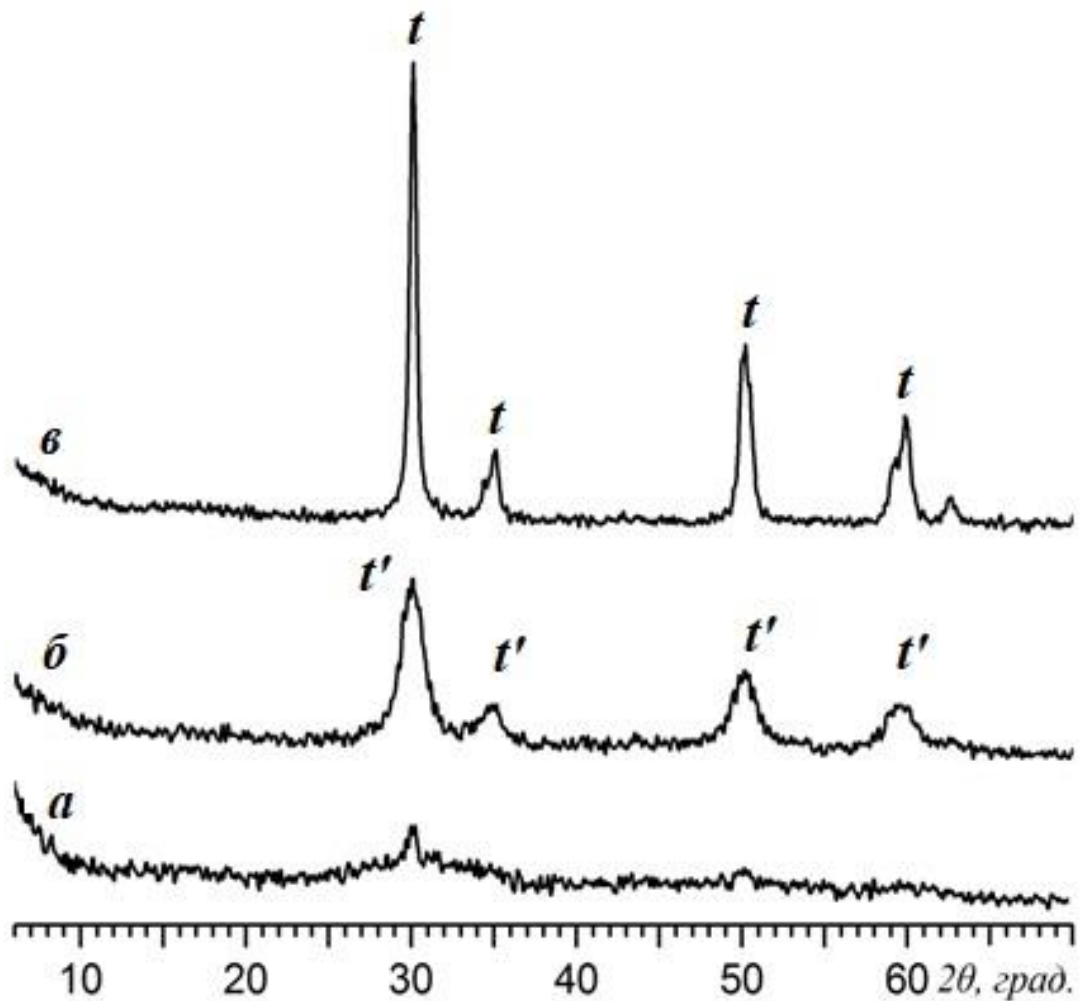


Рисунок 30 – Дифрактограммы образцов аэрогеля, высушенного в ИПС после сушки (а), после обжига при 300°C (б) и 1000°C (в).

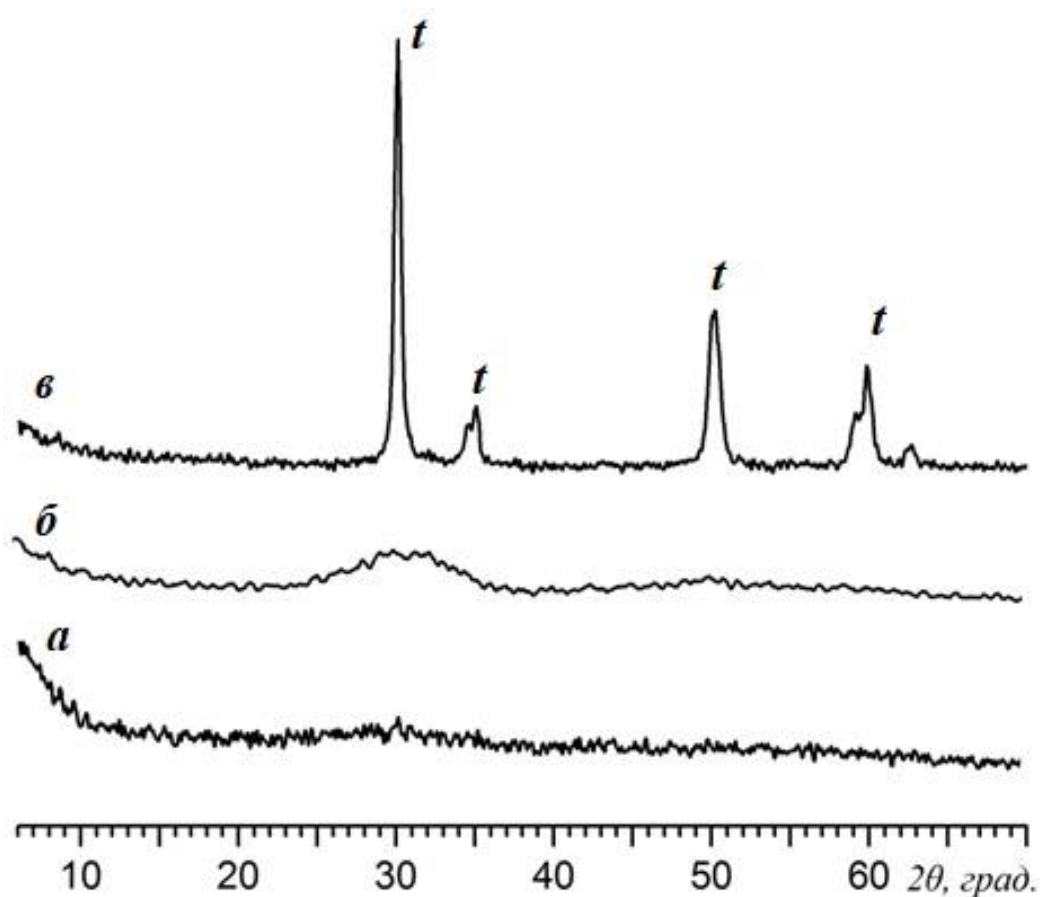


Рисунок 31 – Дифрактограммы образцов аэрогеля, высушенного в CO_2 после сушки (а), после обжига при $300\text{ }^\circ\text{C}$ (б) и $1000\text{ }^\circ\text{C}$ (в).

В процессе термообработки при температуре $300\text{ }^\circ\text{C}$ в аэрогелях, полученных с использованием ИПС и МТБЭ, зафиксировано образование t' - ZrO_2 – таблица 12.

Обжиг при $300\text{ }^\circ\text{C}$ ксерогеля, полученного методом совместного осаждения, как и аэрогеля, полученного с использованием углекислого газа, к кристаллизации t' - ZrO_2 не приводит.

После термообработки аэрогелей при $1000\text{ }^\circ\text{C}$ во всех образцах зафиксировано образование тетрагонального твердого раствора диоксида циркония t - ZrO_2 [26].

Наименьшим размером ОКР характеризуется образец аэрогеля, полученного с использованием ИПС.

Таблица 12 – Результаты рентгенофазового анализа образцов аэрогелей, полученных с использованием различных растворителей (ИПС, МТБЭ, CO_2) при разных температурах $T_{\text{обр}}$

$T_{\text{обр.}},$ °C	Растворитель, используемый для получения аэрогеля					
	ИПС		МТБЭ		CO_2	
	Фаз. состав, параметры элемнт. ячейки	ОКР, нм	Фаз. состав, параметры элемнт. ячейки	ОКР, нм	Фаз. состав, параметры элемнт. ячейки	ОКР, нм
б/о	Аморфная	-	Аморфная	-	Аморфная	-
300	t' - ZrO_2 $a = 5.108 \text{ \AA}$	13	t' - ZrO_2 $a = 5.119 \text{ \AA}$	68	Аморфная	-
1000	t - ZrO_2 $a = 3.623 \text{ \AA}$ $c = 5.191 \text{ \AA}$	25	t - ZrO_2 $a = 3.626 \text{ \AA}$ $c = 5.194 \text{ \AA}$	73	t - ZrO_2 $a = 3.625 \text{ \AA}$ $c = 5.193 \text{ \AA}$	35

3.2 Влияние методов синтеза на физико-химические свойства порошков в системе $\text{ZrO}_2\text{--Y}_2\text{O}_3\text{--CeO}_2$

3.2.1 Морфологические особенности микроструктуры порошков

Порошок состава $(\text{ZrO}_2)_{0.92}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.03}(\text{CeO}_2)_{0.05}$, полученный обжигом ксерогеля при 600°C , обладает мезопористой микроструктурой; тип изотермы относится к V типу по классификации БДДТ. Вид капиллярно-конденсационного гистерезиса свидетельствует о наличии бутылкообразных мезопор (6–8 нм) – рисунок 32 [172].

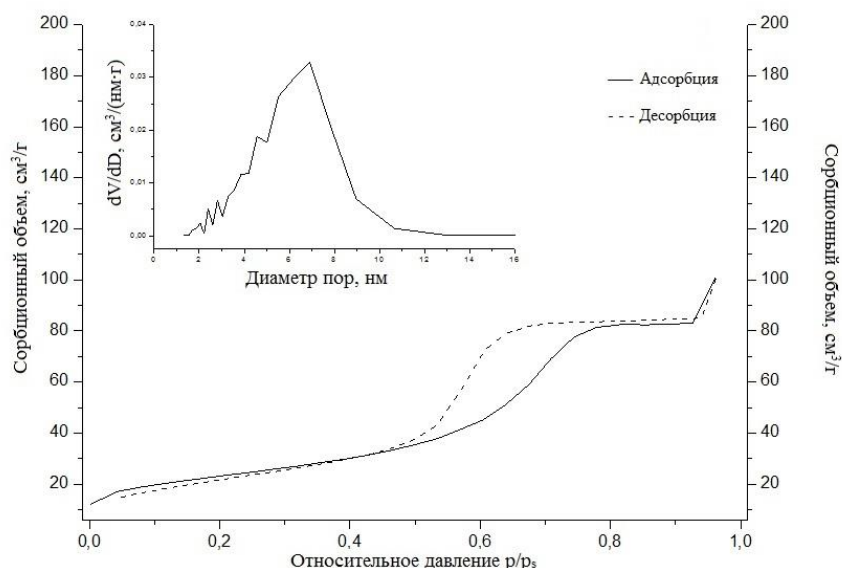


Рисунок 32 – Изотермы адсорбции-десорбции и кривая распределения пор по размерам порошка состава $(\text{ZrO}_2)_{0.92}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.03}(\text{CeO}_2)_{0.05}$, полученного обжигом соосажденного ксерогеля при $600\text{ }^\circ\text{C}$

Тип изотермы порошка состава $(\text{ZrO}_2)_{0.92}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.03}(\text{CeO}_2)_{0.05}$, полученного гидротермальным методом, представленной на рисунке 33, относится к IV типу по классификации БДТ и свидетельствует о мезопористой микроструктуре образца. Вид капиллярно-конденсационного гистерезиса свидетельствует о преобладании пор щелевидной формы (диаметр пор 3–10 нм) [172].

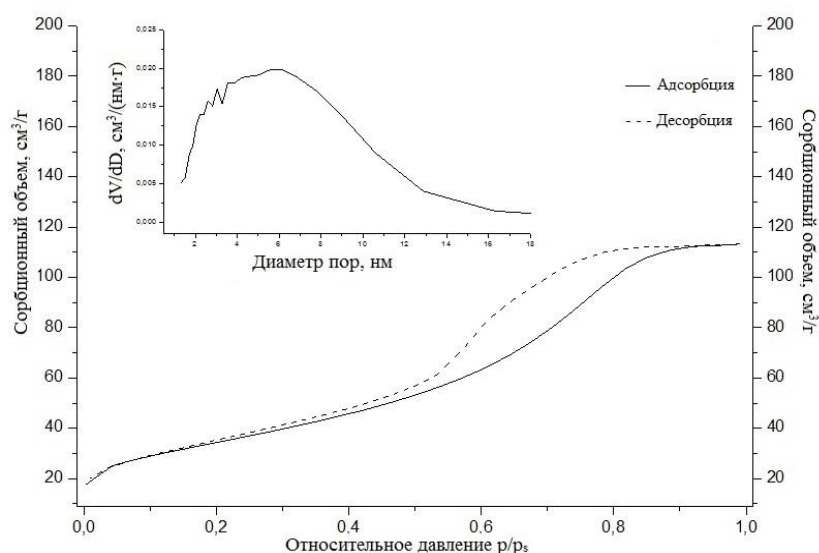
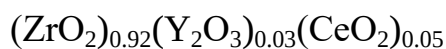


Рисунок 33 – Изотермы адсорбции-десорбции и кривая распределения пор по размерам порошка состава $(\text{ZrO}_2)_{0.92}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.03}(\text{CeO}_2)_{0.05}$, полученного гидротермальным методом

Кроме того, для порошка, полученного гидротермальной обработкой, характерно большее значение площади удельной поверхности – таблица 13.

Таблица 13 – Характеристики ксерогеля и порошков состава



Условия синтеза Характеристика	Совместное осаждение		Гидротермальная обработка при 250 °С (70 МПа, 4 часа)
	Сушка при 110 °С	Обжиг при 600 °С	
Площадь удельной поверхности, $S_{\text{уд.}} \text{ м}^2/\text{г}$	120.4	96.1	155.8
Сорбционный объем, $V_s, \text{ м}^3/\text{г}$	85.7	102.2	114.9
Общий объем пор, $\text{см}^3/\text{г}$	0.12	0.1	0.18
Средний размер частиц, рассчитанный по формуле Гурвича, d нм	2.9	4.3	2.9

По результатам СЭМ установлено, что порошок, полученный обжигом ксерогеля, состоит из мелких закристаллизованных частиц ($d_{\text{ср}} = 5\text{--}8 \text{ нм}$) с низкой степенью агломерации 30–40 нм – рисунок 34 а.

Электронно-микроскопическое исследование порошков, полученных гидротермальным методом, выявило широкое распределение закристаллизованных частиц разной геометрической формы с размерами 4–20 нм – рисунок 34 б.

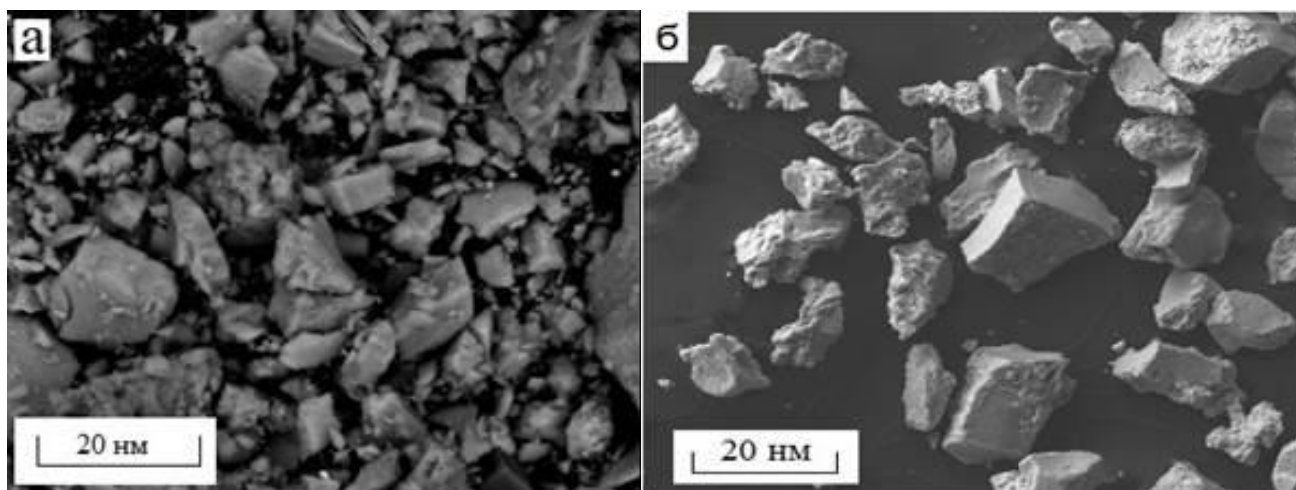


Рисунок 34 – Микроструктура (СЭМ) порошка на основе системы $\text{ZrO}_2\text{--Y}_2\text{O}_3\text{--CeO}_2$, полученного обжигом соосажденного ксерогеля (а), и порошка, полученного гидротермальным методом (б).

3.2.2 Исследование процессов фазообразования, термолиза и состава поверхности частиц порошков, полученных методом соосаждения и гидротермальным методом

Порошки, полученные гидротермальной обработкой осадка, также представляют собой тетрагональный твердый раствор на основе диоксида циркония с соотношением параметров элементарной ячейки $c/a = 1$ (средний размер ОКР 9 нм) [214] – таблица 14.

После термообработки порошков при температуре 1400 °С (температуре спекания керамики) образцы сохраняют однофазную тетрагональную структуру. Однако размер частиц в порошке, полученном гидротермальным методом, существенно выше, чем в порошке, полученном обжигом соосажденных ксерогелей.

В процессе рекристаллизации при спекании спрессованных из данных порошков компактов размер зерен керамики увеличится. Таким образом, с большой долей вероятности, керамика из порошка, полученного гидротермальным методом, будет иметь средний размер зерна выше 100 нм, что отрицательно скажется на ее свойствах.

Таблица 14 – Характеристика фазового состава твердых растворов на основе ZrO_2 при различных условиях синтеза и термообработки

Метод синтеза	Совместное осаждение		Гидротермальный	
Температура обработки и условия синтеза	600 °C (1 час)	1400 °C (2 часа)	Синтез при 250 °C (70 МПа, 4 часа)	1400 °C (2 часа)
Фазовый состав	t' - ZrO_2	t - ZrO_2	t' - ZrO_2	t - ZrO_2
Размер ОКР, нм	7.9	64.8	8.8	83.9
Параметры элементарной ячейки, Å	$a = 5.13441$	$a = 3.60670$ $c = 5.17580$	$a = 5.13900$	$a = 3.62052$ $c = 5.17970$
Отношение параметров элементарной ячейки c/a	1.0	1.4351	1.0	1.4307

На кривой ДТА порошка, полученного гидротермальным методом синтеза (рисунок 35), присутствует пик эндозффекта, соответствующий дегидратации в области 100–200 °C.

Потеря массы, сопутствующая этому процессу, значительно больше, чем в образце ксерогеля, полученного методом совместного осаждения (рисунок 27), и протекает в два этапа. Основной этап наиболее интенсивной дегидратации происходит в интервале температур 110–150 °C, потеря массы составляет 12 %. Дальнейшее изменение массы составляет 7 % и протекает в широком интервале температур – от 150 до 350 °C.

Вымораживание большей части воды в процессе низкотемпературной обработки осадка при –25 °C (24 ч) способствует интенсификации процесса дегидратации на стадии сушки и позволяет снизить потерю массы в ксерогеле до 10 %. Потеря массы при дегидратации осадков, не подверженных низкотемпературной обработке, достигает 35 % [74].

