

НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ  
«ХАРКІВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ»  
МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

Кваліфікаційна наукова праця  
на правах рукопису

Морозова Оксана Миколаївна

УДК 620.2:[62-492.2  
022.532:546.831-31]


**ДИСЕРТАЦІЯ**

**КОМПОЗИЦІЙНИЙ МАТЕРІАЛ НА ОСНОВІ НАНОПОРОШКУ  $ZrO_2$   
З ПІДВИЩЕНИМИ ЕКСПЛУАТАЦІЙНИМИ ВЛАСТИВОСТЯМИ**

Спеціальність 161 – Хімічні технології та інженерія  
Галузь знань 16 – Хімічна інженерія та біоінженерія

Подається на здобуття наукового ступеня доктора філософії

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

  
\_\_\_\_\_ О.М. Морозова

Наукові керівники

Федоренко Олена Юріївна  
доктор технічних наук, професор

Геворкян Едвін Спартаківич  
доктор технічних наук, професор

Харків–2025

## АНОТАЦІЯ

*Морозова О.М.* Композиційний матеріал на основі нанопорошку  $ZrO_2$  з підвищеними експлуатаційними властивостями – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 161 «Хімічні технології та інженерія». – Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», Харків, 2025.

Дисертаційна робота спрямована на розробку керамічних матеріалів на основі синтезованого частково стабілізованого нанопорошку  $ZrO_2$ , призначених для формування виробів з покращеними експлуатаційними властивостями методом гарячого пресування з пропусканням змінного струму.

*Об'єкт дослідження* – процеси електроконсолідації порошкових сумішей на основі нанопорошків  $ZrO_2$ .

*Предмет дослідження* – рецептурно-технологічні параметри одержання, фізико-хімічні закономірності формування та властивості функціональних керамічних і композиційних матеріалів на основі синтезованих нанопорошків стабілізованого  $ZrO_2$  у взаємозв'язку з їх фазовим складом і мікроструктурою.

*Метою дисертаційної роботи* є розробка складу і технології одержання керамічних ( $ZrO_2$ – $Y_2O_3$ ,  $ZrO_2$ – $CeO_2$ ) та композиційних ( $Al_2O_3$ – $SiO_2$ – $ZrO_2$ ,  $ZrO_2$ – $Y_2O_3$ – $SiC$ ) матеріалів інструментального і біонженерного призначення з покращеними механічними характеристиками.

У *вступі* обґрунтовано актуальність теми дисертації, сформульована мета та задачі дослідження, а також зазначені методи, що використовуються для їх вирішення. Відзначається наукова новизна роботи та її практичне значення; наводиться інформація про очікувані результати та можливі області їх використання. Окреслений особистий внесок здобувача для одержання наукових результатів, а також надається інформація про їх апробацію та публікацію матеріалів дисертації. Також зазначено відомості про структуру та обсяг роботи.

Дослідження проводили з використанням порошків  $ZrO_2$ , синтезованих шляхом осадження прекурсорів з фторидних розчинів. При розробці композитів

та визначенні структурно-фазових особливостей отриманих матеріалів застосовували комплексні дослідження, які включали рентгенофазовий, електронно-мікроскопічний, рентгенівський фотоелектронний та оптичний методи аналізу. Для визначення оптимальних режимів консолідації керамічних порошків використано математичне моделювання параметрів ущільнення зразку при спіканні. Фізико-механічні, біологічні та експлуатаційні властивості розроблених композитів визначали з використанням обладнання Інституту монокристалів НАН України (м. Харків), кафедри фізики ХНУ імені В.Н. Каразіна (м. Харків), Інституту надтвердих матеріалів імені В. Н. Бакуля (м. Київ), Центру спільних досліджень у галузі біоматеріалів CIC biomaGUNE (м. Сан Себастьян, Королівство Іспанія) та Радомського університету ім. Казімежа Пулавського (м. Радом, Республіка Польща).

*В першому розділі* розглянуто структурні особливості керамічних матеріалів на основі частково стабілізованих нанопорошків  $ZrO_2$  у взаємозв'язку з їх властивостями. Здійснено порівняльний аналіз методів компактування та спікання нанопорошкових сумішей. Проаналізовано переваги та обмеження різних порошкових систем в контексті використання електроконсолідації для виготовлення виробів. Визначено, що керамічні системи, стабілізовані  $Y_2O_3$ ,  $CeO_2$ , демонструють покращені показники механічної міцності, термічної стабільності та корозійної стійкості за рахунок стабілізації високотемпературної фази. Надано характеристику властивостей керамічних матеріалів інструментального та біоінженерного призначення. Сформульовано критерії їх формування з урахуванням взаємозв'язку процесу спікання матеріалів з фазовим складом та морфологічними особливостями вихідних сумішей. Обґрунтовано вибір дво- ( $ZrO_2$ – $Y_2O_3$ ,  $ZrO_2$ – $CeO_2$ ) та трикомпонентних ( $Al_2O_3$ – $SiO_2$ – $ZrO_2$ ,  $ZrO_2$ – $Y_2O_3$ – $SiC$ ) систем для формування керамічних матеріалів, проводиться аналіз переваг та обмежень у контексті виготовлення керамічних матеріалів біоінженерного та інструментального призначення.