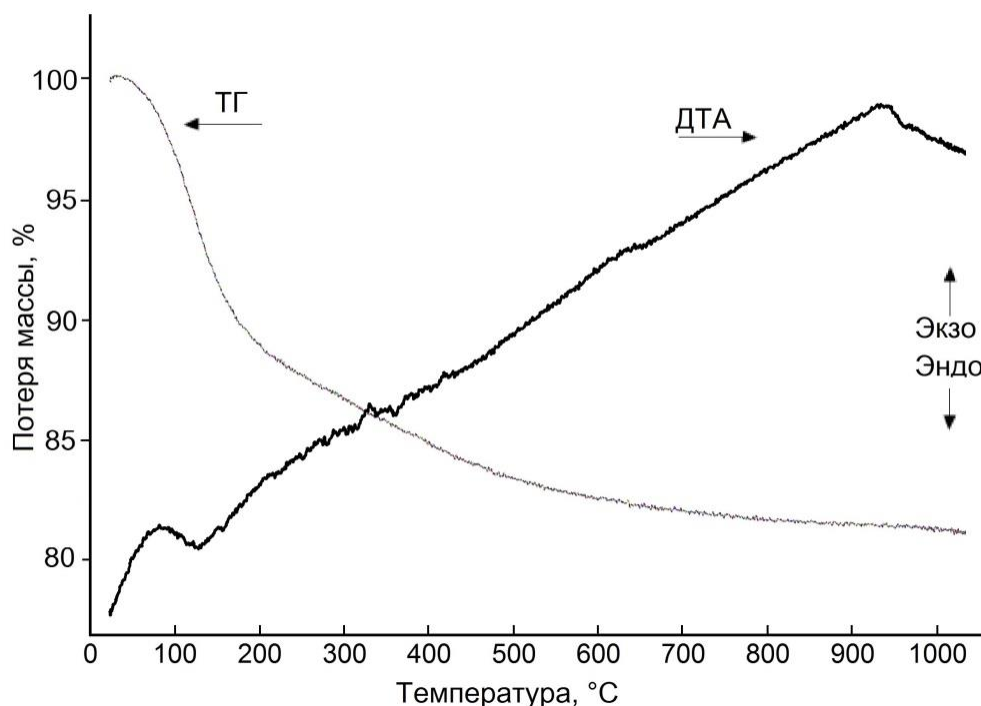


Рисунок 35 – Результаты дифференциально-термического анализа порошка на основе системы $ZrO_2-Y_2O_3-CeO_2$, полученного гидротермальным методом.

Протяженный процесс дегидратации данного порошка может быть связан с особенностями гидротермального метода синтеза. Отделение OH^- -групп требует большего теплового эффекта для разрыва сформировавшихся связей. Данное предположение хорошо согласуется с результатами ИК-спектроскопии, а также адсорбции кислотно-основных индикаторов.

По результатам исследования поверхность частиц порошков методом адсорбции кислотно-основных индикаторов (таблица 15) выявлено, что соотношение между содержанием бренстедовских (БКЦ) и льюисовских (ЛКЦ) кислотных центров на поверхности исследуемых материалов, характеризующее степень ее гидроксирования, сильно зависит от способа их получения.

Порошки, полученные методом совместного осаждения, характеризуются преобладанием ЛКЦ, что соответствует относительно невысокой степени гидроксирования поверхности. Образец порошка, полученный методом гидротермального синтеза, отличается значительным преобладанием БКЦ, что указывает на высокую степень гидроксирования поверхности.

Таблица 15 – Содержание кислотных центров Бренстеда (pK_a 5.0) и Льюиса (pK_a 14.2) на поверхности исследуемых образцов

Константа pK_a	Содержание центров, мкмоль/г	
	Совместное осаждение	Гидротермальный синтез
5.0 (БКЦ)	32.0	50.0
14.2 (ЛКЦ)	95.5	11.0
Соотношение содержания центров $Q_{5.0}/Q_{14.2}$	0.3	4.5

В процессе гидротермального синтеза кристаллизация диоксида циркония происходит с частичным отделением OH^- -групп [74, 121], что согласуется с результатами ИК-спектроскопии (кривая 3, рисунок 36, 1380 – 1550 cm^{-1}). Данные результаты свидетельствуют о том, что порошки, полученные методом совместного осаждения с последующей низкотемпературной обработкой, в меньшей степени подвержены полимеризации.

По результатам исследований порошков, полученных методом совместного осаждения с различным временем вызревания осадка в маточном растворе и с применением или в отсутствие низкотемпературной обработки, выявлено, что свойства поверхности частиц сильно зависят как от наличия или отсутствия замораживания, так и от времени вызревания в маточном растворе [173].

Полученные зависимости отражают процессы частичного гидроксирования (образования поверхностных OH^- -групп, соответствующих БКЦ с $pK_a = 5.0$ – кривые 1 и 2, рисунок 36, 1380 – 1550 cm^{-1}) и дегидроксирования (с выходом на поверхность катионов, соответствующих ЛКЦ с $pK_a = 14.2$) поверхности, имеющие осциллирующий характер с течением времени.

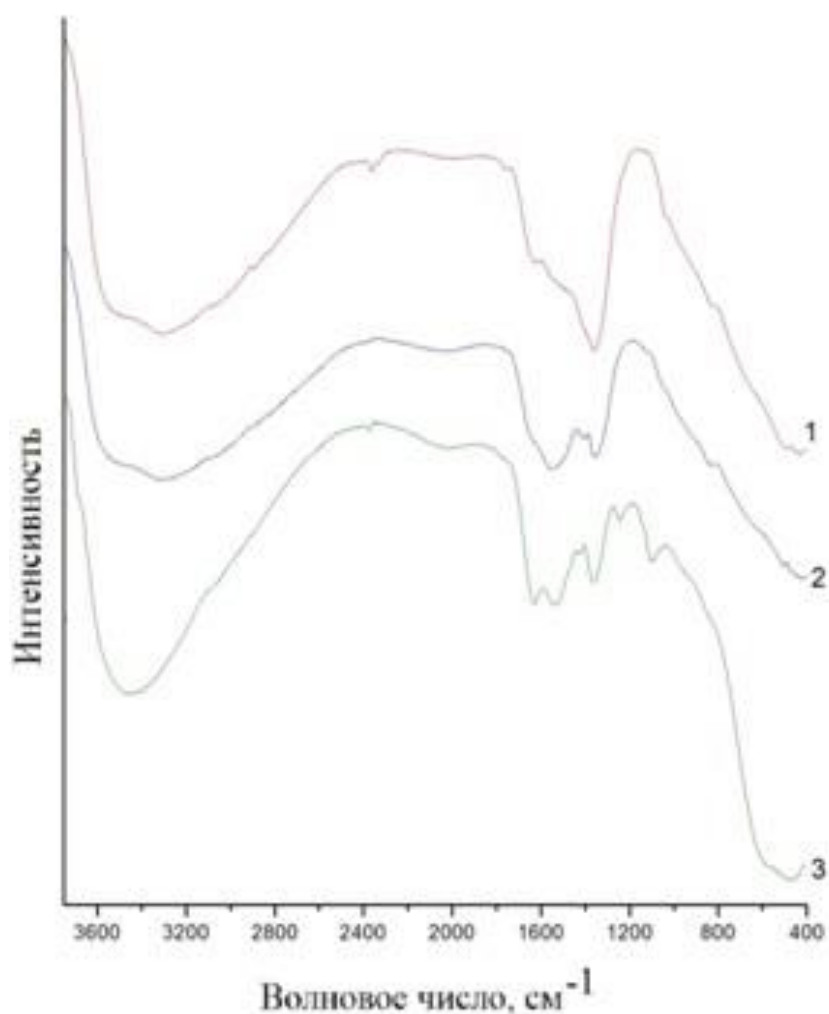


Рисунок 36 – ИК-спектры пропускания ксерогелей на основе системы $\text{ZrO}_2\text{--Y}_2\text{O}_3\text{--CeO}_2$, полученного методом совместного осаждения с применением низкотемпературной обработки (1), без низкотемпературной обработки (2) и порошка, полученного гидротермальным методом (3).

При этом наблюдается близкий характер изменения содержания центров с $pK_a = 5.0$ для образцов, подвергавшихся и не подвергавшихся замораживанию, а также взаимопротивоположный характер изменения соотношения между содержанием исследуемых типов центров.

При вызревании осадка в маточном растворе на поверхности частиц может происходить периодическое смещение равновесия в процессах гидроксирования-дегидроксирования.

Индикаторы с наиболее низкими или отрицательными значениями pK_a селективно адсорбируются на активных центрах основного льюисовского типа,

содержащих неподеленную электронную пару и способных к диссоциативной адсорбции молекул воды с захватом протона [185]. При преобладании на поверхности элемент-кислородных мостиковых групп Zr-O-Zr равновесие в системе смещается в сторону образования избыточного количества гидроксильных групп, приводящего к протеканию процесса в обратном направлении [173].

В процессе полимеризации образуются комплексы типа $[\text{Zr}_4(\text{OH})_8(\text{H}_2\text{O})_{16}]^{8+}$, незначительное количество поверхностных гидроксильных групп в которых, способствует их агрегации [91, 215]. Замораживание осадка приводит к выделению и выходу на поверхность связанной кристаллогидратной воды. В соответствии с рассмотренным выше механизмом для образцов, на поверхности которых на момент замораживания равновесие смещено в сторону некоторого преобладания элемент-кислородных групп, это приводит к гидроксилированию - кривая 2, рисунок 36, $1380 - 1550 \text{ см}^{-1}$, [216]). Аналогично, в случае, если при замораживании равновесие смещено в сторону преобладания OH^- -групп, выделение воды приводит к обратному процессу.

По совокупности полученных результатов для получения керамики и дальнейшего ее изучения был выбран образец порошка, полученного обжигом ксерогелей.

3.3 Исследование керамики в системе $\text{ZrO}_2\text{--Y}_2\text{O}_3\text{--CeO}_2$

3.3.1 Изучение влияния процесса «старения» ксерогелей в маточном растворе на свойства получаемой керамики

Для подтверждения наличия взаимосвязи между функциональным составом поверхности порошков-прекурсоров и свойствами спеченной керамики получены керамические образцы и определены значения открытой пористости и модуля упругости для каждого из них – таблица 16 [173].

Таблица 16 – Характеристики образцов керамики, полученных из порошков, синтезированных методом соосаждения с различными условиями обработки

Условия обработки исходного ксерогеля		Открытая пористость $P_o, \%$	Модуль упругости (Юнга) полученной керамики $E, \text{ГПа}$
Без вызревания	С замораживанием	6	211.7
	Без заморозки	7	121.7
Вызревание 1 час	С заморозкой	8	156.7
	Без замораживания	6	135.0
Вызревание 24 часа	С замораживанием	6	198.3
	Без замораживания	15	169.3

Все образцы обладают открытой пористостью в пределах 6–8 %, за исключение материала, полученного из порошка после вызревания в маточном растворе в течение 24 часов без низкотемпературной обработки. Изменение открытой пористости носит волнообразный характер. Значения же модуля Юнга имеет противоположную зависимость.

Керамические образцы, полученные из осадка, не оставленного вызревать в маточном растворе, но подвергнутого низкотемпературной обработке после фильтрования, обладает максимальным значением модуля Юнга.

Таким образом, для дальнейшего исследования был выбран образец керамики с открытой пористостью 6% и модулем упругости 211.7 ГПа. Данная керамика получена из ксерогелей без выдержки в маточном растворе и порошков, подвергнутых низкотемпературной обработке.

По результатам электронной микроскопии, образец является хорошо закристаллизованным, средний размер кристаллитов фазы $t\text{-ZrO}_2$ составляет 70 нм – рисунок 37.

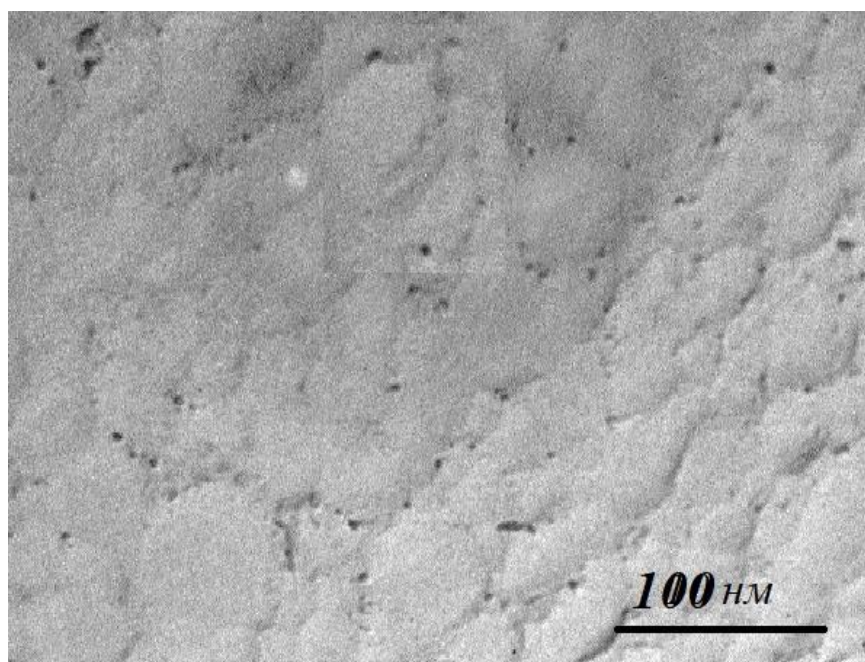


Рисунок 37 – Результаты СЭМ поверхности керамического образца состава $(\text{ZrO}_2)_{0.92}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.03}(\text{CeO}_2)_{0.05}$ (увеличение $\times 400$).

3.3.2 Исследование фазового состава керамики и определение степени тетрагональности

Методом РФА установлено, что спеченные при 1400 °С керамические образцы являются однофазными и сохраняют тетрагональную структуру с высоким значением степени тетрагональности (c/a) [26] – таблица 17.

Высокая степень тетрагональности свидетельствует о большом содержании легкотрансформируемой тетрагональной фазы, которая способствует торможению распространения трещины в процессе эксплуатации керамики [7].

Керамика для челюстно-лицевой хирургии, как принято считать, должна обладать открытой пористостью менее 1 %. Однако в протекании процесса трансформационного упрочнения немаловажную роль играет пористость керамических образцов.

При высокой плотности керамики $t \rightarrow m$ – переход может быть обратимым или способствовать деформации и разрушению материала из-за возможного преобладания напряжения при увеличении объема. В микроструктуре керамики с открытой пористостью 5–7% есть необходимое пространство, частично компенсирующее увеличение объема при $t \rightarrow m$ переходе [217].

Таблица 17 – Характеристики кристаллической структуры порошка и керамического образца состава $(\text{ZrO}_2)_{0,92}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,03}(\text{CeO}_2)_{0,05}$ после термообработки при 1400 °С

Образец	Параметр элементарной ячейки a , Å	Параметр элементарной ячейки c , Å	Отношение параметров c/a	Средний размер ОКР $d_{\text{ср}}$, нм
Порошок после обжига при 1400 °С (таблица 14)	3.6067	5.1758	1.4351	64.8
Спеченная керамика (1400 °С)	3.5908	5.1650	1.4384	66.4

Таким образом, полученная керамика обладает оптимальными значениями пористости (6 %, п. 3.3.1) при высоком значении степени тетрагональности для увеличения эффективности трансформационного упрочнения и минимизации износа конструкции в процессе эксплуатации в качестве имплантатов и протезов.

Кроме того, полученные значения степени тетрагональности значительно выше имеющихся в литературе данных (п. 1.3).

По результатам РФА, в образце керамики, подвергнутого механическому истиранию в агатовой ступке, помимо твердого раствора $t\text{-ZrO}_2$, зафиксировано наличие моноклинной модификации $m\text{-ZrO}_2$ (средний размер ОКР 12–14 нм), что можно объяснить протеканием фазового $t \rightarrow m$ перехода при механическом воздействии на спеченный материал – рисунок 38.

Высокое значение степени тетрагональности будет способствовать сохранению кристаллической структуры керамического образца при агрессивном воздействии жидких сред. Так, при использовании данного материала в качестве зубных имплантатов необходимо учитывать негативное влияние кислотности среды.

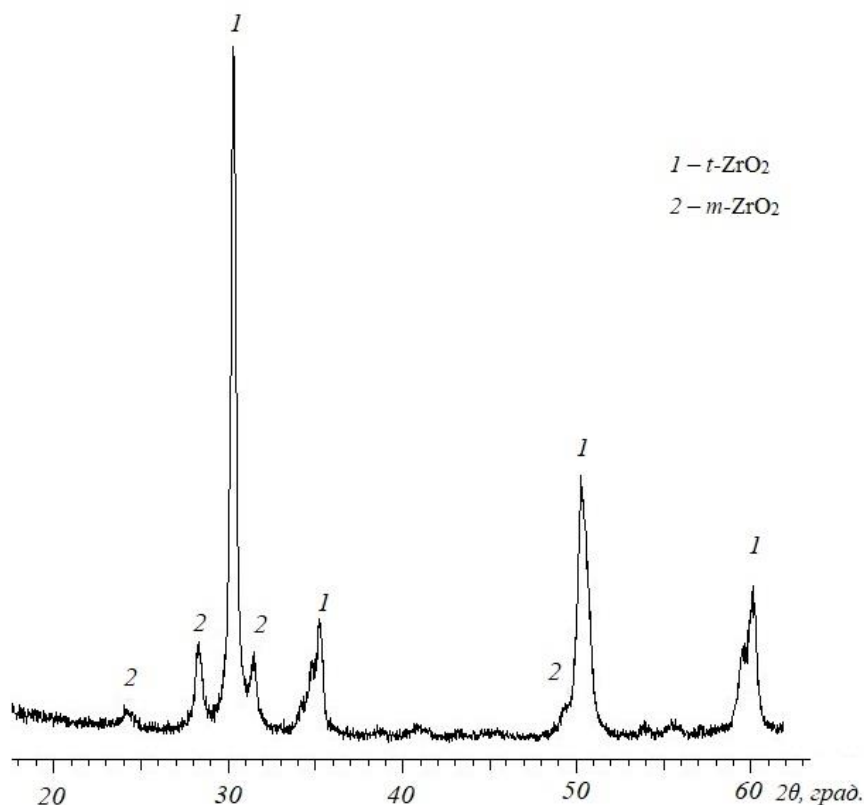


Рисунок 38 – Дифрактограмма образца керамики состава $(\text{ZrO}_2)_{0.92}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.03}(\text{CeO}_2)_{0.05}$ после механического истирания

3.3.3 Изучение влияния обработки керамических образцов в различных жидких средах на их фазовый состав

Так как значения pH многих популярных пищевых продуктов (кисломолочные продукты, газированные напитки, соки) могут достигать 2–3, полученные образцы керамики выдерживали в жидкостях со значениями pH от 2 (0.1М раствор лимонной кислоты) до 9 (0.1М раствор пищевой соды) при температуре 25 °С в течение 350 ч.

По результатам данного исследования установлено, что кристаллическая структура приповерхностного слоя образцов керамики не претерпела никакой трансформации в результате влияния жидкостей различной кислотности – рисунок 39.

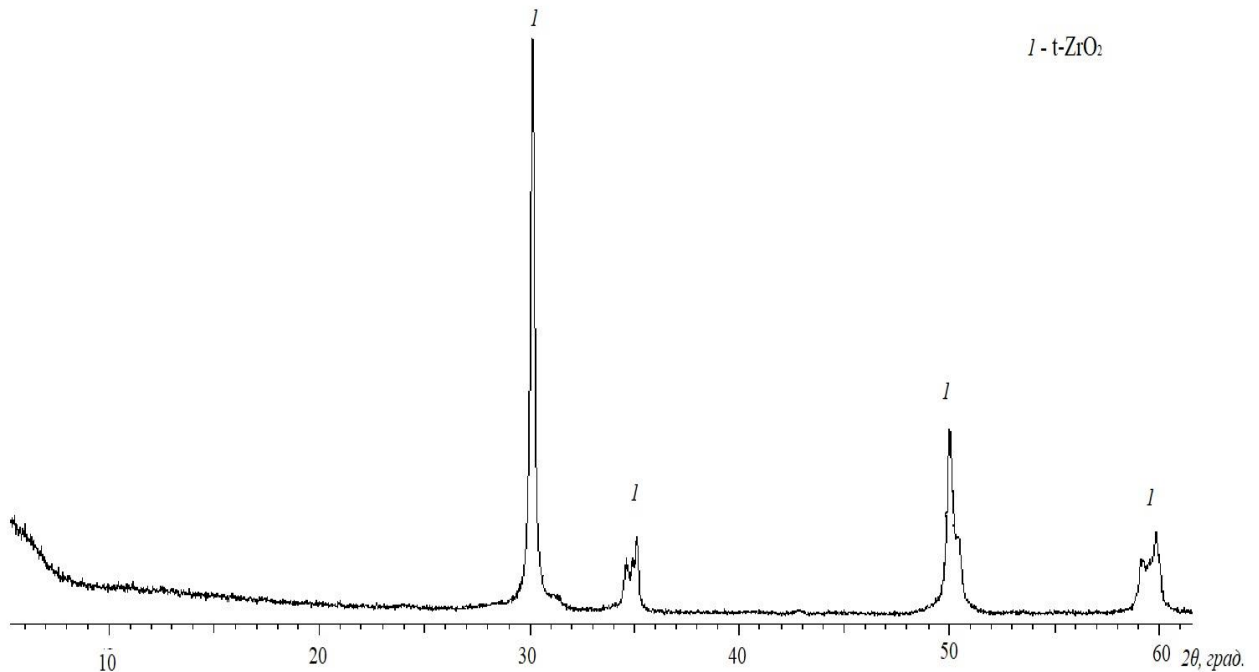


Рисунок 39 – Дифрактограмма образца керамики на основе $t\text{-ZrO}_2$ после обработки при 25°C в кислой среде ($\text{pH}=5$) в течение 350 ч.