Зазначено невирішені питання та напрямки, які вимагають подальших досліджень. Наприклад, для належної оцінки характеристик та терміну служби композиційних керамічних систем на основі діоксиду цирконію мають бути

вивчені зміни у мікроструктурі і фазовому складі та умови стабільності, а також низькотемпературна деградація та ріст зерен при спіканні залежно від величини прикладеного навантаження та його тривалості. Сформульовано напрями та визначено завдання досліджень, спрямованих на вибір оптимальних параметрів процесу гарячого пресування нанопорошкових сумішей  $ZrO_2$ , вивчення залежності структурних особливостей та властивостей композитів від морфології вихідних нанорозмірних порошків та дослідження можливості застосування матеріалів, одержаних на основі частково стабілізованого нанопорошку діоксиду цирконію в якості кераміки інструментального та біоінженерного призначення.

У другому розділі представлено інформацію про вихідні матеріали, методики синтезу та підготовку порошкових сумішей, методи дослідження їх морфологічних особливостей та EDS-аналізу складу. Детально описаний метод компактування сумішей шляхом гарячого пресування у вакуумній камері при пропусканні змінного струму. Надано характеристику методів дослідження властивостей, що визначають функціональну придатність матеріалів.

Для визначення параметрів моделі ущільнення порошкових сумішей на основі оксиду цирконію при спіканні, використано модель Скорохода-Олевського-Штерна для одновісного ущільнення порошку (за віссю  $Oz$ ).

Вимірювання кута змочування здійснювали методом «сидячої краплі» за кімнатної температури; вимірювання значення  $\xi$ -потенціалу проводили на приладі Malvern Zetasizer, призначеному для дослідження дисперсних систем та аналізу наноматеріалів. Визначення показників мікротвердості та тріщиностійкості проводили тригранним індентором Берковича.

Структурно-фазові особливості сформованих зразків досліджували з використанням сучасних фізико-хімічних методів дослідження. Визначення фазового складу зразків здійснювали з використанням дифрактометра Philips X'Pert PRO-MRD (анод трубки Cu,  $\lambda=0,15406$  нм). Дослідження мікроструктури проводили на скануючому електронному мікроскопі SU-70 Hitachi з електронною гарматою із тепловим емітером типу Шоттки.

Для оцінки біосумісності композиційних матеріалів, одержаних методом гарячого пресування, використовували клітини MG-63 (CRL-1427,



АТСС, лінія остеосаркоми людини).

У *третьому розділі* досліджено особливості формування частково стабілізованого діоксиду цирконію методом співосадження з фторидних розчинів. Описано вплив добавок та технологічних параметрів (концентрації компонентів у розчині, температури і тривалості синтезу) на морфологію та склад нанопорошків  $\text{ZrO}_2$ . Досліджено структурні особливості порошків складів:  $\text{ZrO}_2$ –15% $\text{CeO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ –5% $\text{CeO}_2$ –10% $\text{SiC}$ ,  $\text{ZrO}_2$ –5% $\text{CeO}_2$ –30% $\text{SiC}$ . Визначено значення  $\xi$ -потенціалу нанопорошкових сумішей, що відрізняються за вмістом  $\text{SiC}$  ( $\text{ZrO}_2$ –5% $\text{CeO}_2$ –10% $\text{SiC}$  та  $\text{ZrO}_2$ –5% $\text{CeO}_2$ –30% $\text{SiC}$ ). Проведено дослідження елементного складу вказаних трикомпонентних порошкових сумішей.

*Четвертий розділ* висвітлює дослідження впливу параметрів спікання (максимальної температури та тривалості витримки) на фізико-механічні властивості та структурні характеристики керамічних і композиційних матеріалів. Встановлено, що спікання синтезованих нанопорошків  $\text{ZrO}_2$  методом гарячого пресування при прямому пропусканні постійного струму забезпечує високі показники щільності продуктів спікання ( $\rho_{\text{відн}} = 0,98\text{--}0,99$ ) за рахунок локального нагрівання порошкових сумішей. Досліджено кореляцію величин механічних властивостей та фазового складу при використанні трикомпонентних систем  $\text{ZrO}_2$ – $\text{CeO}_2$ – $\text{Y}_2\text{O}_3$  і  $\text{ZrO}_2$ –5% $\text{CeO}_2$ –20% $\text{SiC}$ . За показниками твердості та модуля пружності зразків визначено раціональний інтервал спікання одержаних матеріалів (1300–1400 °C). За результатами моделювання процесу ущільнення композиційного матеріалу в процесі електроконсолідації встановлено, що визначені параметри моделі ущільнення Скорохода-Олевського-Штерна для порошкового зразку складу  $\text{ZrO}_2$ –10% $\text{CeO}_2$  добре узгоджуються з експериментом.

В *п'ятому розділі* представлено результати випробувань керамічних матеріалів інструментального та біоінженерного призначення, одержаних з використанням електроконсолідації. Проведено піскострумне випробування сопла з внутрішнім діаметром 8 мм і довжиною 30 мм, виготовлено з кераміки складу  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 20мас.% $\text{SiO}_2$  – 10мас.% $\text{ZrO}_2$ . Встановлено, що виріб має високі показники міцності ( $\sigma_{\text{зг}} = 940$  МПа) та твердості ( $H_V = 23$  ГПа).

Дослідження життєздатності клітин MG-63 (лінія остеосаркоми людини) та

мініралізації екстрацелюлярного матриксу після 28 днів культивування показало, що матеріали, одержані електроконсолідацією: кераміка складу  $\text{ZrO}_2 - 5\%\text{CeO}_2$  ( $T = 1400\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $t = 3\text{ хв}$ ) і композит складу  $\text{ZrO}_2 - 5\%\text{CeO}_2 - 10\%\text{SiC}$  ( $T = 1300\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $t = 10\text{ хв}$ ) демонструють біосумісність клітин MG-63 *in vitro*.