Результаты изучения керамических образцов методом РФА после термостатирования в горячей водопроводной воде в течение 24 ч (температура поддерживалась на уровне $70\text{--}80^\circ\text{C}$) также свидетельствуют об отсутствии изменений кристаллической структуры.

Однако при увеличении времени выдержки до 150 часов в приповерхностной области образца зафиксировано, помимо тетрагональной модификации, небольшое количество моноклинной, что свидетельствует о начале протекания процесса трансформационного упрочнения [175].

3.4 Сравнительное исследование ксерогелей и порошков в системах $\text{ZrO}_2\text{--Y}_2\text{O}_3$ и $\text{ZrO}_2\text{--Y}_2\text{O}_3\text{--Al}_2\text{O}_3$

3.4.1 Морфологические особенности микроструктуры ксерогелей и порошков в системах $\text{ZrO}_2\text{--Y}_2\text{O}_3$ и $\text{ZrO}_2\text{--Y}_2\text{O}_3\text{--Al}_2\text{O}_3$

Электронно-микроскопическое исследование порошка состава $(\text{ZrO}_2)_{0,97}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,03}$, полученного обжигом соосажденного ксерогеля при 800 °С, показало, что порошок состоит из мелких частиц неправильной формы со средним размером 30 нм (рисунок 40 а). Размер агломератов лежит в интервале 80–220 нм (рисунок 40 б) [174].

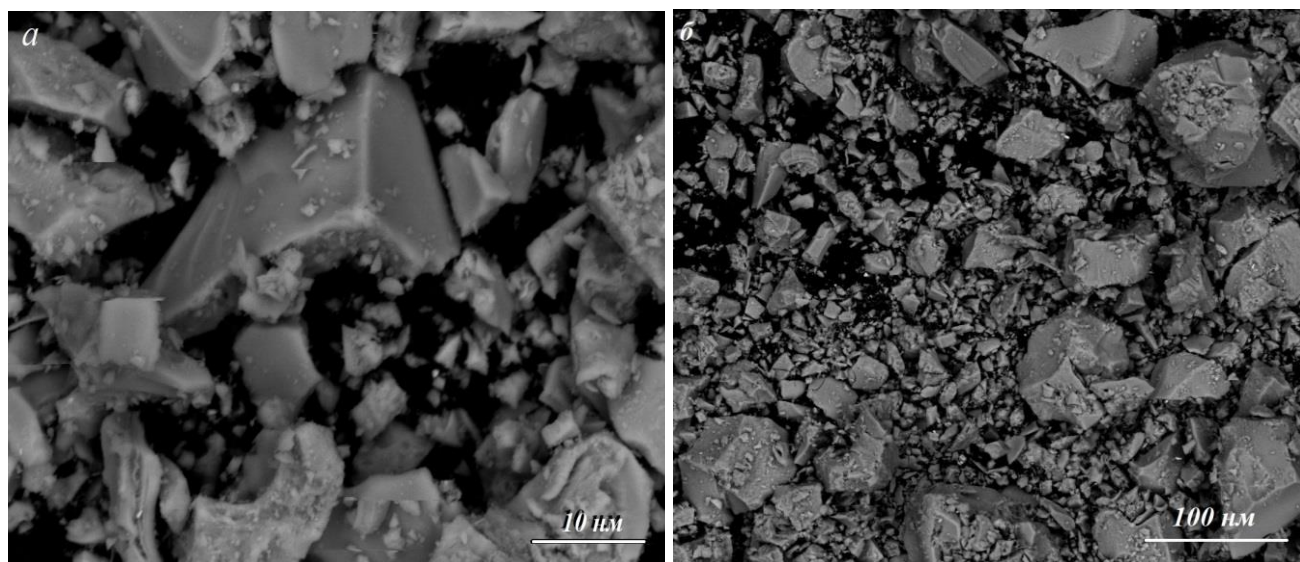


Рисунок 40 – Микроструктура (СЭМ) порошка состава $(\text{ZrO}_2)_{0,97}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,03}$ (увеличение $\times 3000$ (а) и $\times 400$ (б)).

Порошок состава 80 мол.% $(\text{ZrO}_2)_{0,97}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,03}$ – 20 мол.% Al_2O_3 состоит из более мелких частиц со средним размером 20 нм.

Размеры агломератов также меньше, чем в порошке состава $(\text{ZrO}_2)_{0,97}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,03}$, и лежат в более узком интервале – 50–100 нм – рисунок 41.

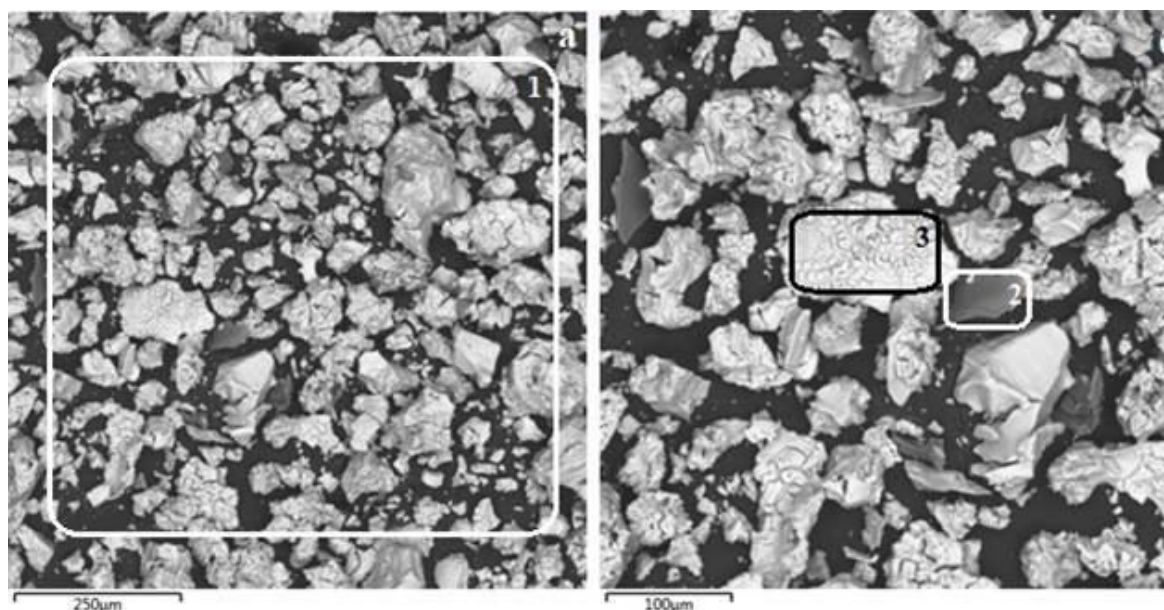


Рисунок 41 – Микроструктура (СЭМ) порошка состава 80 мол.% $(\text{ZrO}_2)_{0,97}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,03}$ – 20 мол.% Al_2O_3 (увеличение $\times 219$ (а) и $\times 409$ (б)). Области 1, 2, 3 изучены методом рентгеноспектрального микроанализа.

Результаты элементного анализа подтверждают, что порошок состоит преимущественно из агломерированных частиц твердого раствора $(\text{ZrO}_2)_{0,97}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,03}$ с содержанием оксида алюминия менее 10 мол.% – таблица 18.

Исследование локальных областей также показало наличие в порошке как частиц оксида алюминия (рисунок 41, область 2, таблица 18), так и агломератов $\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$ (рисунок 41, область 3, таблица 18) [176].

Таблица 18 – Элементный состав и характер распределения концентрации основных элементов в порошке состава 80 мол.% $(\text{ZrO}_2)_{0,97}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,03}$ – 20 мол.% Al_2O_3 .

Область	Содержание элементов, мол. %			
	О	Al	Y	Zr
Область 1 на рис. 43 (а)	73.1	8.1	0.9	17.9
Область 2 на рис. 43 (б)	64.7	32.3	0.9	2.1
Область 3 на рис. 43 (б)	64.9	5.0	1.4	28.71

3.4.2 Исследование термолиза ксерогелей и фазового состава порошков и керамики на основе системы $\text{ZrO}_2\text{--Y}_2\text{O}_3\text{--Al}_2\text{O}_3$

По результатам изучения термического поведения ксерогелей в системе $\text{ZrO}_2\text{--Y}_2\text{O}_3\text{--Al}_2\text{O}_3$ выявлено наличие адсорбированной воды в виде молекул H_2O и структурной – в виде OH^- групп. Кроме того, для порошков на основе системы $\text{ZrO}_2\text{--Y}_2\text{O}_3\text{--Al}_2\text{O}_3$ характерно повышенное содержание структурно связанной воды по сравнению с порошками на основе $(\text{ZrO}_2)_{0,97}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,03}$ [9, 74].

На термограмме (рисунок 42) в интервале температур 110–150 °С наблюдается эндозффект, соответствующий основной стадии дегидратации осадка.

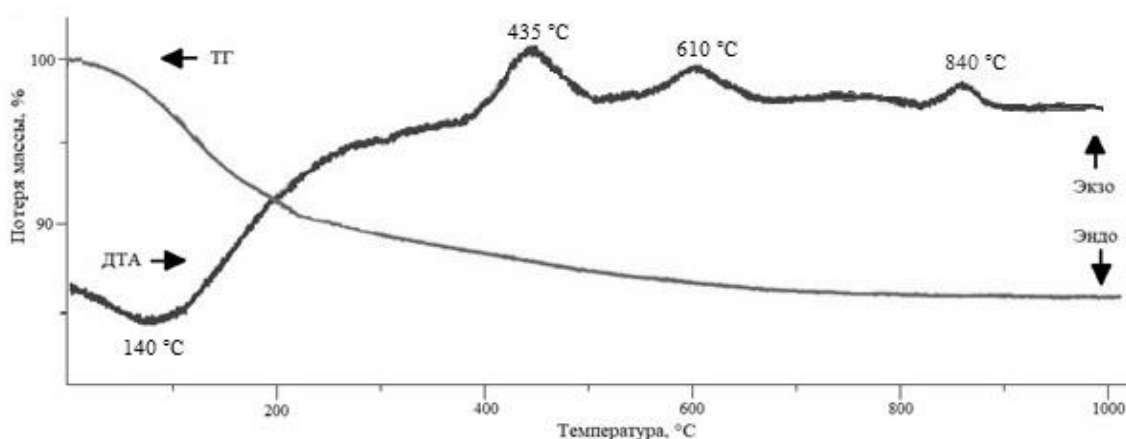


Рисунок 42 – Результаты дифференциально-термического анализа ксерогеля состава 80 мол.% $(\text{ZrO}_2)_{0,97}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,03}$ – 20 мол.% Al_2O_3 .

Экзоэффект при 435 °С свидетельствует о начале процесса кристаллизации диоксида циркония. В области 610 °С экзоэффект указывает на протекание процесса кристаллизации $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Уширенный экзоэффект при 840 °С свидетельствует о фазовом переходе $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \delta\text{-Al}_2\text{O}_3$. Однако данный эффект может быть также обусловлен началом распада неравновесного твердого раствора $\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3, \text{Al}_2\text{O}_3)$ [51, 218].

По результатам РФА установлено, что при 800 °С в исследуемых порошках образуется твердый раствор $t'\text{-ZrO}_2$ со средним размером ОКР 9–11 нм – таблица 19 [174, 176]. Повышение температуры до 1300 °С приводит к образованию

тетрагонального твердого раствора $t\text{-ZrO}_2$. Для порошков на основе системы $\text{ZrO}_2\text{--Y}_2\text{O}_3$ характерно формирование $t\text{-ZrO}_2$ при более низких температурах, т.е. 600–700 °С [74]. Таким образом, введение Al_2O_3 в матрицу $(\text{ZrO}_2)_{0,97}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,03}$ способствует возрастанию температуры образования $t\text{-ZrO}_2$ [175, 172]. Кроме того, увеличение количества введенного Al_2O_3 от 15 до 20 мол.% способствует уменьшению среднего размера ОКР твердого раствора $t\text{-ZrO}_2$ от 52 до 43 нм при температуре 1300 °С, соответствующей температуре спекания спрессованных из данных порошков компактов. Дальнейшее увеличение количества оксида алюминия до 25 мол.% существенного влияния на размер ОКР не оказывает.

Таблица 19 – Характеристика порошков составов $(100-x)(\text{ZrO}_2)_{0,97}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,03} - x \text{ Al}_2\text{O}_3$ ($x = 15, 20, 25$ мол.%)

Температура обжига, °С	Фазовый состав	Средний размер ОКР, нм	Площадь удельной поверхности $S_{\text{уд}}$, см ² /г
$(\text{ZrO}_2)_{0,97}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,03}$			
800	$t\text{-ZrO}_2$	27	24.5
1300	$t\text{-ZrO}_2$	80	-
85 мол.% $(\text{ZrO}_2)_{0,97}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,03} - 15$ мол.% Al_2O_3			
800	$t'\text{-ZrO}_2$	11	42.1
1300	$t\text{-ZrO}_2$	52	-
80 мол.% $(\text{ZrO}_2)_{0,97}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,03} - 20$ мол.% Al_2O_3			
800	$t'\text{-ZrO}_2$	11	63.6
1300	$t\text{-ZrO}_2$	43	-
75 мол. % $(\text{ZrO}_2)_{0,97}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,03} - 25$ мол. % Al_2O_3			
800	$t'\text{-ZrO}_2$	9	81.9
1300	$t\text{-ZrO}_2$	42	-

Отсутствие свободного Al_2O_3 в порошках, по данным РФА, по-видимому, обусловлено образованием неравновесного твердого раствора $\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3, \text{Al}_2\text{O}_3)$

[51, 218]. На основании полученных результатов для дальнейшего изучения керамики на основе системы $\text{ZrO}_2\text{--Y}_2\text{O}_3\text{--Al}_2\text{O}_3$ был выбран состав 80 мол.% $(\text{ZrO}_2)_{0.97}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.03}$ – 20 мол.% Al_2O_3 .

3.5 Изучение свойств пористой керамики в системах $\text{ZrO}_2\text{--Y}_2\text{O}_3$ и $\text{ZrO}_2\text{--Y}_2\text{O}_3\text{--Al}_2\text{O}_3$

В ходе изучения влияния индивидуальных порообразователей на свойства пористой керамики состава $(\text{ZrO}_2)_{0.97}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.03}$ было установлено, что при добавлении $\text{Al}(\text{OH})_3$ в количестве 5 и 10 масс.% открытая пористость спеченной керамики составила 15–17 %, несмотря на имеющиеся в литературе сведения [142] об упрочняющем влиянии $\text{Al}(\text{OH})_3$.

Добавление гидроксида $\text{Al}(\text{OH})_3$ более 15 масс.% не существенно увеличивает пористость керамических образцов.

Образование пор в материале при использовании карбоната аммония $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ происходит в процессе его разложения и выделения соответствующих газов.

Добавление к исходному порошку более 20 масс.% карбоната аммония влечет за собой разрушение керамического образца при удалении большого количества газовых продуктов.

Использование индивидуальных карбоната аммония $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ (образец 1, таблица 20) и гидроксида алюминия $\text{Al}(\text{OH})_3$ (образец 2, таблица 20) в предельно допустимых количествах не позволяет получать материал с открытой пористостью выше 45%.

Введение в исходный порошок комплексной порообразующей добавки в количестве 20 масс.% $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ + 5 масс.% $\text{Al}(\text{OH})_3$ (образец 3, таблица 20) позволило незначительно увеличить открытую пористость образца по сравнению с образцом, полученным с применением только карбоната аммония.

Таблица 20 –Значения открытой и закрытой пористости образцов, полученных с использованием разных порообразователей

№ образца	Состав порообразующей добавки	Кажущаяся плотность $\rho_{\text{каж}}$, г/см ³	Открытая пористость P_o , %	Закрытая пористость P_z , %
1	20 масс.% $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	3.11	45	5
2	15 масс.% $\text{Al}(\text{OH})_3$	3.12	40	9
3	20 масс.% $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ + 5 масс.% $\text{Al}(\text{OH})_3$	2.83	48	6
4	20 масс.% $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ + 10 масс.% $\text{Al}(\text{OH})_3$	2.58	50	8
5	20 масс.% $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ + 15 масс.% $\text{Al}(\text{OH})_3$	2.26	55	7

Дальнейшее увеличение количества гидроксида алюминия до 15 масс.% в смеси порообразователей позволило получить керамику на основе $t\text{-ZrO}_2$ с открытой пористостью 55% – образец 5, таблица 20.

По результатам ртутной порометрии данного образца выявлено бимодальное распределение мезо- и макропор по размерам в интервале 40–800 нм – рисунок 43.

Ярко выраженный максимум свидетельствует о преобладании пор со средним размером 100 нм, что обусловлено образованием в процессе прессования прочного каркаса из агломератов исходных порошков. Значительная доля пор имеет радиус менее 150 нм. Таким образом, средний размер пор составляет 130 нм; площадь удельной поверхности пор – 2,0241 см²/г – таблица 21.

Все образцы после спекания характеризуются большой линейной усадкой (13–18 %) и небольшой долей закрытой пористости (5–9 %).

Увеличение давления прессования исходных компактов позволило увеличить прочность спеченной керамики и существенно уменьшить количество закрытой пористости в образцах. Закрытая пористость всех полученных керамических образцов была незначительна и не превышала 0,16 %.

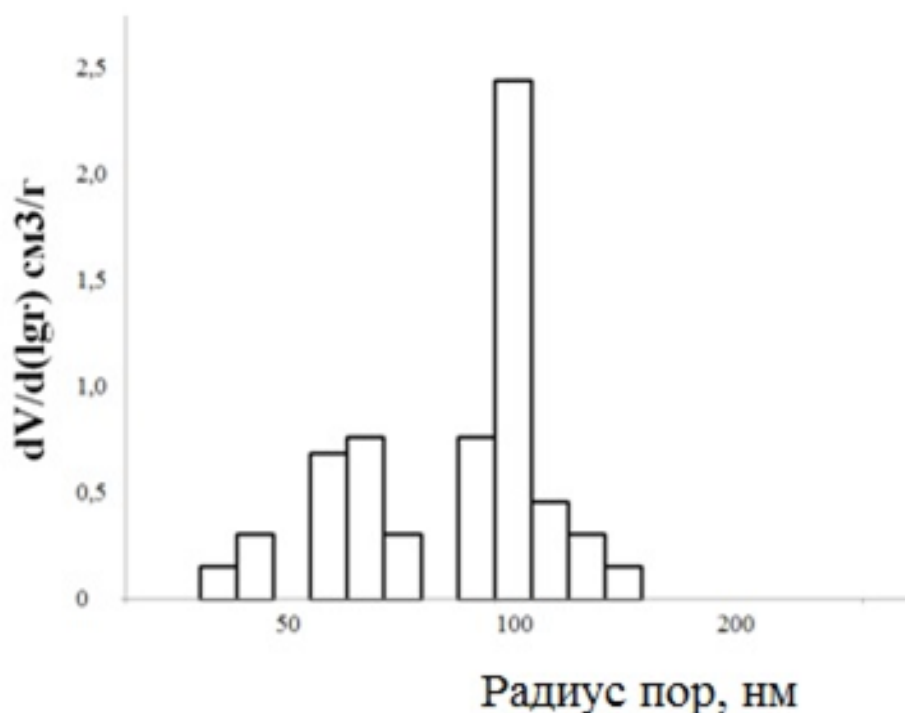


Рисунок 43 – Дифференциальное распределение пор по размерам пористой микроструктуры керамики на основе $t\text{-ZrO}_2$ с добавлением 20 масс. % $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ и 15 масс. % $\text{Al}(\text{OH})_3$

Таблица 21 – Характеристика пористого образца по результатам порометрии

Средний размер пор, нм	130
Массовая пористость, $\text{см}^3/\text{г}$	0,3149
Объемная пористость, $\text{см}^3/\text{см}^3$	0,6467
Площадь удельной поверхности мезо- и макропор, $\text{см}^2/\text{г}$	2,0241

Однако значение открытой пористости керамики на основе $(\text{ZrO}_2)_{0,97}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,03}$ с порообразующей добавкой в количестве 20 масс.% $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ + 15 масс.% $\text{Al}(\text{OH})_3$ существенно снизилось.

Кроме того, введение данной порообразующей композиции в исходные порошки состава $(\text{ZrO}_2)_{0,97}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,03}$ и 80 мол.% $(\text{ZrO}_2)_{0,97}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,03}$ – 20 мол.% Al_2O_3 показало, что свойства керамики в значительной степени зависят от состава цирконийсодержащей матрицы (образцы 1 и 2, таблица 22) [219].