*У підсумку проведених досліджень отримано такі наукові результати:*

- вперше встановлено параметри синтезу нанопорошків  $\text{ZrO}_2$  з фторидних розчинів та часткової стабілізації t- $\text{ZrO}_2$  легуючими добавками (3-15 мол. %  $\text{Y}_2\text{O}_3$  та з  $\text{CeO}_2$ ) і наступним відпалом, що забезпечує механізм трансформаційного зміцнення;

- вперше досліджено кінетику ущільнення і росту зерен під час спікання композиту складу  $\text{ZrO}_2 - 5\text{ мас.}\%\text{CeO}_2$ ; встановлено параметри моделі ущільнення композитів на основі порошків частково стабілізованого  $\text{ZrO}_2$  в процесі електроконсолідації, що дозволило визначити раціональні параметри компактування композитів в інтервалі температур 1400–1500  $^\circ\text{C}$  за витримки 5–10 хв, які забезпечують максимальну ступінь спікання матеріалів ( $\rho_{\text{відн}} = 0,99$ ) і високі механічні властивості;

- встановлено закономірності формування мікроструктури та фазового складу композитів оптимального складу з підвищеними механічними властивостями в процесі гарячого пресування методом електрконсолідації:

для складу  $\text{Al}_2\text{O}_3 - 20\%\text{SiO}_2 - 10\%\text{ZrO}_2$   $H_V = 19,76\text{ ГПа}$  і  $K_{IC} = 13,19\text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$ ;

для складу  $\text{ZrO}_2 - 5\%\text{CeO}_2 - 20\%\text{SiC}$   $H_V = 16,84\text{ ГПа}$  і  $K_{IC} = 15,19\text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$ .

- експериментально підтверджена можливість використання композиту складу  $\text{Al}_2\text{O}_3 - 20\%\text{SiO}_2 - 10\%\text{ZrO}_2$  як матеріалу інструментального призначення; визначено технологічні параметри піскоструминної обробки, що і збільшують тривалість експлуатації сопла та забезпечують підвищення на 16% ефективності обробки поверхонь сталевих труб в процесі ремонтних робіт (для зняття іржі та підготовки поверхні для нанесення захисного шару фарби) ;

- композит складу  $\text{ZrO}_2 - 5\%\text{CeO}_2 - 10\%\text{SiC}$ , одержаний за температури 1300  $^\circ\text{C}$  впродовж 10 хв має показник біосумісності 66 % та підтримує остеогенну активність клітин MG-63 (лінія остеосаркоми людини); показана ефективність дії плазмової обробки композиту та визначено гідрофільність

поверхні остеοімпла́нтів, що позитивно впливає на адгезію до клітин.

Практичне значення отриманих результатів полягає у наступному: результати роботи впроваджені у навчальний процес кафедри технології кераміки, вогнетривів, скла та емалей Національного технічного університету «Харківський політехнічний інститут» при підготовці магістрів.

**Ключові слова:** кераміка, композит, синтез, діоксид цирконію, корунд, карбід силіцію, добавки, електроконсолідація, спікання, фазоутворення, фізико-механічні властивості, механічна міцність, термостабільність, фазовий склад, біосумісність.

#### *Список основних праць опублікованих за темою дисертації*

##### *Наукові праці, які відображають основні наукові результати дисертації*

1. Gevorkyan E. S, Nerubatskyi V. P., Chyshkala V. O., Morozova O.M. Revealing specific features of structure formation in composites based on nanopowders of synthesized zirconium dioxide. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, 2021. – Vol. 5/12 , № 113. P. 6–19. (Scopus (A), Україна).

2. Gevorkyan E.S., Mamalis A., Vovk R.V., Semiatkowski Z., Morozow D., Nerubatskyi V.P., Morozova O.M. Special features of manufacturing cutting inserts from nanocomposite material  $Al_2O_3$ -SiC. *Journal of Instrumentation*. Volume 16, October 2021. P.1 – 18. (Scopus, Велика Британія).

3. Gevorkyan E. S, Nerubatskyi V. P., Chyshkala V. O., Gutsalenko Y. H, Morozova O.M. Determining the influence of ultra-dispersed aluminum nitride impurities on the structure and physical-mechanical properties of tool ceramics. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*. 2023. № 6. P. 40–52. (Scopus (A), Україна).

4. Gevorkyan E.S., Sofronov D.S., Nerubatskyi V.P., Chyshkala V.O., Morozova O. M., Lebedynskyi O. M., Mateychenko P. V. A Study on the Formation and sintering of powders synthesized from  $ZrO_2$  micro- and nanoparticles from fluoride solutions. *Journal of Superhard Materials*. 2022. V.45, №1. P.31 – 45. (Scopus (A), Україна).

5. Mamalis A.G., Hevorkian E.S., Nerubatskyi V.P., Krzysiak Z., Morozova O.M., Chalko L. Peculiarities of obtaining nanostructured materials compacted by the

method of hot pressing due to the passage of direct electric current. *Nanotechnology Perceptions*. 2024. Vol.20. No.1. P. 61–71. (Scopus, Нідерланди).