Таблица 22 - Свойства пористой керамики на основе $t\text{-ZrO}_2$

№ образца	Исходные порошки	Состав порообразующей композиции, масс.%	Кажущаяся плотность $\rho_{\text{каж}}$, г/см ³	Открытая пористость P_o , %	Закрытая пористость P_z , %	Модуль упругости E , ГПа
1	80 мол.% $(\text{ZrO}_2)_{0,97}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,03}$ – 20 мол.% Al_2O_3 .	15 $\text{Al}(\text{OH})_3$ + 20 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	4.91	19	0.16	53
2		15 $\text{Al}(\text{OH})_3$ + 20 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	4.13	33	0.11	73
3		10 $\text{Al}(\text{OH})_3$ + 30 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	3.67	39	0.12	81
4		10 ГАП + 10 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	4.10	33	0.12	102
5		10 ГАП + 30 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	3.22	48	0.10	94

При введении данного порообразователя в порошок 80 мол.% $(\text{ZrO}_2)_{0,97}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,03}$ – 20 мол.% Al_2O_3 (образец 2, таблица 22) значения открытой пористости и модуля упругости возросли по сравнению с образцом 1, что связано с присутствием Al_2O_3 в исходной матрице.

Оксид алюминия способствует замедлению роста зерен диоксида циркония, что позволяет увеличить прочность материала за счет протекания процесса

трансформационного упрочнения, характерного для наноразмерной керамики из $t\text{-ZrO}_2$ [138, 220].

В связи с вышеизложенным, изучение влияния состава порообразующих композиций на свойства керамики проводили с использованием исходного порошка состава 80 мол.% $(\text{ZrO}_2)_{0,97}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,03}$ – 20 мол.% Al_2O_3 .

Увеличение количества карбоната аммония до 30 масс.% в порообразователе на основе смеси $\text{Al}(\text{OH})_3$ и $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ привело к незначительному возрастанию открытой пористости керамики (образец 3, таблица 22).

Для исследования влияния добавки гидроксиапатита кальция на свойства керамики была использована порообразующая композиция, в которой гидроксид алюминия заменили таким же количеством гидроксиапатита кальция (10 масс.%), содержание карбоната аммония уменьшили также до 10 масс.%.

Значение модуля упругости образцов керамики увеличилось (образец 4, таблица 22) до требуемых для эндопротезирования, что может быть обусловлено формированием твердого раствора $\text{Ca}_{0,10}\text{Zr}_{0,90}\text{O}_2$, образующегося вследствие полного разложения гидроксиапатита кальция после обжига при 1300 °C и частичной термической диффузии ионов Ca^{2+} в решетку ZrO_2 [17, 159].

Снижение значения открытой пористости при этом связано со значительным уменьшением содержания $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ в порообразующей композиции.

Увеличение в смеси порообразователей количества карбоната аммония до 30 масс.% при сохранении количества гидроксиапатита кальция (образец 5, таблица 22) позволило получить прочную пористую керамику, перспективную для использования в эндопротезировании [219].

3.6 Определение лиофильности и биоинертности керамики на основе диоксида циркония

3.6.1 Биоинертность керамики на основе диоксида циркония

Результаты изучения биоинертности материала показали, что по истечении 7 суток выдерживания образца керамики в SBF-растворе (synthetic body fluid), на поверхности материала образовывается слой (< 1 мм) осадка, который легко удаляется при кратковременном промывании в дистиллированной воде [221].

После контрольного взвешивания образцов масса их не уменьшилась. Таким образом, процессы растворения керамики не зафиксированы, что свидетельствует о ее биологической инертности [195, 196].

3.6.2 Лيوфильность поверхности керамики на основе диоксида циркония

Для прогнозирования характера поведения клеток на поверхности материала было проведено измерение угла смачивания образцов дистиллированной водой и модельными средами: 0.9 %-ого водным раствором хлорида натрия NaCl (физиологическим раствором), SBF-раствором (synthetic body fluid).

Для оценки общей смачиваемости на образцы керамики со средней открытой пористостью 6 % пипеткой Пастера наносили дистиллированную воду.

Первое измерение производили через 2 минуты после нанесения. Значения краевых углов смачивания водой для всех образцов ниже 90° , что говорит о хорошей смачиваемости поверхности [195].

В течение времени наблюдения и фиксации угол уменьшался и по истечении 10 минут не превышал 70° – таблица 23.

Таблица 23 – Результаты измерения краевого угла смачивания (θ) и значения работы адгезии (W_a) для керамических наноматериалов различного состава в зависимости от времени растекания капли (t)

Образец	t, мин	Среда					
		H ₂ O		NaCl		SBF-раствор	
		θ , град.	W_a , мДж/м ²	θ , град.	W_a , мДж/м ²	θ , град.	W_a , мДж/м ²
ZrO ₂ –Y ₂ O ₃	2	79	86.71	62	118.19	92	44.40
	5	75	91.62	56	125.41	87	48.40
	7	69	98.90	47	135.32	84	50.81
	10	63	105.93	35	146.32	80	54.01
ZrO ₂ – Y ₂ O ₃ – CeO ₂	2	77	89.19	59	121.83	95	42.04
	5	66	102.41	46	136.30	90	46.03
	7	63	105.94	35	146.29	83	51.61
	10	56	113.45	21	155.45	79	54.81
ZrO ₂ – Y ₂ O ₃ – Al ₂ O ₃	2	81	84.24	52	129.90	92	44.42
	5	76	90.41	48	134.21	90	46.01
	7	72	95.33	32	148.63	86	49.16
	10	69	98.91	23	154.41	79	54.83

При смачивании образцов керамики раствором хлорида натрия (физиологическим раствором) по истечении 10 минут наблюдалось практически полное растекание капли по поверхности – краевой угол смачивания $\leq 35^\circ$, что говорит о лиофильном характере смачивания поверхности керамики и позволяет прогнозировать хорошую смачиваемость имплантатов из полученных материалов жидкостями организма [195].

Величина поверхностного натяжения, характерная для SBF-раствора, значительно ниже данных значений для физиологического раствора и воды. Поэтому при использовании SBF-раствора в начальный момент времени значения краевых углов смачивания всех образцов керамики превышали 90° – рисунок 44.

Однако по истечении 10 минут угол смачивания достиг значений 79–80° – рисунок 45.

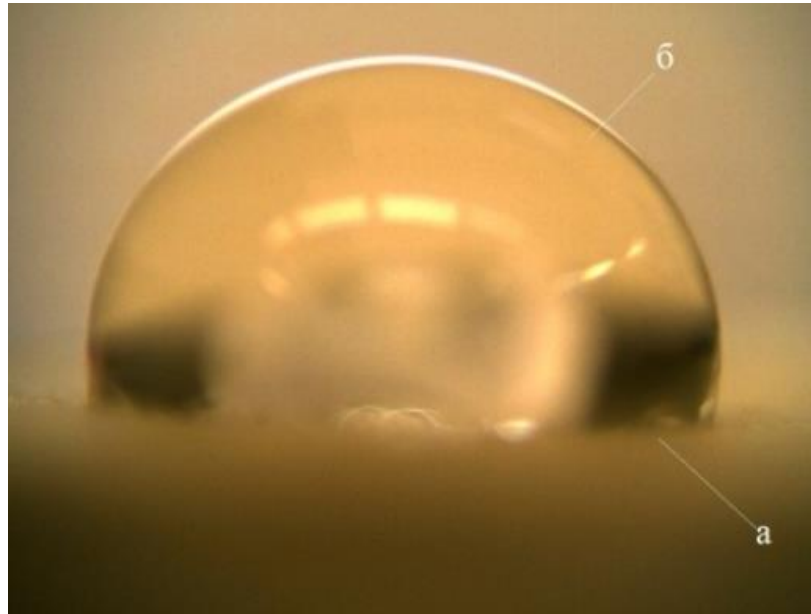


Рисунок 44 – Смачиваемость материала на основе $\text{ZrO}_2\text{--Y}_2\text{O}_3\text{--CeO}_2$ SBF-раствором в начальный момент измерений (2 минуты): а – поверхность образца материала, б – капля SBF-раствора на поверхности.

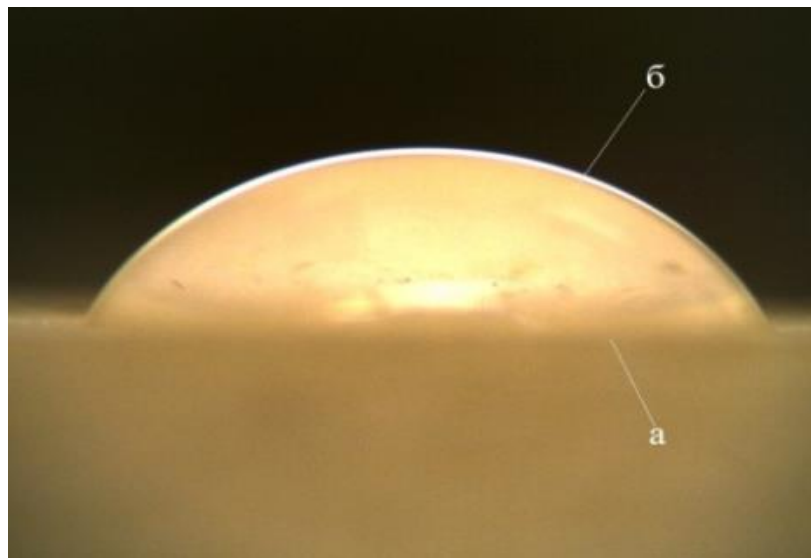


Рисунок 45 – Смачиваемость материала на основе $\text{ZrO}_2\text{--Y}_2\text{O}_3\text{--CeO}_2$ SBF-раствором по истечении 10 минут: а – поверхность образца материала, б – капля SBF-раствора на поверхности

Таким образом, из совокупности полученных результатов можно прогнозировать прочное сцепление клеток с поверхностью имплантата [195, 221].

3.7 Исследование безопасности керамики на основе диоксида циркония в экспериментах *in vitro* и *in vivo*

3.7.1 Оценка базовой цитотоксичности керамики методом культивирования клеток животных и человека *in vitro*

Все материалы, используемые в медицине, должны проходить токсикологические испытания до начала их практического применения. На этапе разработки материалов следует выполнять первую фазу испытаний – исследование базовой (общей) цитотоксичности.

Взаимодействие культивируемых клеток в экспериментах *in vitro* с образцами материалов свидетельствует о его влиянии на жизнеспособность клеток и является критерием оценки цитотоксического воздействия на культивируемые клетки. Метод культивирования клеток позволяет четко определить проявление общего цитотоксического воздействия тестируемого материала или какого-либо другого агента на функциональную активность культивируемых клеток [198–200]. Это может выражаться в изменении морфологии клеток, присущей данному клеточному типу, в снижении функциональной активности клеток – в недостаточной адгезии клеток к поверхности культурального сосуда, отсутствии миграции клеток, снижении их пролиферации по сравнению с контрольным вариантом.

Оценка общей цитотоксичности веществ определяется по состоянию клеточных культур, их росту и жизнеспособности. Данные, полученные в эксперименте по определению пролиферации клеток линии СНО-K1, свидетельствуют о том, что среднее количество клеток на 1 лунку после культивирования в течение 7 сут в контроле и опыте сравнимы друг с другом. Среднее количество клеток на лунку в контрольных образцах составило 155 000, в опыте – 166 000 клеток/лунку. Превышение количества клеток в эксперименте по сравнению с количеством в контроле соответствует погрешности – таблица 24.

Таблица 24 – Количество клеток линии СНО-К1 через 7 сут культивирования

Лунка (контр.)	№1	№2	№3				Среднее количество клеток/ лунку
Количество клеток, тыс. шт.	150	145	170				155 ± 20
Лунка (опыт)	№1	№2	№3	№4	№5	№6	Среднее количество клеток / лунку
Количество клеток тыс. шт.	190	150	150	150	240	120	166 ± 28

Соответственно, можно предполагать, что в исследуемых керамических образцах отсутствуют компоненты, негативно влияющие на жизнедеятельность клеток.

При культивировании в питательной среде, контактировавшей с тестируемым материалом, сохраняются нормальная морфология клеток этой линии и их функциональная активность. Таким образом, керамические образцы инертны, не подавляют жизнеспособность и пролиферацию клеток.

В результате наблюдения в процессе культивирования установлено, что дермальные фибробласты, культивируемые в лунках 96-луночной платы в питательной среде, контактировавшей с тестируемым материалом (рисунок 46 а), морфологически не отличались от клеток, выросших в контроле (рисунок 46 б), что свидетельствует об отсутствии в тестируемых материалах компонентов, негативно влияющих на адгезию и распластывание клеток.

Сканирующая электронная микроскопия показала, что в результате посева и культивирования клеток на поверхности керамики происходит их адгезия, распластывание и пролиферация с образованием клеточного монослоя – рисунок 47.

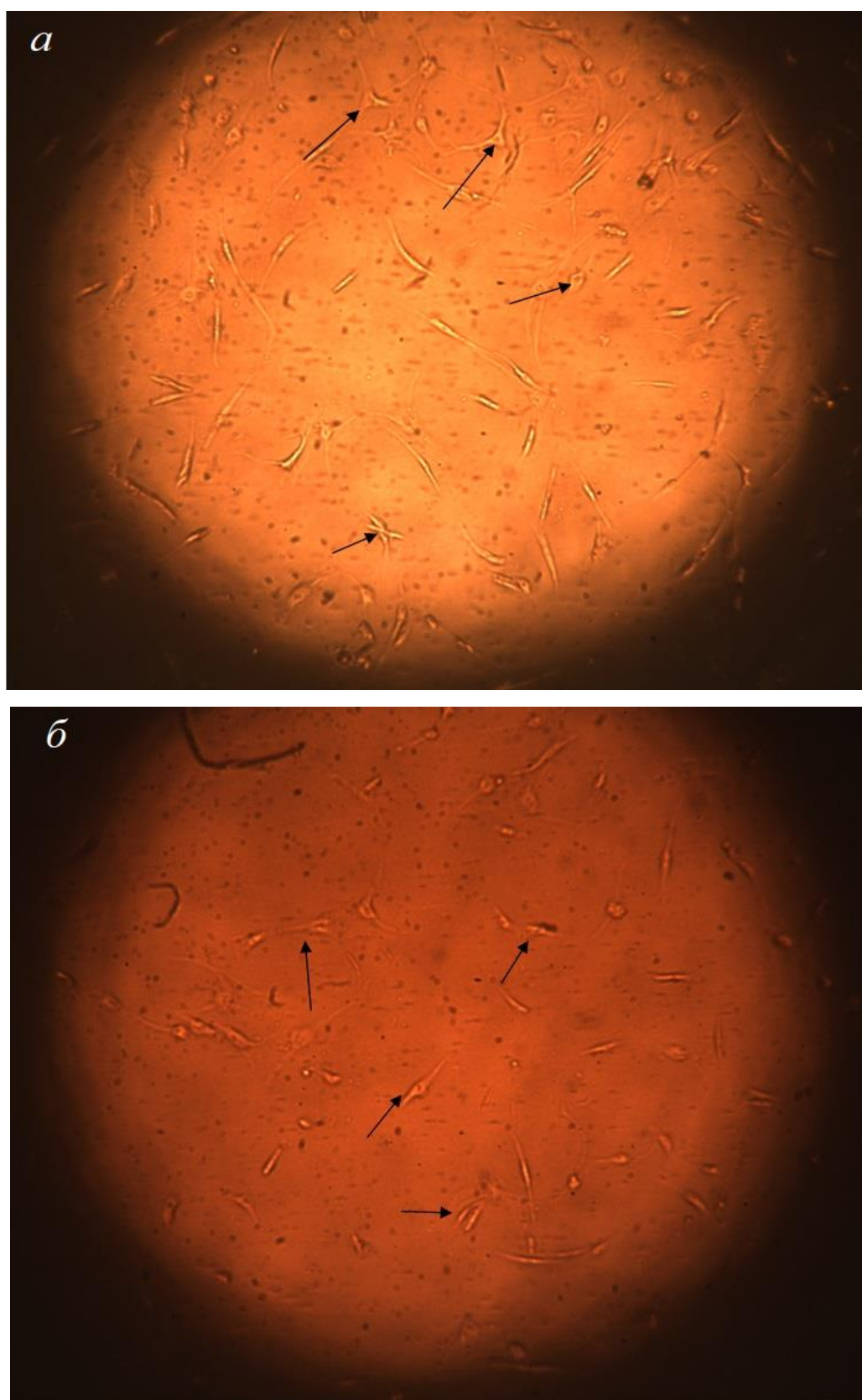


Рисунок 46 – Клетки в среде, контактировавшей с материалом (а) и в контрольной среде (б). Стрелками обозначены клетки. Увеличение $\times 400$.

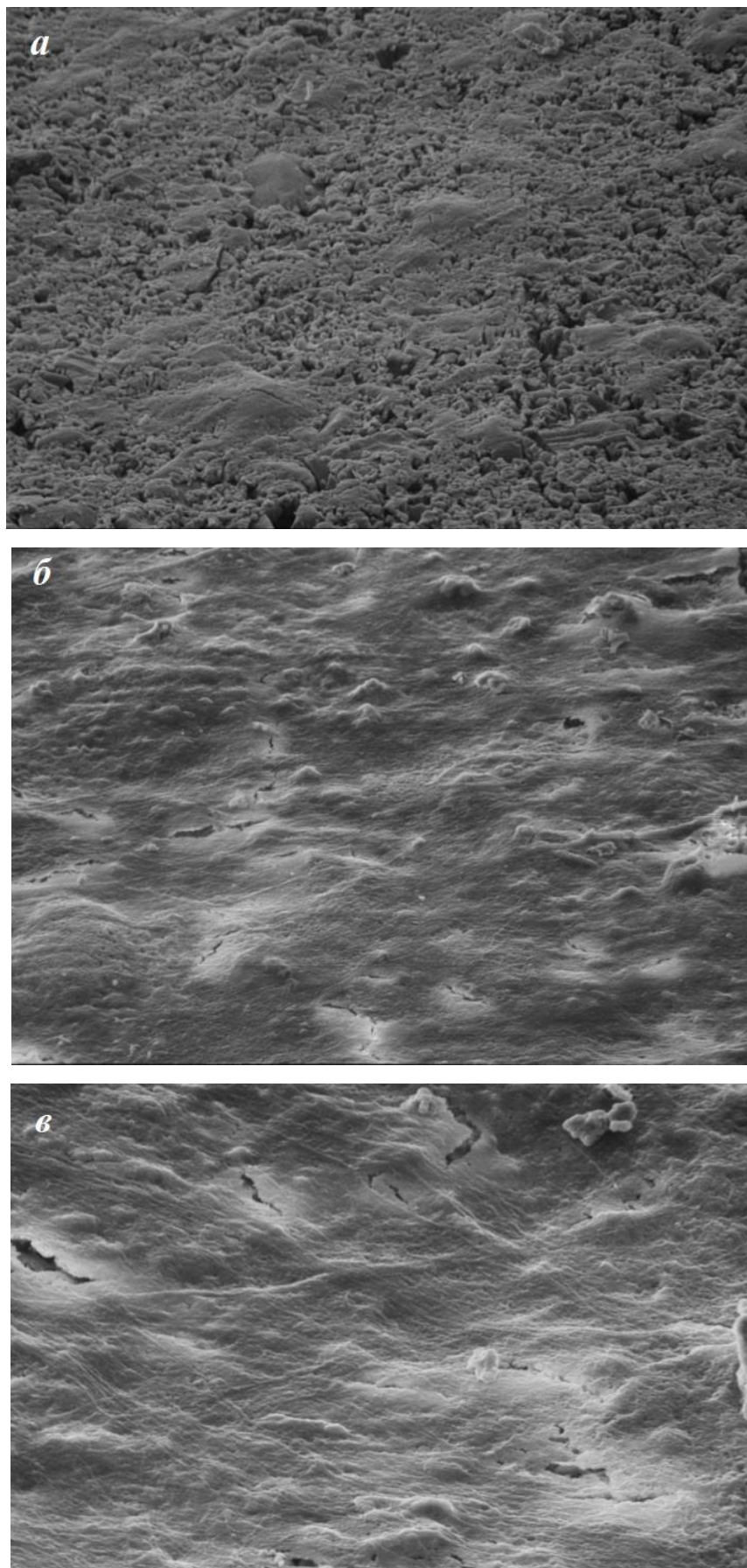


Рисунок 47 – Микрофотография поверхности керамики без клеток, ув. $\times 600$ (а),
клеточный монослой на поверхности керамики, ув. $\times 600$ (б) и $\times 1500$ (в)

Количественную оценку пролиферации дермальных фибробластов, выполняли фотокolorиметрическим методом. Результаты измерения оптической плотности клеток, культивируемых в течение 7сут, соответствует количеству клеток, выросших в контроле – таблица 25.

Таблица 25 – Результаты измерения оптической плотности для оценки пролиферативной активности дермальных фибробластов (К – контрольные лунки, О – экспериментальные лунки)

Лунка (Количество)	Среднее значение оптической плотности	Среднее количество клеток в соответствии с калибровочной кривой
О (24 лунки)	0.21	10000
К (12 лунок)	0.21	10000

Результаты выполненных экспериментов свидетельствуют об отсутствии токсического влияния полученной керамики на жизнедеятельность клеток и могут быть изучены в экспериментах с животными [222].

3.7.2 Исследование влияния керамики на основе $t\text{-ZrO}_2$ на состояние мышечной и соединительной тканей экспериментальных животных при внутримышечном введении

После операции животное было активным, негативного влияния имплантированного материала на животное не выявлено, о чем свидетельствовало отсутствие воспалительных процессов в зоне имплантации, состояние шерсти животного, активное потребление воды и корма.

Через 30 дней после имплантации композита на основе диоксида циркония в мышцу и в гиподерму кожи вокруг имплантата начинает развиваться асептическое пролиферативное воспаление. Изменения, происходящие в тканях

экспериментальных животных одинаковы и в мышце, и в соединительной ткани кожи.

При гистологическом исследовании препаратов, выявлено, что через 30 дней вокруг пластин капсула полностью сформирована. Её клеточный состав представлен фибробластами, фиброцитами, гистиоцитами, единичными лимфоцитами и эозинофилами. Капсула хорошо васкуляризована, сосуды полнокровные.

При исследовании гистологических препаратов, полученных через 90 суток после имплантации пластины, не было выявлено значимых изменений в клеточном составе капсулы вокруг имплантата как в скелетной мышечной ткани, так и в соединительной ткани по сравнению с 30 сутками эксперимента.

На 90 сутки в капсуле появляются гигантские многоядерные клетки инородных тел. Через 195 суток от момента имплантации пластин, капсула вокруг имплантата становится плотной, в ней определяются только фибробласты, фиброциты и гигантские многоядерные клетки инородных тел – рисунок 48.

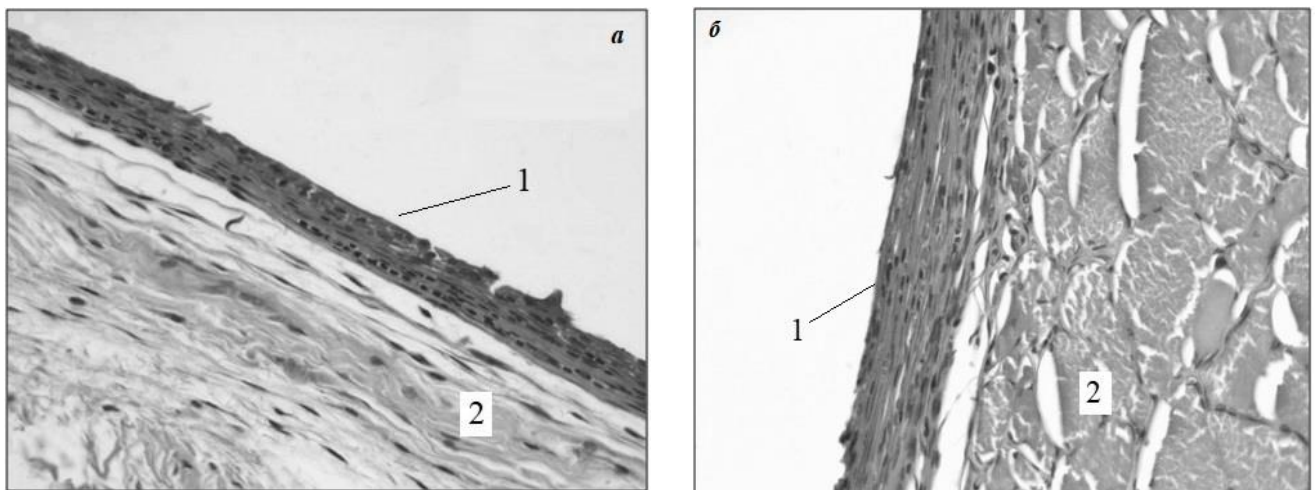


Рисунок 48 – Капсула, окружающая пластину, имплантированную в соединительную ткань кожи (а) и имплантированную в поперечнополосатую скелетную мышечную ткань (б). Окраска гематоксилином и эозином, ок. x10, об. x40. 1 – соединительнотканная капсула с сосудами, 2 – рыхлая волокнистая соединительная ткань кожи

Сохраняется богатая васкуляризация и полнокровие сосудов капсулы. На всех сроках в данном исследовании определяется четкая граница с прилежащими тканями.

Процесс, развивающийся в тканях экспериментального животного, окружающих пластину на основе диоксида циркония, соответствуют реакции на резорбируемый и нерезорбируемый инородный материал, описанные в литературе [223, 224].

Таким образом, вокруг пластин формируется тонкая, организованная, хорошо васкуляризированная соединительно-тканная капсула.

Результаты доплерографии, полученные через 550 суток после имплантации представлены на рисунке 49 (а, б). Исследование микроциркуляции проводилось с использованием акустического геля. В боковой части капсулы зарегистрирована усиленная реваскуляризация.

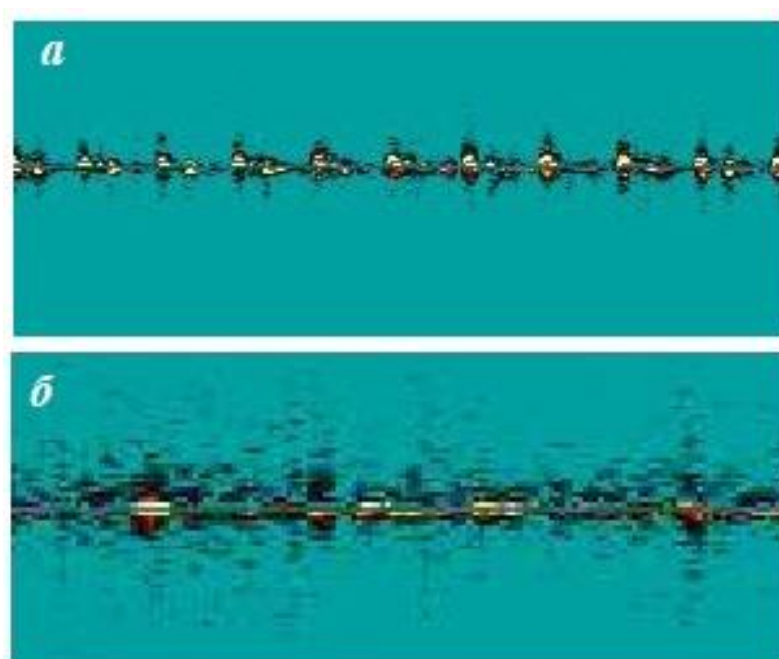


Рисунок 49 – Трехфазный кровоток, регистрируемый в капсуле вокруг внедренного в организм крысы керамики на основе пористого $t\text{-ZrO}_2$ (а); сигнал, соответствующий перфузии тканей в интактной зоне спины крысы (б)

В интактной зоне спины регистрируется хорошая перфузия тканей в зоне внедрения пластины на основе пористого $t\text{-ZrO}_2$, что говорит о наличии в капсуле кровеносных сосудов [225].

После извлечения керамического имплантата из животного по истечении 550 суток был проведен рентгенофазовый анализ образца – рисунок 50.

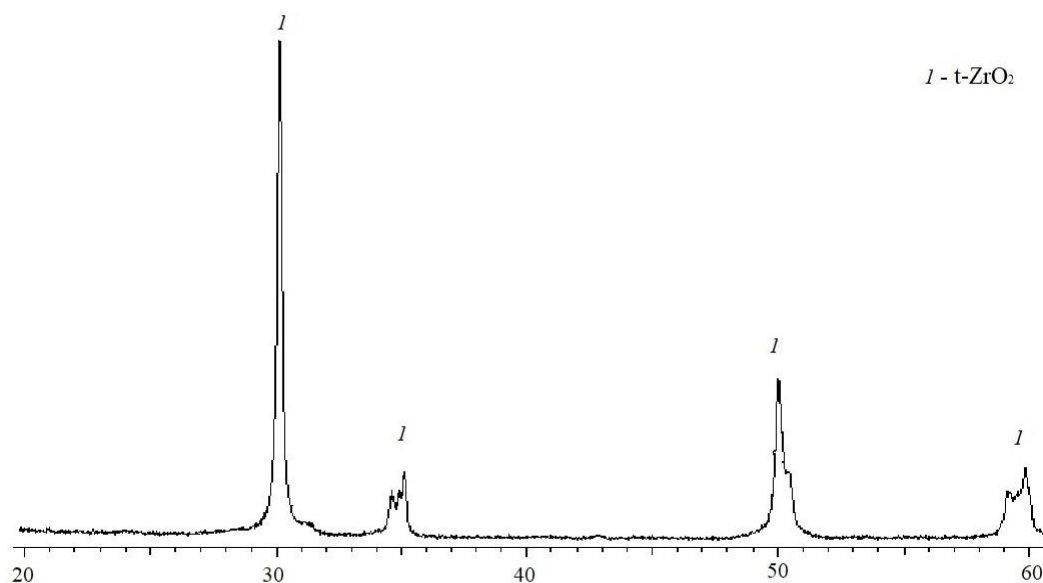


Рисунок 50 – Дифрактограмма образца керамики на основе $t\text{-ZrO}_2$, извлеченной из мышечной ткани лабораторного животного через 550 дней после имплантации

Установлено, что после проведенных исследований материал не претерпел никаких фазовых изменений.

ВЫВОДЫ

1. Разработаны физико-химические основы синтеза нанодисперсных аэрогелей, ксерогелей и нанопорошков (средний размер частиц 8–10 нм) в системах $\text{ZrO}_2\text{--Y}_2\text{O}_3$, $\text{ZrO}_2\text{--Y}_2\text{O}_3\text{--CeO}_2$, $\text{ZrO}_2\text{--Y}_2\text{O}_3\text{--Al}_2\text{O}_3$. Показано, что использование разработанной методики синтеза нанопорошков методом химического соосаждения солей с последующей низкотемпературной обработкой осадка, позволяет получать ксерогели и нанопорошки на основе диоксида циркония с низкой степенью агломерации.

2. Впервые методом золь-гель синтеза с последующей сушкой в изопропиловом спирте получен аэрогель на основе $t\text{-ZrO}_2$ с высокой площадью удельной поверхности $878 \text{ м}^2/\text{г}$.

3. Впервые получена керамика на основе $t\text{-ZrO}_2$ с высокой степенью тетрагональности ($c/a = 1,4384$) и оптимальным сочетанием пористости (открытая пористость 6 %) и прочности (модуль упругости 212 ГПа).

4. Выявлено, что протекание процесса трансформационного упрочнения в полученной керамике на основе $t\text{-ZrO}_2$ позволяет минимизировать негативное влияния жидкостей различного состава и кислотности на ее физико-химические свойства, препятствуя в дальнейшем быстрому износу конструкции в процессе эксплуатации в качестве имплантатов и протезов.

5. Получена высокопористая прочная керамика на основе $t\text{-ZrO}_2$ (открытая пористость 48%, модуль упругости 94 ГПа). Подобран уникальный состав порообразующей добавки, состоящей из карбоната аммония $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ и гидроксиапатита $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$. Впервые показана возможность регулирования величины открытой пористости за счет изменения количеств $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ при условии наличия в порообразующей композиции $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, способствующего сохранению высокой прочности керамики.

6. Установлен гидрофильный характер взаимодействия поверхности керамики с физиологическими жидкостями, что стимулирует адгезию белков и

является важным условием протекания контактного остеогенеза. Показана биоинертность керамики.

7. В условиях *in vitro* доказана биосовместимость исследуемого материала на основе $t\text{-ZrO}_2$ с живыми клетками и установлена возможность его имплантации в живой организм.

8. В экспериментах *in vivo* установлено, что полученная в работе керамика на основе диоксида циркония не оказывает негативного влияния на внутренние ткани, органы и общее состояние экспериментальных животных. Показана возможность внедрения сосудов и соединительной ткани в поры полученных высокопористых керамических образцов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных исследований разработан новый способ синтеза низкоагломерированных порошков-прекурсоров и биокерамики на основе диоксида циркония (патент RU № 2536593 – приложение № 1), который перспективен для использования в промышленности (Письмо от АО «ЧМЗ» (Госкорпорация «Росатом») – Приложение № 2).

Полученные результаты свидетельствуют о возможности использования разработанной биокерамики в качестве стоматологических имплантатов, эндопротезов и фрагментов костей для трансплантологии. (Отчет ПСПбГМУ им. акад. И.П. Павлова Минздрава РФ – Приложение № 3).

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

БДТ – классификация, предложенная С. Брунауэром, Л. Демингом, У. Демингом и Э. Теллером

БДХ – метод Баррета – Джойнера – Халенда

БКЦ – слабокислые центры Бренстеда

БЭТ – метод Брюнауэра – Эммета – Теллера

ДТА – дифференциальный термический анализ

ИК – инфракрасный свет

ИПС – изопропиловый спирт

КТР – коэффициента термического расширения

ЛКЦ – кислотные центры Льюиса

МТБЭ – метил-трет-бутиловый эфир

ОКР – область когерентного рассеяния

ПАВ – поверхностно-активные вещества

ПСДЦ – полностью стабилизированный диоксид циркония

РФА – рентгенофазовый анализ

ТДЦ – диоксид циркония, стабилизированный в тетрагональной модификации

УЗ – ультразвук

ЧСДЦ – частично стабилизированный диоксид циркония

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шевченко, В.Я. Введение в техническую керамику / В.Я. Шевченко. – М.: Наука, 1993. – 112 с.
2. Шевченко, В.Я. Техническая керамика / В.Я. Шевченко, С.М. Баринов. – М.: Наука, 1993. – 187 с.
3. Жигачев, А.О. Мир материалов и технологий. Керамические материалы на основе диоксида циркония / А.О. Жигачев, Ю.И. Головин, А.В. Умрихин [и др.]; под общ. ред. Ю.И. Головина. – М.: ТЕХНОСФЕРА, 2018. – 358 с.
4. Ибрагимов, Т.И. Новый нанокерамический материал для CAD/CAM систем / Т.И. Ибрагимов, Н.А. Цаликова // Стоматология для всех. – 2008. – № 3. – С. 44–46.
5. Лукин, Е.С. Современная оксидная керамика и области ее применения / Е.С. Лукин, Н.А. Макаров, А.И. Козлов [и др.] // Конструкции из композиционных материалов. – 2007. – № 1. – С. 3–13.
6. Михайлина, Н.А. Керамика на основе тетрагонального диоксида циркония для реставрационной стоматологии / Н.А. Михайлина, Л.И. Подзорова, М.Н. Румянцева [и др.] // Перспективные материалы. – 2010. – № 3. – С. 44–48.
7. Акимов, Г.Я. Влияние модификаций тетрагональной фазы поверхностных слоев керамики на основе диоксида циркония на ее прочность / Г.Я. Акимов, Г.А. Маринин, В.М. Тимченко // Физика твердого тела. – 2005. – Т. 47. – № 11. – С. 1978–1980.
8. Гветадзе, Р.Ш. Исследование старения, усталости и деградации с целью повышения надежности стоматологической цирконово-керамической керамики. Обзор статей в мировых журналах / Р.Ш. Гветадзе, Е.Е. Дьяконенко, И.Ю. Лебеденко // Стоматология. – 2016. – № 6. – С. 51–60.
9. Дудник, Е.В. Влияние Al_2O_3 на свойства нанокристаллического порошка ZrO_2 , содержащего 3 мол. % Y_2O_3 / Е.В. Дудник, А.В. Шевченко, А.К. Рубан [и др.] // Неорганические материалы. – 2010. – Т. 46. – № 2. – С. 212–216.

10. Лукин, Е.С. Современная высокоплотная оксидная керамика с регулируемой микроструктурой. Часть 1. Влияние агрегации порошков оксидов на спекание и микроструктуру керамики / Е.С. Лукин // Огнеупоры и техническая керамика. – 1996. – №1. – С. 5–12.
11. Мананков, А.В. Физико-химические основы наноструктурной минералогии в получении современных материалов / А.В. Мананков // Вестник ТГАСУ. – 2012. – №2. – С. 120–136.
12. Андриевский, Р.А. Наноматериалы: концепция и современные проблемы / Р.А. Андриевский // Российский химический журнал (Журнал Российского химического общества им. Д.И. Менделеева). – 2002. – Т. XLVI. – № 5. – С. 50–56.
13. Кульметьева, В.Б. Синтез нанокристаллического диоксида циркония, стабилизированного оксидом иттрия, для низкотемпературного спекания / В.Б. Кульметьева, С.Е. Порозова, Е.С. Гнедина // Известия высших учебных заведений. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. – 2011. – № 2. – С. 3-9.
14. Иванова, Е.А. Проблемы агломерации порошков-прекурсоров системы $ZrO_2-HfO_2-Y_2O_3$ / Е.А. Иванова, В.Г. Конаков // Вестник СПбГУ. Сер.4. – 2007. – Вып. 2. – С.106–110.
15. Петрунин, В.Ф. Синтез нанокристаллических высокотемпературных фаз диоксида циркония / В.Ф. Петрунин, В.В. Попов, Чжу Хунчжи [и др.] // Неорганические материалы. – 2004. – Т. 40. – № 3. – С. 303-311.
16. Анциферов, В.Н. Влияние ультразвуковой обработки и выдержки в среде этилового спирта на распределение по размерам и степень агломерации нанопорошков системы $ZrO_2-Y_2O_3-CeO_2-Al_2O_3$ / В.Н. Анциферов, Е.Н. Макарова // Перспективные материалы. – 2015. – № 1. – С. 41-48.
17. Блюменталь, У.Б. Химия циркония / У.Б. Блюменталь; пер. с англ. под ред. Л.Н. Комиссаровой, В.И. Спицына. – М.: ИздатИнЛит, 1963. – 345 с.

18. Торопов, Н.А. Диаграммы состояния силикатных систем. Справочник. Выпуск второй. Металл-кислородные соединения силикатных систем / Н.А. Торопов, В.П. Барзаковский, И.А. Бондарь [и др.] – Л.: Наука, 1969. – 372 с.
19. Черняева, Т.П. Поведение кислорода в цирконии / Т.П. Черняева, А.И. Стукова, В.М. Грицина // Вопросы атомной науки и техники. Серия: Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение. – 2000. – № 2. – С. 71–85
20. Иванов, О.С. Структура сплавов циркония / О.С. Иванов, А.С. Адамова, Е.М. Тарараева [и др.] – М.: Наука, 1973. – 200 с.
21. Selmi, N. Study of Oxidation Kinetics in Air of Zircaloy-4 by *in Situ* X-Ray Diffraction / N. Selmi, A. Sari // Advances in Materials Physics and Chemistry. – 2013. – No. 3. – P. 168–173.
22. Оковитый, В.В. Выбор оксидов для стабилизации диоксида циркония при получении теплозащитных покрытий / В.В. Оковитый // Наука и техника. – 2015. – № 5. – С. 26–32.
23. Стрекаловский, В.Н. Оксиды с примесной разупорядоченностью: состав, структура, фазовые превращения / В.Н. Стрекаловский, Ю.М. Полежаев, С.Ф. Пальгугев – М.: Наука, 1987. – 160 с.
24. Филатов, С.К. Высокотемпературная кристаллохимия. Теория, методы и результаты исследований / С.К. Филатов. – Л.: Недра, 1990. – 288 с.
25. Урусов, В.С. Теоретическая кристаллохимия / В.С. Урусов. – М.: Изд-во МГУ, 1987. – 275 с.
26. Рутман, Д.С. Высокотемпературные материалы из диоксида циркония / Д.С. Рутман, Ю.С. Торопов, С.Ю. Плинер [и др.] – М.: Металлургия, 1985. – 136 с.
27. Бережной, А.С. Многокомпонентные системы окислов / А.С. Бережной. – Киев: Наук. думка, 1970. – 544 с.
28. Акимов, Г.Я. Особенности фазовых превращений в мелкодисперсном диоксиде циркония, деформированном высоким гидростатическим давлением / Г.Я. Акимов, В.М. Тимченко, И.В. Горелик // Физика твердого тела. – 1994. – Т. 36. – Вып. 12. – С. 3582–3586.