6. Nerubatskyi V. P., Gevorkyan E. S., Vovk R. V., Krzysiak Z., Nazyrov Z. F., Morozova O. M., Hordiienko D. A. Peculiarities of obtaining nanocomposites with organic additives and consolidated nanomaterials with given properties. *Fizika Nizkikh Temperatur*. 2023. Vol. 49, No. 11. P. 1411–1416. (Scopus (A), Україна).

7. Mamalis A.G., Hevorkian E.S., Nerubatskyi V.P., Rucki M., Krzysiak Z., Morozova O.M. Effect of nanoadditives on the properties of partially stabilized zirconia. *Nanotechnology Perceptions*. 2023. No.3. P. 26–46. (Scopus, Ніделанди).

8. Gevorkyan E.S., Nerubatskyi V.P., Vovk R.V., Chyshkala V.O., Lytovchenko S.V., Morozova O.M., Latosińska J.N.. Features of synthesis of  $Y_2Ti_2O_7$  ceramics for the purpose of obtaining dispersion-strengthened steels. *Acta Physica Polonica A*. 2022. Vol. 142(4). P. 529-538. (Scopus, Польща).

9. Chyshkala V. O., Lytovchenko S. V., Nerubatskyi V. P., Vovk R. V., Gevorkyan E. S., Morozova O. M. Detection of regularities of phase formation of  $Y_2Zr_2O_7$  pyrochlor during the reaction of solid-phase synthesis under different temperature-time conditions. *Functional Materials*. 2022. Vol. 29. №. 1. P. 30-38. (Scopus (A), Україна).

10. Hevorkian E.S., Morozova O.M., Nerubatskyi V.P., Chyshkala, V.O., Sofronov D.S., Moya S., Barrategi A.A., Arnaiz B., Bondarenko M.A., Vovk R.V. Composite material based on zirconium dioxide partially stabilised with cerium oxide and aluminium oxide for bioengineering applications *Functional Materials*, 2024. Vol. 31. №. 3. P. 351-358. (Scopus (A), Україна).

*Статті у наукових фахових виданнях України :*

11. Морозова О. М., Федоренко О. Ю., Геворкян Е. С. Використання статистики Вейбулла в описі механічних властивостей керамічних матеріалів. *Вчені записки Таврійського національного університету імені В.І. Вернадського*. Серія: Технічні науки 36 (75), № 1, 2025. С. 211–216. (Б).

*Інші публікації:*

12. Спосіб отримання композиційного керамічного матеріалу: пат. на винахід 128222 Україна: С04В 35/117, С04В 35/626; заявл. 24.12.2021; опубл.

03.08.2022, бюл. № 31. 4с.

13. Спосіб виготовлення композиційного матеріалу на основі карбїду кремнію добавками нанопорошків частково стабілізованого оксидом ітрію, діоксиду цирконію з високими фізико-механічними властивостями: пат. на корисну модель 150179 Україна: C04B35/565, B82Y40/00; заявл. 01.04.2021; опубл. 12.01.2022, бюл. № 2/2022. 4 с.

14. Композиційний матеріал на основі карбїду кремнію (SiC) з добавками нанопорошків частково стабілізованого оксидом ітрію, діоксиду цирконію ( $\text{ZrO}_2\text{--}3 \text{ мас.\%Y}_2\text{O}_3$ ) з високими фізико-механічними властивостями : пат. на винахід 128233 Україна: C04B35/577, C04B35/577. № а202101693; заявл. 01.04.2021; опубл. 15.05.2024, Бюл. № 20/2024. 4 с.

15. Спосіб отримання композиційного керамічного матеріалу на основі діоксиду цирконію, частково стабілізованого до 5 мас.%  $\text{CeO}_2$ , та карбїду кремнію з високими термомеханічними властивостями: пат. на винахід 127821 Україна: C04B35/565, C04B35/488, C04B35/575, C04B35/632, C04B35/645, B82Y30/00; заявл. 21.09.2021; опубл. 10.01.2024, бюл. № 2/2024. 2 с.

*Опубліковані праці апробаційного характеру:*

16. Морозова О.М., Федоренко О.Ю., Геворкян Е.С. Порівняльний аналіз властивостей композиту на основі оксиду хрому, отриманого гарячим пресуванням. *XVIII Міжнародна науково-практична конференція магістрантів та аспірантів «Теоретичні та практичні дослідження молодих вчених»*, 19–22 листопада 2024 року, м. Харків, Україна. – С.622-623.

17. Hevorkian E.S., Jozwik J., Rucki M., Kolodnitskyi V.M., Morozova O.M., Dziedzic K.. Reproducibility of properties of the zirconia-based composites. *11th International Workshop on Metrology for AeroSpace (MetroAeroSpace)*, June 3-5 2024, Lublin, Poland, 2024, P. 484–489 (Scopus).

18. Hevorkian E.S., Morozova O.M., Chyshkala V.O., Nerubatskyi V.P. Nanostructured materials compacted via hot pressing method by direct current transmission. *8th International Materials Science Conference HighMatTech-2023*. October 2-6, 2023, Kyiv, Ukraine. – P. 38.

19. Mamalis A., Hevorkian E.S., Nerubatskyi V.P., Rucki M., Krzysiak Z.,

Morozova O.M. Effect of nanoadditives on the properties of partially stabilized zirconia. *Twelfth Japanese-Mediterranean Workshop on Applied Electromagnetic Engineering for Magnetic, Superconducting, Multifunctional and Nanomaterials (JAPMED'12)*. July 17-20, 2023, Batumi, Georgia. – P.66-67.

20. Gevorkyan E. S., Morozova O.M., Nerubatskyi V.P., Chyshkala V.O. Features of structure formation in composites based on synthesized nanopowder of  $ZrO_2$ . *III International Conference "Condensed Matter & Low Temperature Physics 2023" (CM&LTP 2023)*, June 5-11, 2023, Kharkiv, Ukraine. – P.167.

21. Morozova O. M. Nerubatskyi V. P. The hot pressing of the zirconium oxide ceramic for bioengineering purpose. *International Scientific Interdisciplinary Conference for medical students and young scientists (ISIC-2021)*, Kharkiv, September 20–21, 2021, Kharkiv: abstract book KNMU. – Kharkiv, Ukraine, 2021. – P. 25-26.

22. Gevorkyan E. S., Morozova O. M., Sofronov D. S., Chyshkala V. A., Nerubatskyi V. P. Composite material based on synthesized zirconium oxide nanopowders with enhanced mechanical properties. *Functional materials for technical and biomedical applications: International workshop for young scientists (ISMA – 2021)*, September 6–10, 2021, Kharkiv : abstracts book, Kharkiv, 2021. – P. 29.

23. Gevorkyan E. S., Vovk V R., Sofronov D. S., Nerubatskyi V. P., Morozova O. M. The composite material based on synthesized zirconium oxide nanopowder for structural appliance. *17<sup>th</sup> Edition of Advanced Nano Materials*, July 22–24, 2021. Aveiro, Portugal: abstracts book [S. l.], 2021. – P. 267.

24. Gevorkyan E. S., Morozova O. M., Sofronov D. S., Nerubatskyi V. P., Ponomarenko N. S. The formation of  $ZrO_2$ – $Y_2O_3$ -nanoparticles from fluoride solutions. *II International Advanced Study Conference Condensed Matter and Low Temperature Physics* (June 6–12, 2021, Kharkiv): abstracts book. – Kharkiv, Ukraine, 2021. – P. 190.

25. Morozova O.M., Gevorkyan E.S. Current state of appliance zirconium dioxide in bioengineering. *The 4th Annual Conference Technology Transfer: Fundamental Principles and Innovative Technical Solutions*.. Tallinn, November 26, 2020: *materials of the conference*. – Tallinn, 2020. – P. 39–42.

## ABSTRACT

*Morozova O.M.* Composite material based on  $\text{ZrO}_2$  nanopowder with enhanced performance properties. – Manuscript.

Thesis for the degree of Doctor of Philosophy in the specialty 161 “Chemical Technology and Engineering”. – National Technical University “Kharkiv Polytechnic Institute”, Kharkiv, 2025.

The dissertation is aimed at developing ceramic materials based on synthesised partially stabilised  $\text{ZrO}_2$  nanopowder formed by hot pressing with alternating current transmission to improve the performance of ceramic systems.

*Object of research* processes of electroconsolidation of powdered mixtures based on  $\text{ZrO}_2$ .

*The subject of the research* are recipe and technological production parameters, physicochemical formation regularities and properties of functional ceramic and composite materials based on nanopowders of stabilized  $\text{ZrO}_2$  in relation to their phase composition and microstructure.

*The aim of the dissertation* is to develop of composition and technology for the production of ceramic ( $\text{ZrO}_2\text{--Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2\text{--CeO}_2$ ) and composite ( $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2\text{--ZrO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2\text{--Y}_2\text{O}_3\text{--SiC}$ ) for instrumental and bioengineering with improved mechanical characteristics.

*The introduction substantiates* the relevance of the dissertation topic and shows the connection of the work with the scientific topics and research areas of the department; formulates the purpose and specific objectives of the study, as well as the methods used to solve them; notes the scientific novelty of the work and its practical significance; provides information on the expected results and possible areas of their use. In addition, the personal contribution of the applicant to the research is outlined, as well as information on the testing of the results and publication of the dissertation materials. Information on the structure and scope of the dissertation is also provided.

The research was conducted using  $\text{ZrO}_2$  powders synthesized by the deposition of a precursor from fluoride solutions. In the development of composites and determination of the structural and phase features of the obtained materials, complex

studies were used, which included electron microscopic, X-ray phase, X-ray photoelectron and optical analysis. To determine the optimal sintering modes, mathematical modeling of the compaction parameters of the sintered sample was used. The physicochemical, biological and operational properties of the developed composites were determined using equipment from the Institute of Single Crystals of the NAS of Ukraine (Kharkiv), the Department of Physics of the V.N. Karazin National University (Kharkiv), the V.N. Bakul Institute of Superhard Materials (Kyiv), The Center for Cooperative Research in Biomaterials - CIC biomaGUNE (San Sebastian, Kingdom of Spain) and the Kazimierz Pulawski University of Radom (Radom, Republic of Poland).

*The first section* discusses the structural, mechanical, and physicochemical features of ceramic materials based on partially stabilized  $\text{ZrO}_2$  nanopowders and methods for forming two- and three-component systems. It is determined that ceramic systems stabilized with  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CeO}_2$  impurities demonstrate improved mechanical strength, thermal stability and corrosion resistance due to stabilization of the high-temperature phase. The characteristics of the properties of ceramic systems for instrumental and bioengineering purposes are provided. The section provides a comparative analysis of methods for compacting and sintering nanopowder mixtures. The criteria for forming ceramic systems are determined taking into account the relationship between the sintering process of materials with the phase composition and morphological features of the initial mixtures.