29. Матренин, С.В. Техническая керамика: Учебное пособие / С.В. Матренин, А.И. Слосман. – Томск: Изд-во ТПУ, 2004. – 75 с.
30. Диаграммы состояния систем тугоплавких оксидов: Справочник. Выпуск 5. Двойные системы. Часть 1 / Отв. редактор Ф.Я. Галахов. – Л.: Наука, 1985. – 284 с.
31. Каракчиев, Л.Г. Формирование нанодисперсного диоксида циркония при золь-гель и механохимическом методах синтеза / Л.Г. Каракчиев, Е.Г. Аввакумов, О.Б. Винокурова [и др.] // Журнал неорганической химии. – 2003. – Т. 48. – № 10. – С. 1589–1595.
32. Бокий, Г.Б. Кристаллохимия / Г.Б. Бокий, изд. 3-е, перераб. и дополн. – М.: Изд-во «Наука», 1971. – 400 с.
33. Алексеенко, В.И. Адсорбционный механизм фазового превращения стабилизированного диоксида циркония / В.И. Алексеенко, Г.К. Волкова // Журнал технической физики. – 2000. – Т. 70. – Вып. 9. – С. 57–62.
34. Virkar, Anil V. The Tetragonal - Monoclinic Transformation in Zirconia: Lessons learned and future trends / Anil V. Virkar, David R. Clarke // Journal of the American Ceramic Society. – 2009. – V.92. – No. 9 – P. 1901-1920.
35. Krogstad, J.A. Effect of Yttria Content on the Zirconia Unit Cell Parameters / Jessica A. Krogstad, Maren Lepple, Yan Gao [et al.] // Journal of the American Ceramic Society. – 2011. – V. 94. – No. 12. – P. 4548–4554.
36. Заводинский, В.Г. Исследование механизма фазовой стабильности диоксида циркония, легированного магнием и кальцием / В.Г. Заводинский // Перспективные материалы. – 2005. – № 2. – С. 5–9.
37. Еремеев, С.В. Влияние кислородных вакансий на адгезию на границах раздела $\text{Nb/Al}_2\text{O}_3$ и Ni/ZrO_2 / С.В. Еремеев, Л.Ю. Немирович – Данченко, С.Е. Кулькова // Физика твердого тела. – 2008. – Т.50. – Вып.3. – С. 523-532.
38. Заводинский, В.Г. О механизме ионной проводимости в стабилизированном кубическом диоксиде циркония / В.Г. Заводинский // Физика твердого тела. – 2004. – Т. 46. – Вып. 3. – С. 441–445.

39. Бардаханов, С.П. Получение и свойства керамики из нанопорошка диоксида циркония / С.П. Бардаханов, В.А. Емелькин, В.И. Лысенко [и др.] // Физика и химия стекла. – 2009. – Т.35. – №5. – С. 710-714.
40. Барзаковский, В.П. Диаграммы состояния силикатных систем. Справочник. Выпуск четвертый. Тройные окисные системы / В.П. Барзаковский, В.В. Лапин, А.И. Бойкова [и др.]. – Л.: Наука, 1974. – 514 с.
41. Fray, D. Fuel Cells [Электронный ресурс] / D.Fray, Á. Varga, S. Mounsey // University of Cambridge – Режим доступа: <https://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/fuel-cells/printall.php> (12.04.2020).
42. Stubican, V.S. Phase Equilibria and Ordering in the System $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ / V.S. Stubican, R.C. Hink, S.P. Ray // Journal of the American Ceramic Society. – 1978. – Т. 61. – №. 1-2. – С. 17–21.
43. Trubelja, M.F. Phase Equilibria and Ordering in the System Zirconia – Hafnia – Yttria / M.F. Trubelja, V.S. Stubican // Journal of the American Ceramic Society. – 1988. – V. 71. – No. 8. – P. 662–666.
44. Нипан, Г.Д. Особенности сублимации флюоритоподобного твердого раствора системы $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-HfO}_2$ / Г.Д. Нипан // Неорганические материалы. – 1999. – Т. 35. – № 10. – С. 1252–1258.
45. Девойно, О.Г. Композиционный порошок на основе диоксида циркония, частично стабилизированный оксидом церия / О.Г. Девойно, В.В. Оковитый // Наука и техника. – 2013. – № 6. – С. 3–8.
46. Zhang, Feng. Phases in CeriaZirconia Binary Oxide $(1-x)\text{CeO}_2\text{-}x\text{ZrO}_2$ nanoparticles: The effect of particle size / Feng Zhang, Chih-Hao Chen, Jonathan C. Hanson [et al.] // Journal of the American Ceramic Society. – 2006. – V. 89. – No.3. – P. 1028–1036.
47. Гынгазов, С.А. К вопросу об определении фазового состава в объеме образцов циркониевой керамики / С.А. Гынгазов, Т.С. Франгульян, И.П. Васильев // Системы. Методы. Технологии. – 2013. – № 2 (18). – С. 102–105.

48. Pliner, S.Yu. Strengthening the zirconium oxide ceramics due to tetragonal-monoclinic transformation / S.Yu. Pliner, A.A. Dabizha // *Ogneupory*. – 1986. – № 3. – P. 58–62.
49. Буякова, С.П. Механическое поведение пористого диоксида циркония при активной деформации сжатием / С.П. Буякова, Хан Вэй, Ли Дунмы [и др.] // *Письма в ЖТФ*. – 1999. – Т. 25. – Вып. 17. – С. 44–48.
50. Акимов, Г.Я. Эволюция фазового состава и физико-механических свойств керамики $ZrO_2 + 4 \text{ mol. \% } Y_2O_3$ / Г.Я. Акимов, Г.А. Маринин, В.Ю. Каменева // *Физика твердого тела*. – 2004. – Т. 46. – Вып. 2. – С. 250–252.
51. Королёв, П.В. Рентгеновское и калориметрическое исследование порошковых нанокристаллических систем на основе ZrO_2 (Y) и Al_2O_3 со вторым нерастворимым компонентом / П.В. Королёв, А.В. Князев, И.Р. Гаврилов [и др.] // *Физика твердого тела*. – 2012. – Т. 54. – Вып. 2. – С. 252–257.
52. Colbea, C. Full Tetragonal Phase Stabilization in ZrO_2 Nanoparticles Using Wet Impregnation: Interplay of Host Structure, Dopant Concentration and Sensitivity of Characterization Technique / C. Colbea, D. Avram, B. Cojocaru [et al.] // *Nanomaterials*. – 2018. – No. 8. – P. 988–1001.
53. Филиппов, Р.А. Критический радиус включений диоксида циркония в эффекте трансформационного упрочнения керамик / Р.А. Филиппов, А.Б. Фрейдин, И.В. Хусаинова [и др.] // *Физическая мезомеханика*. – 2014. – Т.17. – №2. – С. 55-64
54. Пальгуев, С.Ф. Исследование влияния окиси алюминия на стабилизацию двуокиси циркония окисью иттрия / С.Ф. Пальгуев, В.Н. Стрекаловский, Д.С. Стефанович // *Доклады Академии наук СССР*. – 1969. – Т. 184. – № 6. – С. 1376–1379.
55. Геворкян, Э.С. Фазовые и структурные состояния в нанокристаллических порошках на основе диоксида циркония / Э.С. Геворкян, О.М. Мельник, В.А. Чишкала [и др.] // *Огнеупоры и техническая керамика*. – 2012. – № 7 – 8. – С. 26-31.

56. Милявский, В.В. Керамика на основе частично стабилизированного диоксида циркония: синтез, структура и свойства при динамическом нагружении / В.В. Милявский, А.С. Савиных, Ф.А. Акопов [и др.] // Теплофизика высоких температур. – 2011. – Т. 49. – № 5. – С. 707–712.

57. Шевченко, В.Я. Полимерные структуры с топологией трижды периодических поверхностей минимальной энергии / В.Я. Шевченко, М.М. Сычев, А.Е. Лапшин [и др.] // Физика и химия стекла. – 2017. – Т. 43. – № 6. – С. 644–648.

58. Шевченко, В.Я. Керамические материалы с топологией трижды периодических поверхностей минимальной энергии для конструкций, работающих в условиях экстремальных нагружений / В.Я. Шевченко, М.М. Сычев, А.Е. Лапшин [и др.] // Физика и химия стекла. – 2017. – Т. 43. – № 6. – С. 640–643.

59. Chevalier, J. Low Temperature Aging of Y-TZP Ceramics / J. Chevalier, B. Cales, J. Drouin // J. Am. Ceram. Soc. – 1999. – V. 82. – No. 8. – P. 2150–2154.

60. Kobayashi, K. Phase change and mechanical properties of $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ solid electrolyte after ageing / K. Kobayashi, H. Kuwajima, T. Masaki // Solid State Ionics. – 1981. – V. 3-4. – P. 489–493.

61. Sato, T. Transformation of Yttria Partially Stabilized Zirconia by Low Temperature Annealing in Air / T. Sato, S. Ohtaki, M. Shimada // Journal of Materials Science. – 1985. – V. 20. – Iss. 4. – P. 1466–1470.

62. Sato, T. Control of the Tetragonal-to-Monoclinic Phase Transformation of Yttria Partially Stabilized Zirconia in Hot Water / T. Sato, M. Shimada // Journal of Materials Science. – 1985. – V. 20. – Iss. 11. – P. 3988–3992.

63. Попов, В.В. Исследование процессов образования и устойчивости метастабильных фаз в нанокристаллическом ZrO_2 / В.В. Попов, В.Ф. Петрунин // Огнеупоры и техническая керамика. – 2007. – № 8. – С. 8-13.

64. Андрианов, Н.Т. Термическое старение керамики / Н.Т. Андрианов, Е.С. Лукин. – М.:Металлургия, 1979. – 100 с.

65. Ferrari, M. Zirconia abutments and restorations: From laboratory to clinical investigations / M. Ferrari, A. Vichi, F. Zarone // *Dental Mater.* – V. 31. – No. 3. – P. 63–76.
66. Özcan, M. Adhesion to Zirconium Dioxide Used for Dental Reconstructions: Surface Conditioning Concepts, Challenges, and Future Prospects / M. Özcan, C. A. Maziero Volpato // *Curr Oral Health Rep.* – 2015. – V. 2. – P. 190–194.
67. Шевченко, А.В. Синтез и физико-химические свойства керамики из нанокристаллического порошка диоксида циркония / А.В. Шевченко, В.В. Лашнева, Е.В. Дудник [и др.] // *Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии.* – 2011. – Т. 9. – № 4. – С. 881–893.
68. Канаки, А.В. Структура и свойства порошков ZrO_2 – MgO , синтезированных в плазме высокочастотного разряда, и керамики на их основе: дисс. ... канд. физ.-матем. наук: 01.04.07 / Канаки Алексей Владимирович. – Томск, 2015. – 147 с.
69. Кульков, С.Н. Негуковское поведение пористого диоксида циркония при активной деформации сжатием / С.Н. Кульков, В.И. Масловский, С.П. Бужкова [и др.] // *Журнал технической физики.* – 2002. – Т. 72. – Вып. 3. – С.38-43.
70. Lin, Jyung-Dong. Correlation of mechanical properties and composition in tetragonal $CeO_2 - Y_2O_3 - ZrO_2$ ceramic system / Lin Jyung-Dong, Duh Jenq-Gong // *Materials Chemistry and Physics.* – 2002. – No. 78. – Pp. 246-252.
71. Анциферов, В.Н. Фазовый состав нанодисперсных порошков диоксида циркония, стабилизированных оксидами иттрия и церия / В.Н. Анциферов, С.Е. Порозова, В.Б. Кульметьева [и др.] // *Огнеупоры и техническая керамика.* – 2012. – № 4 – 5. – С. 17-21.
72. Шевченко, А.В. Синтез и физико-химические свойства керамики из нанокристаллического порошка диоксида циркония / А.В. Шевченко, В.В. Лашнева, Е.В. Дудник [и др.] // *Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии.* – 2011. – Т. 9. – № 4. – С. 881-893.

73. Гершкович, С.И. Получение и свойства материалов на основе фаз системы $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$: автореф. дисс. ... канд. техн. наук: 05.17.11 / Гершкович Сергей Игоревич. – СПб, 1993. – 17 с.

74. Кравчик, К.В. Влияние условий осаждения гидроксидов циркония и иттрия на фрактальную структуру образующихся ксерогелей и осадков состава $0.97\text{ZrO}_2 \cdot 0.03\text{Y}_2\text{O}_3$ / К.В. Кравчик, Ю.П. Гомза, О.В. Пашкова // Неорганические материалы. – 2007. – Т. 43. – № 3. – С. 307-312.

75. Кульков, С.Н. Фазовый состав и особенности формирования структуры на основе стабилизированного диоксида циркония / С.Н. Кульков, С.П. Буюкова // Российские нанотехнологии. – 2007. – Т. 2. – № 1 – 2. – С. 119–132.

76. Андриевский, Р.А. Размерные эффекты в нанокристаллических материалах. II. Механические и физические свойства / Р.А. Андриевский, А.М. Глезер // Физика металлов и металловедение. – 2000. – Т. 89. – №1. – С. 91–112.

77. Суздалев, И.П. Дискретность наноструктур и критические размеры нанокластеров / И.П. Суздалев, П.И. Суздалев // Успехи химии. – 2006. – Т. 75. – № 8. – С. 715-752.

78. Третьяков, Ю.Д. Основные направления фундаментальных и ориентированных исследований в области материалов / Ю.Д. Третьяков, Е.А. Гудилин // Успехи химии. – 2009. – Т. 78. – Вып. 9. – С. 867–888.

79. Остроушко, А.А. Физико-химические основы получения твердофазных материалов для электронной техники и катализа: учебное пособие / А.А. Остроушко. – Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та, 2011. – 158 с.

80. Сидоров, В.И. Золь-гель синтез – эффективный способ создания наноструктур / В.И. Сидоров, Н.И. Малявский // Строительный материалы, оборудование, технологии XXI века. – 2012. – № 1. – С. 42–44.

81. Сумм, Б.Д. Объекты и методы коллоидной химии в нанохимии / Б.Д. Сумм, Н.И. Иванова // Успехи химии. – 2000. – Т. 69. – Вып. 11. – С. 995–1008.

82. Белошапко, А.Г. Динамический синтез порошка диоксида циркония / А.Г. Белошапко, А.А. Букаемский, Н.В. Губарева [идр.] // Физика горения и взрыва. – 1993. – Т. 29. – № 6. – С. 78–81.

83. Kornienko, S.V. Solid-phase reactions in powder mixtures – A divided-couple model / S.V. Kornienko, A.M. Gusak // Journal of engineering physics and thermophysics. – 1994. – V. 66. – No. 3. – P. 275–278.

84. Ремпель, А.А. Материалы и методы нанотехнологий: учебное пособие. / А.А. Ремпель, А.А. Валеева. – Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та, 2015. – 136 с.

85. Гусев, А.И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии / А.И. Гусев. – М.: Физматлит, 2005. – 416 с.

86. Рамбиди, Н.Г. Физические и химические основы нанотехнологий / Н.Г. Рамбиди, А.В. Березкин – М.: Физматлит, 2008. – 456 с.

87. Андриевский, Р.А. Получение и свойства нанокристаллических тугоплавких соединений / Р.А. Андриевский // Успехи химии. – 1994. – Т. 63. – Вып. 5. – С. 431–448.

88. Kuznetsov, P.N. Ultrafast synthesis of metastable tetragonal zirconia by means of mechanochemical activation / Kuznetsov P.N., Kuznetsova L.I., Zhuzhaev A.M. [et al.] // Applied Catalysis A: General. – 2002. – Iss. 227. – P. 299–307.

89. Панова, Т.И. Сравнительная оценка методов получения частично стабилизированного диоксида циркония / Т.И. Панова, Е.П. Савченко, Е.В. Рощина [и др.] // Журнал прикладной химии. – 1990. – Т. 63. – № 1. – С. 100–105.

90. Иванов, Ю.Ф. Структура и фазовый состав наноструктурного порошка на основе диоксида циркония, изготовленного методами плазмохимического синтеза / Ю.Ф. Иванов, Ю.Н. Туманов, Н.В. Дедов [и др.] // Физика и химия обработки материалов. – 2012. – № 5. – С. 35–45.

91. Химические методы получения керамических и полимерных наноматериалов из жидкой фазы: учебное пособие / Под общ. редакцией В.В. Лучинина, О.А. Шиловой. – СПб.:СПбГЭТУ «ЛЭТИ», 2013. – 218 с.

92. Коваленко, А.С. Особенности синтеза и исследование нанокристаллической кобальто-никелевой шпинели / А. С. Коваленко, О. А. Шилова, Л. В. Морозова [и др.] // Физика и химия стекла. – 2014. – Т. 40. – № 1. – С. 135–145.

93. Линников, О.Д. Механизм формирования кристаллического осадка при спонтанной кристаллизации солей из пересыщенных водных растворов [Электронный ресурс] / О.Д. Линников // Институт химии твёрдого тела УрО РАН – Режим доступа: <http://www.ihim.uran.ru/files/info/2015/2014-62.pdf>.

94. Морозова, Л.В. Особенности получения нанокерамики на основе стабилизированного диоксида циркония различного функционального назначения / Л.В. Морозова, Т.И. Панова, И.А. Дроздова [и др.] // Перспективные материалы. – 2011. – № S13. – С. 561-568.

95. Brinker, C.J. Sol-Gel Science: The Physics And Chemistry Of Sol-Gel Processing / C.J. Brinker, G.W. Scherer // ACADEMIC PRESS INC., Am Imprint of Elsevier, 1990. - 908 p.

96. Исследование, технология и использование нанопористых носителей лекарств в медицине / Под. ред. акад. РАН В.Я. Шевченко, акад. РАН И.О. Киселева, проф. В.Н. Соколова. – СПб:Химиздат, 2015. – 368 с.

97. Лермонтов, С.А. Эластичные аэрогели на основе метилтриметоксисилана: влияние сверхкритической среды на структурно-чувствительные свойства / С.А. Лермонтов, Н.А. Сипягина, А.Н. Малкова [и др.] // Журнал неорганической химии. – 2015. – Т. 60. – № 4. – С. 549-553.

98. Лермонтов, С.А. Новые аэрогели, химически модифицированные аминокомплексами двухвалентной меди / С.А. Лермонтов, Н.А. Сипягина, А.Н. Малкова [и др.] // Журнал неорганической химии. – 2015. – Т. 60. – № 12. – С. 1596–1601.

99. Aerogels Handbook / Eds. M.A. Aegerter, N. Leventis, M.M. Koebel – London: Springer, 2011. – 932 p.

100. Лермонтов, С.А. Гексафторацетон как новый растворитель для получения аэрогелей на основе SiO_2 / С.А. Лермонтов, А.Н. Малкова, Н.А. Сипягина [и др.] // Журнал неорганической химии. – 2015. – Т. 60. – № 5. – С. 607–611.

101. Бабко, А.К. Количественный анализ / А.К. Бабко, И.В. Пятницкий. – М.:Высшая школа, 1962. – 509 с.

102. Симоненко, Т.Л. Синтез и исследование твёрдых электролитов на основе ZrO_2 , SeO_2 и $BaCe(Zr)O_3$, легированных оксидами магния, иттрия и гадолиния: дисс. канд. хим. наук: 02.00.04 / Симоненко Татьяна Леонидовна. – СПб., 2018 – 160 с.
103. Лидин, Р.А. Справочник по общей и неорганической химии / Р.А. Лидин. – М.: Просвещение; Учеб. лит., 1997. – 256 с.
104. Бакунов, В.С. Особенности технологии высокоплотной технической керамики. Химические методы получения исходных порошков / В.С. Бакунов, Е.С. Лукин // Стекло и керамика. – 2008. – № 2. – С. 3–7.
105. Жигачев, А.О. Синтез, структура и свойства наноструктурированных циркониевых керамик на основе природного минерала – бадделеита: дисс. канд. ф.-м. наук: 01.04.07 / Жигачев Андрей Олегович. – Тамбов, 2016 – 134 с.
106. Вассерман, И.М. Химическое осаждение из растворов / И.М. Вассерман. – Л.: Химия, 1980. – 208 с.
107. Анциферов, В.Н. Влияние добавок водорастворимых полимеров на фазовый состав и размеры частиц диоксида циркония при осаждении из растворов солей / В.Н. Анциферов, С.Е. Порозова, В.Б. Кульметьева // Физика и химия стекла. – 2012. – Т. 38. № 3. – С. 402–408.
108. Фенелонов, В.Б. Введение в физическую химию формирования супрамолекулярной структуры адсорбентов и катализаторов / В.Б. Фенелонов. – Новосибирск: Изд. СО РАН, 2002. – 414 с.
109. Panova, T.I. Synthesis and Investigation of Properties of Nanocrystalline Dioxides Zirconia and Hafnia / T.I. Panova, L.V. Morozova, I.G. Polyakova // Glass Physics and Chemistry. – 2011. – Vol. 37. – No. 2. – Pp. 179–187.
110. Канажевский, В.В. Сравнение строения комплексов соединений циркония в растворах со строением наночастиц сульфатированного оксида циркония: дис. ... канд. хим. наук: 01.04.17 / Канажевский Владислав Вацлавович. – Новосибирск, 2006. – 129 с.