The choice of 2-components ( $\text{ZrO}_2\text{--Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2\text{--CeO}_2$ ) and 3-components ( $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2\text{--ZrO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2\text{--Y}_2\text{O}_3\text{--SiC}$ ) systems for ceramic and composite materials obtaining is justified, and the advantages and limitations in the context of manufacturing materials for bioengineering and instrumental purposes are analyzed.

Criteria that require further research are indicated. For instance, changes in microstructure, porosity, phase percentage and stability, low-temperature degradation and grain growth during sintering, depending on the applied load and time, should be studied for a proper assessment of the characteristics and service life of zirconia composite systems.

The directions and tasks of research aimed at selecting the optimal parameters of the hot pressing process of  $\text{ZrO}_2$  nanopowder mixtures and studying the dependence of the structural features and properties of composite systems on the morphology of the initial



nanopowders on the structure and properties of the resulting composites were formulated and defined. The possibilities of using composites based on partially stabilized zirconium dioxide nanopowder as tool and bioengineering ceramics were investigated.

*The second chapter* provides information on the synthesis and preparation of the initial powder mixtures, the study of their morphological features and EDS analysis of the elemental composition. A method of compacting the mixture by hot pressing in a vacuum chamber with the passage of alternating current is presented. The wetting angle was measured by the sitting drop method at room temperature using distilled water, and the  $\zeta$ -potential was measured using the Malvern Zetasizer at a temperature of 25°C. The microhardness and crack resistance were determined using a Berkovich trihedral identifier. The structural and phase features of the formed samples were studied using modern physicochemical research methods.

To determine the parameters of the compaction model of powder samples of a mixture based on zirconium oxide during sintering, the Skorokhod-Olevsky-Stern model was used for uniaxial compaction of the powder sample (in OZ-axis direction).

The phase composition of the samples was determined using a Philips X'Pert PRO - MRD diffractometer. Anode of the X-ray tube Cu ( $\lambda=0.15406$  nm).

Microstructure studies were performed on a Hitachi SU-70 scanning electron microscope equipped with an electron gun with a Schottky thermal emitter.

The MG-63 cells (CRL-1427, ATCC, human osteosarcoma line) were used to evaluate the biocompatibility of composite materials obtained by the hot pressing method.

*In the third chapter*, the features of partially stabilized zirconium dioxide formation by precipitation from fluoride solutions were investigated. The influence of the introduction of impurities and physical and mechanical factors, such as the synthesis temperature and the concentration of components in the solution, on the morphology and phase characteristics of the obtained  $\text{ZrO}_2$  nanopowders is described. The structural features of the materials of the compositions  $\text{ZrO}_2$ -15 %  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ -5% $\text{CeO}_2$ -10% $\text{SiC}$  and  $\text{ZrO}_2$ -5% $\text{CeO}_2$ -30% $\text{SiC}$  are investigated. The value of the  $\xi$ -potential of nanopowder mixtures of the composition  $\text{ZrO}_2$ -5% $\text{CeO}_2$ -10% $\text{SiC}$  and  $\text{ZrO}_2$ -5% $\text{CeO}_2$ -30% $\text{SiC}$  is determined. The study of the elemental composition of three-component powder mixtures of the compositions  $\text{ZrO}_2$ -5% $\text{CeO}_2$ -10% $\text{SiC}$  and  $\text{ZrO}_2$ -5% $\text{CeO}_2$ -30% $\text{SiC}$  is carried out.

*The fourth chapter* is devoted to the study of the influence of sintering parameters, such as temperature and holding time, on the physical, mechanical and structural characteristics of the formed ceramic systems. It was established that sintering of composite materials by hot pressing with passing of direct current based on partially stabilized synthesized  $\text{ZrO}_2$  nanopowder allowed to obtain high density values of ceramic systems equal to 0.98,9 i 0.99, which is realized due to local heating of powder mixtures. The correlation of mechanical properties and phase composition of the ternary systems  $\text{ZrO}_2\text{--CeO}_2\text{--Y}_2\text{O}_3$  and  $\text{ZrO}_2\text{--5\%CeO}_2\text{--20\%SiC}$  was studied. Analysis of the values of microhardness and elastic modulus in the matrix and inclusions for ceramic samples showed that the sintering mode in the temperature range of 1300-1400°C is the rational sintering mode.

Parameters determination of the Skorokhod-Olevsky-Stern model of powder sample compaction of the composition  $\text{ZrO}_2\text{--10\%CeO}_2$  shows that the results of modeling the change in the density of the material of the experimental samples during the electroconsolidation process are in good agreement with the experimental data.

*The fifth chapter* provides the results of instrumental and biological studies of ceramic materials formed by the electroconsolidation method. A sandblasting test of a ceramic nozzle of the composition  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--20 wt.\%SiO}_2\text{--10 wt.\%ZrO}_2$  with an internal diameter of 8 mm and a length of 30 mm was carried out. It was found that the test sample has a bending strength of 940 MPa and a hardness of 23 GPa. A comparative study of the viability of MG-63 cells (human osteosarcoma line) and the mineralization of the extracellular matrix after 28 days of cultivation showed that the sample of the composition  $\text{ZrO}_2\text{--5\%CeO}_2\text{--10\%SiC}$ , consolidated at  $T = 1300^\circ\text{C}$ ,  $t = 10$  min and  $\text{ZrO}_2\text{--5\%CeO}_2$ , formed at  $T = 1400^\circ\text{C}$ ,  $t = 3$  min., have the potential to improve the biocompatibility of MG-63 cells *in vitro*.

*As a result of the research, the following scientific results were obtained:*

- for the first time, the parameters of the synthesis of  $\text{ZrO}_2$  nanopowders from fluoride solutions and partial stabilization of t- $\text{ZrO}_2$  with alloying additives (3-15 mol. %  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , and  $\text{CeO}_2$ ) were established, followed by thermal annealing, which provides a transformation strengthening mechanism;
- for the first time, the kinetics of grain growth and densification during the

sintering of  $\text{ZrO}_2$ –5 wt.% $\text{CeO}_2$  were investigated, and the parameters of the densification model of composites based on partially stabilized  $\text{ZrO}_2$  powders during the electroconsolidation process were established, which allowed us to determine the rational parameters of compaction of composites in the temperature range of 1400–1500 °C for holding times of 5–10 min, which ensure the maximum degree of sintering of materials ( $\rho_{\text{vdc}} = 0.99$ ) and high mechanical properties;

- the regularities of the microstructure and phase composition formation of optimal composition composites with increased mechanical properties in the process of hot pressing by the electroconsolidation method were established:

for the composition  $\text{Al}_2\text{O}_3$ –20% $\text{SiO}_2$ –10% $\text{ZrO}_2$   $H_V = 19.76$  GPa;  $K_{IC} = 13.19$  MPa·m<sup>1/2</sup>;

for the composition  $\text{ZrO}_2$ –5% $\text{CeO}_2$ –20% $\text{SiC}$   $H_V = 16.84$  GPa;  $K_{IC} = 15.19$  MPa·m<sup>1/2</sup>.

- the possibility of composite using of the composition  $\text{Al}_2\text{O}_3$ –20% $\text{SiO}_2$ –10% $\text{ZrO}_2$  as a tool material was experimentally confirmed; the technological parameters of sandblasting were determined, which ensures an increase in the efficiency of thermoabrasive treatment of steel pipe surfaces during repair work (for rust removal and surface preparation for applying a protective layer of paint) by 16% and increases the service life of the nozzle;

- a composite of  $\text{ZrO}_2$ –5%  $\text{CeO}_2$ –10%  $\text{SiC}$ , obtained at a temperature of 1300 °C for 10 min, has a biocompatibility index of 66% and supports the osteogenic activity of MG-63 cells (human osteosarcoma line); the effectiveness of plasma treatment of the composite was shown and the hydrophilicity of the surface of osteoimplants was determined, which positively affects adhesion to cells.

The work results have been implemented in the educational process of the Department of Ceramics, Refractories, Glass and Enamel Technology of the National Technical University "Kharkiv Polytechnic Institute" during the master's training.

**Keywords:** ceramics, composite, synthesis, zirconium dioxide, corundum, silicon carbide, additives, electroconsolidation, sintering, phase formation, physical and mechanical properties, mechanical strength, thermal stability, phase composition, biocompatibility.

#### *List of main works published on the topic of the dissertation*

*Scientific papers, in which the main scientific results of the dissertation are published:*

1. Gevorkyan E. S, Nerubatskyi V. P., Chyshkala V. O., Morozova O.M. Revealing specific features of structure formation in composites based on nanopowders of

synthesized zirconium dioxide. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, 2021. – Vol. 5/12 , № 113. P. 6–19. (Scopus, Ukraine).

2. Gevorkyan E.S., Mamalis A., Vovk R.V., Semiatkowski Z., Morozow D., Nerubatskyi V.P., Morozova O.M. Special features of manufacturing cutting inserts from nanocomposite material  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC}$ . *Journal of Instrumentation*. Volume 16, 2021. P.1 – 18. (Scopus, Great Britain).

3. Gevorkyan E. S, Nerubatskyi V. P., Chyshkala V. O., Gutsalenko Y. H, Morozova O.M. Determining the influence of ultra-dispersed aluminum nitride impurities on the structure and physical-mechanical properties of tool ceramics. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, 2023. № 6. P. 40–52. (Scopus, Ukraine).

4. Gevorkyan E.S., Sofronov D.S., Nerubatskyi V.P., Chyshkala V.O., Morozova O. M., Lebedynskyi O. M., Mateychenko P. V. A Study on the Formation and sintering of powders synthesized from  $\text{ZrO}_2$  micro- and nanoparticles from fluoride solutions. *Journal of Superhard Materials*. 2022. V.45, №1. P.31 – 45. (Scopus, Ukraine).

5. Mamalis A.G., Hevorkian E.S., Nerubatskyi V.P., Krzysiak Z., Morozova O.M., Chalko L. Peculiarities of obtaining nanostructured materials compacted by the method of hot pressing due to the passage of direct electric current. *Nanotechnology Perceptions*. 2024. Vol.20. No.1. P. 61–71. (Scopus, Netherlands).

6. Nerubatskyi V. P., Gevorkyan E. S., Vovk R. V., Krzysiak Z., Nazyrov Z. F., Morozova O. M., Hordiienko D. A. Peculiarities of obtaining nanocomposites with organic additives and consolidated nanomaterials with given properties. *Fizika Nizkikh Temperatur*. 2023. Vol. 49, No. 11. P. 1411–1416. (Scopus, Ukraine).