111. Зюзин, Д.А. Структурные особенности неупорядоченных гидроксидов циркония / Д.А. Зюзин, Э.М. Мороз, А.С. Иванова [и др.] // Кристаллография. – 2003. – Т. 48. – № 3. – С. 458–460.
112. Елинсон, С.В. Аналитическая химия Zr и Hf / С.В. Елинсон, К.И. Петров. – М.: Наука, 1965. – 240 с.
113. Шабанова, Н.А. Химия и технология нанодисперсных оксидов: Учебное пособие / Н.А. Шабанова, В.В. Попов, П.Д. Саркисов. – М.: ИКЦ «Академкнига», 2006. – 309 с.
114. Panova, T.I. Synthesis and Investigation of the Structure of Ceramic Nanopowders in the ZrO_2 – CeO_2 – Al_2O_3 System / T.I. Panova, M.Yu. Arsent'ev, L.V. Morozova [et al.] // Glass Physics and Chemistry. – 2010. – Vol. 36. – No. 4. – P. 470–477.
115. Курапова, О.Ю. Взаимосвязь методики синтеза, фазообразования и дисперсности порошков-прекурсоров керамики итогового состава $9 CaO - 91 ZrO_2$ / О.Ю. Курапова, В.Г. Конаков, С.Н. Голубев [и др.] // Новые огнеупоры. – 2014. – № 4. – С. 47-52.
116. Хасанов, О.Л. Эффекты мощного ультразвукового воздействия на структуру и свойства наноматериалов: учебное пособие / О.Л. Хасанов, Э.С. Двилис, В.В. Полисадова [и др.] – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2008. – 149 с.
117. Баранчиков, А.Е. Сонохимический синтез неорганических материалов / А.Е. Баранчиков, В.К. Иванов, Ю.Д. Третьяков // Успехи химии. – 2007. – Т. 76. – № 2. – С. 147–168.
118. Мескин, П.Е. Синтез высокодисперсных оксидных порошков в гидротермальных условиях при одновременном ультразвуковом воздействии / П.Е. Мескин, А.Е. Баранчиков, В.К. Иванов [и др.] // Неорганические материалы. – 2004. – Т. 40. – № 10. – С. 1208–1215.
119. Третьяков, Ю.Д. Основы криохимической технологии / Ю.Д. Третьяков, Н.Н. Олейников, А.П. Можаяев. – М.: Высшая школа, 1987. – 142 с.

120. Альмяшева, О.В. Размер, морфология и структура частиц нанопорошка диоксида циркония, полученного в гидротермальных условиях / О.В. Альмяшева, Б.А. Федоров, А.В. Смирнов [и др.] // Наносистемы: физика, химия, математика. – 2010. – Т. 1. – № 1. – С. 26-36.

121. Пожидаева, О.В. Влияние условий гидротермального синтеза на фазовое состояние и размер частиц ультрадисперсного диоксида циркония / О.В. Пожидаева, Э.Н. Корыткова, И.А. Дроздова [и др.] // Журнал общей химии. – 1999. – Т. 69. – Вып. 8. – С. 1265-1269.

122. Рудковская, Л.М. Наноструктурный диоксид циркония, синтезированный гидротермальным методом из продуктов разложения цирконового концентрата / Л.М. Рудковская, Р.Н. Пшеничный, Т.В. Павленко [и др.] // Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии. – 2012. – Т. 10. – № 2. – С. 351–360.

123. Сирота, В.В. Влияние давления прессования на структуру и механические свойства керамики ZrO_2 -8% Y_2O_3 / В.В. Сирота, Е.В. Груздева, В.В. Иванисенко // Научные ведомости. Серия: Математика. Физика. – 2012. – № 11. – С. 118–124.

124. Бакунов, В.С. Керамика из высокогнетупорных окислов / В.С. Бакунов, В.Л. Балкевич, А.С. Власов [и др.]; под ред. Д.Н. Полубояринова, Р.Я. Попильского. – М.: Металлургия, 1979. – 100 с.

125. Бакунов, В.С. Технология керамики как процесс аккумуляции и диссипации энергии / В.С. Бакунов, А.В. Беляков // Конструкции из композиционных материалов. – 2005. – Вып. 2 – С. 9–18.

126. Суржиков, А.П. Изучение процессов консолидации ультрадисперсных порошков стабилизированного диоксида циркония при обжиге в интервале температур 1300...1600 °С / А.П. Суржиков, С.А. Гынгазов, Т.С. Франгульян // Системы. Методы. Технологии. – 2013. – № 2 (18). – С. 106–109.

127. Дубок, В.А. Изменение размеров пор при спекании различных порошков частично стабилизированного диоксида циркония / В.А. Дубок, М.И. Кабанова, Н.П. Павленко // Порошковая металлургия. – 1988. – №12. – С.18-23.

128. Бардаханов, С.П. Керамика из нанопорошков и ее свойства / С.П. Бардаханов, В.И. Лысенко, А.В. Номоев [и др.] // Стекло и керамика. – 2008. – № 12. – С. 10–13.

129. Дудник, Е.В. Спекание ультрадисперсных порошков на основе диоксида циркония / Е.В. Дудник, З.А. Зайцева, А.В. Шевченко [и др.] // Порошковая металлургия. – 1995. – № 5 – 6. – С. 43-49.

130. Шрагер, Э.Р. Механические свойства нанокристаллической ZrO_2 и Al_2O_3 керамики при интенсивных динамических нагрузках / Э.Р. Шрагер, В.А. Скрипняк, С.Н. Кульков, В.А. Могилев // Научная сессия МИФИ-2003. Ч. 2. II научно-техническая конференция «Научно-инновационное сотрудничество». – М., 2003. – С. 175–177.

131. Андриевский, Р.А. Свойства нанокристаллических тугоплавких соединений (Обзор) / Р.А. Андриевский // Порошковая металлургия. – 1993. – № 11/12. – С. 85–91.

132. Акимов, Г.Я. Влияние размера зерна на формирование нанофазной структуры и трибологические свойства поверхности трения керамики из частично стабилизированного диоксида циркония / Г.Я. Акимов, Г.А. Маринин, Э.В. Чайка [и др.] // Журнал технической физики. – 2007. – Т. 77. – Вып. 10. – С. 114–117.

133. Савченко, Н.Л. Фазовый состав и механические свойства диоксид–циркониевой керамики, полученной высокотемпературным спеканием в вакууме / Н.Л. Савченко, Т.Ю. Саблина, Т.М. Пелетина [и др.] // Порошковая металлургия. – 1993. – № 9 – 10. – С. 80–83.

134. Порозова, С.Е. О некоторых особенностях компактирования нанопорошков диоксида циркония при получении объемных материалов / С.Е. Порозова, Д.С. Вохмянин, В.Б. Кульметьева // Огнеупоры и техническая керамика. – 2013. – № 9. – С. 10-14.

135. Рыбакова, У.С. Технология создания биосовместимых покрытий на имплантаты / У.С. Рыбакова, С.С. Ивасев, Д.В. Раводина // Решетневские чтения. – 2016. – № 20. – Т. 2. – С. 341–342.

136. Оковитый, В.А. Процесс получения композиционного порошка на основе гидроксиапатита и диоксида циркония для нанесения плазменных биокерамических покрытий / В.А. Оковитый, Ф.И. Пантелеенко, А.Ф. Пантелеенко [и др.] // Наука и техника. – 2013. – № 1. – С. 31–38.

137. Hernán, Santa Cruz. Nanocrystalline ZrO_2 ceramics with idealized macropores / Hernán Santa Cruz, José Spino, Georg Grathwohl // Journal of the European Ceramic Society. – 2008. – Vol. 28. – Iss. 9. – Pp 1783-1791.

138. Ануфриев, А.О. Влияние порообразующих добавок на структуру керамики на основе ZrO_2 / А.О. Ануфриев, С.П. Буякова, В.В. Промахов // Письма в ЖТФ. – 2014. – Т. 25. – Вып. 4. – С. 194-198.

139. Гузман, И.Я. Высокоогнеупорная пористая керамика / И.Я. Гузман. – М.: Стройиздат. 1969. – 208 с.

140. Гузман, И.Я. Некоторые принципы образования пористых керамических структур, свойств и применение / И.Я. Гузман // Стекло и керамика. – 2003. – №9. – С. 28-31.

141. Кротилов, В.А. Влияние добавки алюмоорганического соединения на спекание и свойства керамики на основе диоксида циркония / В.А. Кротилов, В.Б. Глушкова, В.А. Кржижановская [и др.] // Сборник материалов работы Второго съезда Российского керамического общества и тезисов докладов научно-практической конференции «Проблемы ультрадисперсного состояния» (29 июня – 1 июля, 1999, Санкт-Петербург). – СПб, 2000. – С. 51.

142. Гращенков, Д.В. Керамические волокна оксида алюминия и материалы на их основе // Д.В. Гращенков, Ю.А. Балинова, Е.В. Тинякова // Стекло и керамика. – 2012. – № 4. – С. 32-35.

143. Комоликов, Ю.И. Технология керамических микро- и ультрафильтрационных мембран / Ю.И. Комоликов, Л.А. Благинина // Огнеупоры и техническая керамика. – 2002. – № 5. – С.20–28.

144. Садовой, М.А. Клеточные матрицы (скаффолды) для целей регенерации кости: современное состояние проблемы / М.А. Садовой, П.М.

Ларионов, А.Г. Самохин [и др.]// Хирургия позвоночника. – 2014. – № 2. – С. 79-86.

145. Фомин, А.С. Синтез нанопорошков гидроксиапатита для медицинских применений / А.С. Фомин, В.С. Комлев, М.С. Баринов [и др.] // Перспективные материалы. – 2006. – № 2. – С. 51-55.

146. Крутько, В.К. Синтетический гидроксиапатит – основа костнозамещающих биоматериалов / В.К. Крутько, А.И. Кулак, О.Н. Мусская [и др.] // София: электронный научно-просветительский журнал. – 2017. – № 2. – С. 50-57.

147. Владимиров, Ю.А. Биофизика: Учебник. /Ю.А. Владимиров, Д.И. Рощупкин, А.Я. Потапенко [и др.]. – М.: Медицина. 1983. – 273 с.

148. Путляев, В.И. Современные биокерамические материалы / В.И. Путляев // Соросовский образовательный журнал. – 2004. – Т. 8. – № 1. – С. 44–50.

149. Gleiter, H. Nanostructured materials: state of the art and perspectives / H. Gleiter // Nanostructured Materials. – 1995. – V. 6. – Iss. 1 – 4. – P. 3–14.

150. Поздняков, В.А. Об обобщенных структурно-масштабных состояниях материалов с ультрадисперсной структурой / В.А. Поздняков // Кристаллография. – 2003. – Т. 48. – № 4. – С. 753–757.

151. Альмяшева, О.В. Термическая устойчивость и каталитические свойства композита аморфный Al_2O_3 – нанокристаллический ZrO_2 / О.В. Альмяшева, Е.А. Власов, В.Б. Хабенский [и др.] // Журнал прикладной химии. – 2009. – Т. 82. – Вып. 2. – С. 224–228.

152. Петров, И.М. Потребление диоксида циркония для выпуска высокотехнологичной керамики / И.М. Петров // Разведка и охрана недр. – 2011. – № 6. – С. 90–92.

153. Лебеденко, И.Ю. Цирконий, циркон, диоксид циркония / И.Ю. Лебеденко, В.И. Хван, М.С. Деев [и др.] // Российский стоматологический журнал. – 2008. – № 4. – С. 50–54.

154. Лебеде́нко, И.Ю. Диоксид циркония в стоматологическом материаловедении / И.Ю. Лебеде́нко, В.И. Хван, С.В. Анисимова [и др.] // Российский стоматологический журнал. – 2010. – № 2. – С.4-6.
155. Soon, G. Review of zirconia-based bioceramic: Surface modification and cellular response / Ginny Soon, Belinda Pingguan-Murphy, Khin Wee Lai [et al.]// Ceramics International. – 2016. – Vol. 42. – Iss. 11.– P. 12543-12555.
156. Буякова, С.П. Пористая циркониевая керамика для эндопротезирования костной ткани / С.П. Буякова, С.Н. Кульков, И.А. Хлусов // Физическая мезомеханика. – 2004. – Т. 7. – ч. 2. – С. 127-130.
157. Захаров, З.Д. Современные керамические материалы, используемые в ортопедической стоматологии для изготовления зубных протезов / З.Д. Захаров // Стоматология. – 2009. – № 2. – С.80-82.
158. Piconi, C. Review Zirconia as a ceramic biomaterial / C. Piconi, G. Massaro // Biomaterials. – 1999. – V. 20. – P. 1–25.
159. Крутько, В.К. Термические превращения в композитах на основе гидроксиапатита и диоксида циркония / В.К. Крутько, А.И. Кулак, О.Н. Мусская // Неорганические материалы. – 2017. – Т. 53. – № 4. – С. 427–434.
160. Kim, H.W. Porous ZrO_2 bone scaffold coated with hydroxyapatite with fluorapatite intermediate layer / H.W. Kim, S.Y. Lee, C.J. Bae [et al.] // Biomaterials. – 2003. – Vol. 24. – Pp. 3277–3284.
161. Kim, H.W. Effect of CaF_2 on densification and properties of hydroxyapatite–zirconia composites for biomedical applications / H.W. Kim, Y.J. Noh, Y.H. Koh, [et al.] // Biomaterials. – 2002. – Vol. 23. – Pp. 4113–4121.
162. Sang-Hyun, An. Porous zirconia/hydroxyapatite scaffolds for bone reconstruction / Sang-Hyun An, Takuya Matsumoto, Hiroyuki Miyajima [et al.] // Dental Materials. – 2012. – Vol. 28. – Iss. 12. – Pp. 1221-1231.
163. Ильичева, А.А. Керамика на основе диоксида циркония в стоматологическом материаловедении / А.А. Ильичева, Н.А. Михайлина, О.И. Пенькова [и др.] // Институт металлургии и материалов им. А.А. Байкова РАН – 70 лет: сборник статей. – М.: Интерконтакт Наука, 2008. – С. 488–490.

164. Giezendanner, C. Clear Commitment to Quality Dentistry - Part 2 Today's Dentistry is Increasingly Influenced by Digitalization and CAD/CAM Technology / C. Giezendanner, P. Giezendanner // Spectrum dialogue. – 2014. – V. 5. – No. 3(16). – P. 190–199.

165. Цветков, П.С. Состояние и перспективы развития российского производства циркония [Электронный ресурс] / П.С. Цветков // Российский экономический интернет журнал. – 2019. – № 3 – Режим доступа: <http://www.e-rej.ru/Articles/2019/Tsvetkov.pdf> (21.04.2020).

166. Шевченко, В.Я. Строение ультрадисперсных частиц-кентавров диоксида циркония / В.Я. Шевченко, А.Е. Мадисон, В.Б. Глушкова // Физика и химия стекла. – 2001. – Т. 27. – № 3. – С. 419–428.

167. Глушкова, В.Б. Получение наноразмерных порошков твердых растворов систем $ZrO_2 - CeO_2$ и $HfO_2 - CeO_2$ / В.Ю. Глушкова, Т.И. Панова // Неорганические материалы. – 2006. – Т. 42. – № 10. – С. 1182–1189.

168. Chevalier, J. Low-Temperature Degradation of Zirconia and Implications for Biomedical Implants / J. Chevalier, L. Gremillard, S. Deville // Annu. Rev. Mater. Res. – 2007. – V. 37. – No. 1. – Pp. 1–32.

169. Лермонтов, С.А. Влияние условий синтеза на свойства аэрогелей на основе метилтриметоксисилана / С.А. Лермонтов, Н.А. Сипягина, А.Н. Малкова [и др.] // Журнал неорганической химии. – 2014. – Т. 59. – № 12. – С. 1641–1644.

170. Ёров, Х. Э. Метил-трет-бутиловый эфир как новый растворитель для получения бинарных аэрогелей SiO_2-TiO_2 . / Х.Э. Ёров, Н.А. Сипягина, А.Н. Малкова [и др.] // Неорганические материалы. – 2016. – Т. 52. – № 2. – С. 197–204.

171. Лермонтов, С.А. Управление гидрофобностью/гидрофильностью аэрогелей на основе SiO_2 : роль сверхкритического растворителя / С.А. Лермонтов, А.Н. Малкова, Н.А. Сипягина [и др.] // Журнал неорганической химии. – 2015. – Т. 60. – № 10. – С. 1283–1286.

172. Koval'ko, N.Yu. Synthesis and Comparative Studies of Xerogels, Aerogels, and Powders Based on the $ZrO_2-Y_2O_3-CeO_2$ System / N.Yu. Koval'ko, M.V.

Kalinina, A.N. Malkova [et al.]// Glass Physics and Chemistry. – 2017. – V.43. – No. 4. – Pp. 368–375.

173. Fedorenko, N. Yu. Influence of Xerogel Synthesis Conditions in the ZrO_2 – Y_2O_3 – CeO_2 System on the Properties of Powders and Ceramics Based on Them / N.Yu. Fedorenko, S.V. Myakin, V.M. Frank [et al.] // Glass Physics and Chemistry. – 2020. – Vol. 46. – No. 2. – P. 176–180.

174. Морозова, Л.В. Синтез и исследование наноконпозиций на основе диоксида циркония с целью создания новых биоматериалов / Л.В. Морозова, М.В. Калинина, Н.Ю. Ковалько [и др.] //Физика и химия стекла. – 2012. – Т. 38. – № 6S. – С.346–352.

175. Morozova, L.V. Preparation of Zirconia-Based Nanoceramics with a High Degree of Tetragonality / L.V. Morozova, M.V. Kalinina, N.Yu. Koval'ko [et al.] // Glass Physics and Chemistry. – 2014. – Vol. 40. – No. 3. – Pp. 352–355.

176. Koval'ko, N.Yu. Liquid-phase Synthesis and Investigation of Powders Based on Zirconium Dioxide / N.Yu. Koval'ko, A.S. Dolgin, L.N. Efimova [et al.] // Glass Physics and Chemistry. – 2018. – Vol. 44. – No. 6. – Pp.611–616.

177. Альмяшева, О.В. Синтез и свойства нанокристаллических порошков и нанокерамики на основе диоксида циркония / О.В. Альмяшева, Э.Н. Корыткова, А.А. Малков [и др.] // Сборник научных трудов «Химия поверхности и синтез наноразмерных систем», под ред. А.А. Малыгина. – СПб.: СПбГТИ (ТУ), 2002. – С. 13–20.

178. Koval'ko, N.Yu. Comparative Study of Powders Based on the ZrO_2 – Y_2O_3 – CeO_2 System Obtained by Various Liquid Phase Methods of Synthesis / N.Yu. Koval'ko, M.V. Kalinina, T.P. Maslennikova [et al.] // Glass Physics and Chemistry. – 2018. – Vol. 44. – No. 5. – P. 433–439.

179. Пожидаева, О.В. Формирование нанокристаллов диоксида циркония в гидротермальных средах различного химического состава/ О.В. Пожидаева, Э.Н. Корыткова, Д.П. Романов [и др.] // Журнал общей химии. – 2002. – Т. 72. – Вып. 6. – С. 910-914.

180. Уэндландт, У. Термические методы анализа / У. Уэндландт – М.: Мир, 1978. – 526 с.
181. Нечипоренко, А.П. Донорно-акцепторные свойства поверхности твердофазных систем. Индикаторный метод. / А.П. Нечипоренко – СПб.: Изд. «Лань», 2017. – 284 с.
182. Иконникова, К.В. Теория и практика рН-метрического определения кислотно-основных свойств поверхности твердых тел / К.В. Иконникова, Л.Ф. Иконникова, Т.С. Минакова [и др.] – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2011. – 85 с.
183. Ларионов, М.И. Исследование кислотно-основных и адсорбционных свойств веществ оксидной природы: дисс. ... канд. хим. наук: 02.00.11 / Ларионов Максим Игоревич. – СПб, 2016. – 169 с.
184. Моррисон, С. Химическая физика поверхности твердого тела / С. Моррисон. – М.: Мир, 1980. – 488 с.
185. Сычев, М.М. Кислотно-основные характеристики поверхности твердых тел и управление свойствами материалов и композитов / М.М. Сычев, Т.С. Минакова, Ю.Г. Слизов, [и др.] – СПб: Химиздат, 2016. – 271 с.
186. Васильева, И.В. Электронно-лучевое модифицирование поверхности оксидных материалов (SiO_2 , BaTiO_3) / И.В. Васильева, С.В. Мякин, Е.В. Рылова [и др.] // Журнал физической химии. – 2002. – Т. 76. – № 1. – С. 84-89.
187. Sychoy, M.M. Surface functional transformations in $\text{BaTiO}_3 - \text{CaSnO}_3$ ceramics in the course of milling / M.M. Sychoy, N.V. Zakharova, S.V. Mjakin // Ceramics International. – 2013. – V. 39. – Pp. 6821-6826.
188. Krumm, S. An interactive Windows program for profile fitting and size/strain analysis / S. Krumm // Materials Science Forum. – 1996. – Vol. 228—231. – P. 183 – 188.
189. Уманский, Я.С. Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия / Я.С. Уманский, Ю.А. Скаков, А.Н. Иванов [и др.]. – М.: Металлургия, 1982. – 632 с.

190. Грег, С. Адсорбция, удельная поверхность, пористость / С. Грег, К. Синг; пер. с англ. А. П. Карнаухова. – 2-е изд. – М.: Мир, 1984. – 306 с.
191. Дударко, О.А. Изучение структуры фосфорилсодержащих ксерогелей методом просвечивающей электронной микроскопии./ О.А. Дударко, Ю.Л. Зуб // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2014. – Т. 14. – Вып. 6. – С .895-901.
192. ГОСТ 21216 – 2014. Сырье глинистое. Методы испытаний // М.: Стандартиформ, 2015.
193. ГОСТ 473.4 – 81 Изделия химически стойкие и термостойкие керамические. Метод определения кажущейся плотности и кажущейся пористости // М.: Издательство стандартов, 1981.
194. Иродов, И.Е. Волновые процессы / И.Е. Иродов. – М.: Лаборатория базовых знаний, 2003. – 280 с.
195. Бошицкая, Н.В. Смачивание образцов оксидов алюминия, циркония, кремния и титана плазмой крови человека и физиологическим раствором / Н.В. Бошицкая //Адгезия расплавов и пайка материалов. – 2010. – Вып. 43. – С. 48-54.
196. Kokubo, T. Solutions able to reproduce in vivo surface-structure changes in bioactive glass-ceramic A-W /T. Kokubo, H. Kushitani, S. Sakka [et al.]//Journal of Biomedical Materials Research. – 1990. – Iss. 24. – P. 721-734.
197. Фролов, Ю.Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы. Учебник для вузов. 2-е изд., перераб. и доп. /Ю.Г. Фролов. – М.: Химия, 1988. – 464 с.
198. Блинова, М.И. Действие меланинов из черных дрожжевых грибов на культивируемые клетки человека. I. Пролиферация кератиноцитов и фибробластов/М.И. Блинова, Н.М. Юдинцева, Н.В. Калмыкова [и др.] // Цитология. – 2002. – Т. 44. – № 8. – С. 780–787.
199. Воронкина, И.В. Изменение пролиферативной и миграционной активности соматических клеток млекопитающих под действием фракций целомической жидкости регенерирующей морской звезды зависит от присутствия

матриксных металлопротеиназ / И.В. Воронкина, Н.С. Шарлаимова, М.И. Блинова [и др.] // Цитология. – 2003. – Т. 45. – № 9. – С. 861-865.

200. Александрова, О.И. Сравнительная оценка цитотоксичности антимикробных глазных капель / О.И. Александрова, И.Н. Околов, Ю.В. Тахтаев [и др.] // Вопросы офтальмофармакологии. – 2015. – Т. VIII. – № 1. – С. 89-97.

201. Wakuri, S. Cytotoxicity study of 32 MEIC chemicals by colony formation and ATP assays / S. Wakuri, J. Izumi, K. Sasaki [et al.] // Toxicity in vitro. – 1993. – No. 7. – P. 517-531.

202. Каркищенко, Н.Н. Классические и альтернативные модели в лекарственной токсикологии / Н.Н. Каркищенко // Биомедицина. – 2006– № 4. – С. 5-23.

203. Данлыбаев, Г.А.. Цитотоксичность карбонилсодержащих соединений / Г.А. Данлыбаев, А.А. Жилкибаев, В.А. Рыков [и др.] // Биотехнология. Теория и практика. – 2012. – № 3. – С. 49-54.

204. ГОСТ ISO 10993 Изделия медицинские // М.: Стандартиформ, 2011.

205. ГОСТ ИСО 33044 Принципы надлежащей лабораторной практики. // М.: Стандартиформ, 2014 г.

206. Губанова, Н.Н. Золь-гель синтез и физико-химическое исследование пористых объемных и тонкопленочных материалов на основе диоксида циркония и диоксида кремния, легированного платиной и палладием: дисс. ... канд. хим. наук: 02.00.04, 02.00.01 / Губанова Надежда Николаевна. – СПб, 2019. – 178 с.

207. Накамото, К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений: Пер с англ./ К. Накамото. – М.: Мир, 1991. – 536 с.

208. Волькенштейн, М.В. Колебания молекул. Изд. 2-е, перераб. / М.В. Волькенштейн, Л.А. Грибов, М.А. Ельяшевич [и др.] – М.: «Наука», 1972. – 700 с.

209. Шишмаков, А.Б. Карбонизация порошковой целлюлозы, модифицированной диоксидами кремния и циркония / А.Б. Шишмаков, Ю.В. Микушина, О.В. Корякова, М.С. Валова [и др.] // Химия растительного сырья. – 2009. – №1. – С. 49-52.

210. Кесслер, И. Методы инфракрасной спектроскопии в химическом анализе. / И. Кесслер. – М.: Мир, 1964. – 288 с.
211. Никитин, Е.А. Изучение структурных особенностей цирконогелей квантово-химическим и ИК-спектроскопическим методами. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». – 2009. – Вып. 1. – № 12. – С. 32–36.
212. Юхневич, Г.В. Инфракрасная спектроскопия воды. / Г.В. Юхневич. – М.: Наука, 1973. – 207с.
213. Yashima, M. Oxygen-induced structural change of the tetragonal phase around the tetragonal-cubic phase boundary in $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ solid solutions / M. Yashima, S. Sasaki, M. Kakihana [et al.] // Acta Cryst. B. – 1994. – V. 50. – Iss. 6. – P. 663–672.
214. Агаркова, Е.А. Влияние фазового состава и локальной кристаллической структуры на транспортные свойства твердых растворов $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ и $\text{ZrO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3$ / Е.А. Агаркова, М.А. Борик, В.Т. Бублик [и др.] // Известия вузов. Материалы электронной техники. – 2018. – Т. 21. – № 3. – С. 156–165.
215. Химич, Н.Н. Золь-гель синтез дисперсных частиц ZrO_2 / Н.Н. Химич, О.В. Семашко, Е.Н. Химич [и др.] // Журнал прикладной химии. – 2006. – Т. 79. – № 3. – С. 358–362.
216. Бахшиев, Н.Г. Спектроскопия межмолекулярных взаимодействий. / Н.Г. Бахшиев. – Л.: Наука, 1972. – 265 с.
217. Акимов, Г.Я. Роль пористости в эволюции фазового состава и формировании текстуры на поверхности трения керамики из частично стабилизированного диоксида циркония / Г.Я. Акимов, Г.А. Маринин, Э.В. Чайка // Письма в ЖТФ. – 2006. – Т. 32. – Вып. 3. – С. 49–54.
218. Жарныльская, А.Л. Влияние природы анионов солей алюминия, применяемых для синтеза прекурсора керамики $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$, на стабилизацию тетрагональной модификации диоксида циркония / А.Л. Жарныльская, В.В. Вольхин, Х. Ройтер // Журнал прикладной химии. – 2009. – Т. 82. – Вып. 8. – С. 1268–1272.

219. Koval'ko, N.Yu. Preparation and Study of Porous Ceramics Based on Zirconium Dioxide for Endoprosthesis / N.Yu. Koval'ko, M.A. Ponomareva, T.V. Khamova [et al.] // Glass Physics and Chemistry. – 2019. – Vol. 45. – No. 6. – P. 551–554.
220. Баринов, С.М. Прочность технической керамики / С.М. Баринов, В.Я. Шевченко. – М.: Наука. 1996. – 160 с.
221. Koval'ko, N.Yu. Study of the Lyophilic Properties and Cytotoxicity of Nanostructured Bioceramics Based on the $\text{ZrO}_2 - \text{Y}_2\text{O}_3 - \text{CeO}_2$ and $\text{ZrO}_2 - \text{Y}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$ Systems/ N.Yu. Koval'ko, M.V. Kalinina, L.V. Morozova [et al.] //Glass Physics and Chemistry. – 2016. – V.42. – No. 6. – P. 609-614.
222. Ковалько, Н.Ю. Биосовместимость нанокерамики на основе диоксида циркония с культивируемыми клетками. / Н.Ю. Ковалько, К.А. Колобов, М.В. Калинина [и др.] // Цитология. – 2016. – Т.58. – №11. – С.891-896.
223. Yeoh, G. Spectrum of histological changes reactive to prosthetic breast implants: a clinopathological study of 84 patients / G. Yeoh, P. Russell, E. Jenkins// Pathology. – 1996. – Vol. 28. – No. 3 – P. 232-235.
224. Серебрянникова, С.Н. Механизмы регуляции клеточных реакций в очаге асептического воспаления. / С.Н. Серебрянникова, И.Ж. Семинский, И.В. Клименков [и др.] //Сибирский медицинский журнал. – 2012. – № 1. – С. 71–73.
225. Koval'ko, N.Yu., Effect of t- ZrO_2 -Based Ceramic Samples on the Condition of Muscular and Connecting Tissues in Experimental Animals with Intramuscular Introduction / N.Yu. Koval'ko, M.V. Kalinina, D.N. Suslov [et al.] // Inorganic Materials: Applied Research. – 2019. – Vol. 10. – No. 5. – P. 1109–1114.

ПРИЛОЖЕНИЕ № 1. Патент RU № 2536593

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ

**ПАТЕНТ**

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2536593

**СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ
ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ ДЛЯ РЕСТАВРАЦИОННОЙ
СТОМАТОЛОГИИ**

Патентообладатель(ли): *Федеральное государственное бюджетное
учреждение науки Ордена Трудового Красного Знамени
Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова
Российской академии наук (ИХС РАН) (RU)*

Автор(ы): *с.м. на обороте*

Заявка № 2013141665

Приоритет изобретения **10 сентября 2013 г.**

Зарегистрировано в Государственном реестре
изобретений Российской Федерации **27 октября 2014 г.**

Срок действия патента истекает **10 сентября 2033 г.**

*Врио руководителя Федеральной службы
по интеллектуальной собственности*

Л.Л. Кирий



**ПРИЛОЖЕНИЕ № 2. Письмо от АО «ЧМЗ» (Госкорпорация «Росатом») с
подтверждением перспективности запатентованной технологии получения
порошков на основе $t\text{-ZrO}_2$ на основании проведенных испытаний**



**АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО
«ЧЕПЕЦКИЙ МЕХАНИЧЕСКИЙ
ЗАВОД»
(АО ЧМЗ)**

ул. Белова, д. 7, г. Глазов
Удмуртская Республика, 427622
телефон: (34141) 3-60-70
e-mail: chmz@rosatom.ru
http://www.chmz.net

Директору ИХС РАН
Д.т.н. И.Ю. Кручинной
ИХС РАН, наб. Макарова, 2
199034, Санкт-Петербург, Россия

25.06.2020 № 19-143/9214-ИС

На № _____ от _____

О перспективности сотрудничества

Уважаемая Ирина Юрьевна!

Настоящим письмом информируем Вас, что в рамках проведенного на нашем предприятии исследования, запатентованная технология (патент RU № 2536593), патентообладателем которого является Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Трудового Красного Знамени Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова Российской академии наук (ИХС РАН), признана перспективной для дальнейшего развития актуального рыночного направления «Создание наноструктурированного порошка для биокерамики, триботехики и 3D печати на основе тетрагональной модификации диоксида циркония». Отличительными особенностями данного способа синтеза порошка диоксида циркония являются: (1) Наличие запатентованной технологии; (2) Простое аппаратное оформление технологического процесса; (3) Высокие технические характеристики; (4) Использование в качестве сырья раствора оксинитрата циркония, являющегося промежуточным продуктом производства АО «ЧМЗ».

В рамках заключенного договора между АО «ТВЭЛ» и ИХС РАН (г. Санкт-Петербург) по лабораторной технологии был получен порошок диоксида циркония с использованием в качестве исходного сырья оксинитрата циркония, произведенного на АО «ЧМЗ». Полученные результаты исследований синтезированных порошков по предложенной в ИХС РАН технологии дают основания сделать вывод о перспективности внедрения данной технологии на нашем АО «ЧМЗ» в рамках реализации проекта «Создание наноструктурированного порошка для биокерамики, триботехики и 3D печати на основе тетрагональной модификации диоксида циркония».

С уважением,
Заместитель генерального директора по
развитию неядерных бизнесов –
руководитель ГРНБ

Бузанаков Павел Андреевич
8 (34141) 9-64-68



А.В. Сапегин

ПРИЛОЖЕНИЕ № 3. Отчет о результатах исследования керамических материалов на основе $t\text{-ZrO}_2$ в экспериментах *in vivo* (ПСПбГМУ им. акад.

И.П. Павлова Минздрава РФ)

ОТЧЕТ

Экспериментальное исследование композитного (ZrO_2) материала

Цель исследования: изучить реакцию мягких тканей экспериментальных животных на введение пластин из композитных (ZrO_2) материалов.

Материалы и методы:

10 крысам самцам линии Wistar, весом 250 – 300 грамм, без признаков острого или хронического заболевания, под наркозом: Sol. Zoletil 100 - 0,1 мл на 0,1 кг массы животного, Sol. Rometerum 20 mg/ml – 0,0125 мл на 0,1 кг массы животного, внутривенно, выполняли разрез по внутренней поверхности правой тазовой конечностей. Выделяли musculus adductor magnus, между волокон которой помещали циркониевую пластинку прямоугольной формы, размерами 11,0 x 0,5 x 0,15 мм. Аналогичную пластинку помещали подкожно в reg. interscapularis sinistra. Все операции проводили в асептических, стерильных условиях. Стерилизацию циркониевых пластинок осуществляли кипячением в течение 30 минут. Структура материала при этом не изменялась. Срок наблюдения составил: 30, 60, 90, 195 дней. После наложения наружного шва крысы содержались группами в соответствии с ГОСТ 33216-2014 «Правила работы с лабораторными грызунами и кроликами». Животные получали свободный доступ к воде и стандартную диету, которая включала комбикорм ПК 120-1. После операции все животные были активны, негативного влияния имплантации материалов на животных не выявлено, о чем свидетельствовало отсутствие воспалительных процессов в зоне имплантации.

Выведение животных из эксперимента: CO_2 . Материал с окружающей тканью забирали для гистологического исследования.

Извлеченный материал фиксировали в 10% нейтральном формалине на фосфатном буфере (pH 7,4) не менее 24 часов. После фиксации материала, циркониевая пластина удалялась из окружающих её тканей. Использовали стандартную гистологическую методику со спиртами возрастающей концентрации, материал заливали в парафиновые блоки. Парафиновые срезы толщиной 5мкм окрашивали гематоксилином Карazzi и эозином (Bio-Optica, Италия). Срезы изучали под световым микроскопом Leica DM750 (Германия), фотосъемку выполняли с помощью фотокамеры ICC50 (Leica, Германия).

При выполнении экспериментальных исследований руководствовались требованиями ГОСТ 33044-2014 «Принципы надлежащей лабораторной практики», Европейской конвенции по защите позвоночных животных, используемых в экспериментальных и других научных целях (Совет Европы. Страсбург, 2004 г.) и Хельсинской декларации Всемирной медицинской ассоциации о гуманном обращении с животными (1996г.).

Результаты: Реакция тканей крысы на пластину из циркония при подкожном положении. Через 30 суток после имплантации пластина покрыта соединительнотканной капсулой, которая пронизана полнокровными сосудами. Клеточный состав капсулы представлен в основном фиброцитами, в меньшей степени, фибробластами и незначительным количеством гистиоцитов. Местами коллагеновые волокна разрыхлены и пропитаны эритроцитами. Между волокнами определяются нейтрофилы, эозинофилы и лимфоциты. В прилегающей соединительной ткани признаков воспалительной реакции нет. Через 60 и 90 суток клеточный состав соединительнотканной капсулы представлен фиброцитами. Коллагеновые волокна лежат плотно и упорядоченно. Местами в капсуле коллагеновые волокна лежат рыхло, определяются нейтрофилы, эозинофилы, лимфоциты и единичные гигантские многоядерные клетки инородных тел. Капсула обильно пронизана полнокровными сосудами. Признаков воспалительной реакции в прилежащих тканях не

выявляется. Через 195 суток соединительнотканная капсула хорошо оформлена. Коллагеновые волокна лежат плотно и упорядоченно. Между волокнами выявляются фиброциты. Признаков воспалительной реакции в капсуле и в прилежащих тканях не выявляется.

Реакция скелетной мышечной ткани крысы на пластину из циркония.

Через 30 суток после имплантации в *musculus adductor magnus* крысы в препаратах наблюдали следующую картину: капсула оформлена, волокна лежат плотно и упорядоченно. Между волокнами определяются фиброциты, эозинофилы, гистиоциты. Сосуды в соединительнотканной капсуле полнокровные. Местами коллагеновые волокна пропитаны эритроцитами, встречается лейкоцитарная инфильтрация. Признаков воспалительной реакции в прилежащих тканях не выявляется. Через 60 и 90 суток соединительнотканная капсула представляется оформленной, коллагеновые волокна лежат упорядоченно, но количество клеток повышено и представлено фиброцитами, гистиоцитами, многоядерными гигантскими клетками инородных тел и лимфоцитами. Сосуды в капсуле полнокровны. Признаков воспалительной реакции в прилежащих тканях не выявляется. Через 195 суток в соединительнотканной капсуле встречаются участки оформленные, с плотно и упорядоченно лежащими коллагеновыми волокнами. Встречаются участки, инфильтрированные лимфоцитами, а также участки с рыхло лежащими волокнами, между которыми определяются активные фибробласты, лимфоциты, многоядерные гигантские клетки инородных тел и эозинофилы. Признаков воспалительной реакции в прилежащих тканях не выявляется.

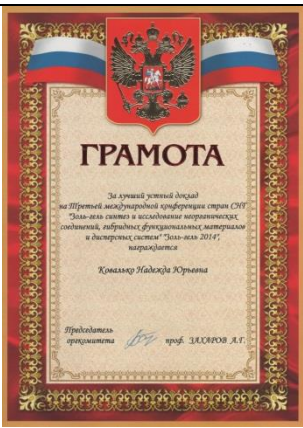
Полученные данные свидетельствуют о том, что после введения материала из ZrO_2 , в месте имплантации возникает пролиферативное воспаление, проявления которого уменьшаются к 195 суткам. Формируется капсула, организованная, небольшой толщины, хорошо васкуляризована. Коллагеновые волокна уплотняются с течением времени. Клетки инородных тел появляются в капсуле к 60 суткам, при внутримышечном положении пластины сохраняются до 195 суток, но их количество не увеличивается. Признаков воспаления в окружающих материал тканях выявлено не было.

/ Зав. лаб. инвазивной хирургии, к.м.н.



Д.Н. Суслов

ПРИЛОЖЕНИЕ № 4. Дипломы и грамоты

	III место на конкурсе докладов молодых ученых на Международной конференции – Научной школе молодых ученых «Новые материалы для электромашиностроения и радиоэлектроники» XIV Молодежной научной конференции ИХС РАН
	Грамота за лучший устный доклад на Третьей международной конференции стран СНГ «Золь-гель синтез и исследование неорганических соединений, гибридных функциональных материалов и дисперсных систем “Золь-гель – 2014”»
	Победитель конкурса грантов 2014 года для аспирантов отраслевых и академических институтов, расположенных в г. Санкт-Петербурге (КНВШ)
	I место на конкурсе работ «Региональной конференции – научной школы молодых ученых для научно-исследовательских институтов и высших учебных заведений «Инновационно-технологическое сотрудничество в области химии для развития Северо-Западного Региона России»

	Лауреата стипендии им. чл.-корр. АН СССР Н.А. Торопова 2014 года
	Победитель конкурса грантов 2016 года для аспирантов отраслевых и академических институтов, расположенных в г. Санкт-Петербурге (КНВШ)
	Диплом участника конкурса «Инновационный потенциал молодежи», проводимого в рамках XXII Московского международного салона изобретений и инновационных технологий (г. Москва)