7. Mamalis A.G., Hevorkian E.S., Nerubatskyi V.P., Rucki M., Krzysiak Z., Morozova O.M. Effect of nanoadditives on the properties of partially stabilized zirconia. *Nanotechnology Perceptions*. 2023. No.3. P. 26–46 (Scopus, Netherlands).

8. Gevorkyan E.S., Nerubatskyi V.P., Vovk R.V., Chyshkala V.O., Lytovchenko S.V., Morozova O.M., Latosińska J.N.. Features of synthesis of  $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  ceramics for the purpose of obtaining dispersion-strengthened steels. *Acta Physica Polonica A*. 2022. Vol. 142(4). P. 529-538. (Scopus, Poland).

9. Chyshkala V. O., Lytovchenko S. V., Nerubatskyi V. P., Vovk R. V., Gevorkyan E. S., Morozova O. M. Detection of regularities of phase formation of

$\text{Y}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  pyrochlore during the reaction of solid-phase synthesis under different temperature-time conditions. *Functional Materials*. 2022. Vol. 29. №. 1. P. 30 - 38. (Scopus, Україна).

10. Hevorkian E.S., Morozova O.M., Nerubatskyi V.P., Chyshkala V.O., Sofronov D.S., Moya S., Barrategi A.A., Arnaiz B., Bondarenko M.A., Vovk R.V. Composite material based on zirconium dioxide partially stabilised with cerium oxide and aluminium oxide for bioengineering applications. *Functional Materials*. 2024. Vol. 31. №. 3. P. 351-358. (Scopus, Ukraine).

*Articles in scientific and professional publications in Ukraine:*

11. Morozova O.M., Fedorenko O.You., Hevorkian E.S.. Using Weibull statistics in describing the mechanical properties of ceramic materials. *Scientific notes of the Tavrichesky National University named after V.I. Vernadsky*. Series: Technical Sciences 36 (75), № 1, 2025. (Б).

*Other publications:*

12. Composite material based on silicon carbide (SiC) with additives of nanopowders of partially stabilized yttrium oxide, zirconium dioxide ( $\text{ZrO}_2$ -3wt.% $\text{Y}_2\text{O}_3$ ) with high physical and mechanical properties : patent for invention 128233 Ukraine: C04B35/577, C04B35/577. № a202101693; decl. 01.04.2021; publ. 15.05.2024, Bul. № 20/2024. 1 p.

13. Method for producing a composite ceramic material: patent for invention 128222 Ukraine: C04B35/119, C04B35/575, B82Y30/00. № a202107592; decl. 24.12.2021; publ. 08.05.2024, Bul. № 19/2024. 4p.

14. Method for manufacturing a composite material based on silicon carbide with additives of nanopowders of partially stabilized yttrium oxide, zirconium dioxide with high physical and mechanical properties: pat. 150179 Ukraine: C04B35/565, B82Y40/00; decl. 01.04.2021; publ. 12.01.2022, Bul. № 2/2022. 4 p.

15. Method for obtaining a composite ceramic material based on zirconium dioxide, partially stabilized up to 5 wt. % silicon carbide with high thermomechanical properties: pat. 127821 Ukraine: C04B35/565, C04B35/488, C04B35/575, C04B35/632, C04B35/645, B82Y30/00; decl. 21.09.2021; publ. 10.01.2024, Bul. № 2/2024. 2 p.

*Approbation studies publications:*

16. Morozova O.M., Fedorenko O.Yu., Hevorkian E.S.. Comparative analysis of the properties of a composite based on chromium oxide obtained by hot pressing. *XVIII International Scientific and Practical Conference of Master's and Postgraduate Students: "Theoretical and Practical Research of Young Scientists"*, 19–22 November 2024, Kharkiv, – P.622-623.

17. Hevorkian E.S., Jozwik J., Rucki M., Kolodnitskyi V.M., Morozova O.M., Dziedzic K. Reproducibility of properties of the zirconia-based composites. *11<sup>th</sup> International Workshop on Metrology for AeroSpace (MetroAeroSpace)*, June 3–5 2024, Lublin, Poland: Abstracts book. – P. 484–489 (Scopus).

18. Hevorkian E.S., Morozova O.M., Chyshkala V.O., Nerubatskyi V.P. Nanostructured materials compacted via hot pressing method by direct current transmission. *8<sup>th</sup> International Materials Science Conference HighMatTech-2023*. October 2-6, 2023, Kyiv, Ukraine. – P. 38.

19. Mamalis A., Hevorkian E.S., Nerubatskyi V.P., Rucki M., Krzysiak Z., Morozova O.M. Effect of nanoadditives on the properties of partially stabilized zirconia. *12<sup>th</sup> Japanese-Mediterranean Workshop on Applied Electromagnetic Engineering for Magnetic, Superconducting, Multifunctional and Nanomaterials (JAPMED'12)*. July 17-20, 2023, Batumi, Georgia. – P.66-67.

20. Gevorkyan E. S., Morozova O.M., Nerubatskyi V.P., Chyshkala V.O. Features of structure formation in composites based on synthesized nanopowder of  $\text{ZrO}_2$ . *III International Conference "Condensed Matter & Low Temperature Physics 2023" (CM&LTP–2023)*, June 5-11, 2023, Kharkiv. – P.167.

21. Morozova O. M. Nerubatskyi V. P.. The hot pressing of the zirconium oxide ceramic for bioengineering purpose. *International Scientific Interdisciplinary Conference for medical students and young scientists (ISIC-2021)*, Kharkiv, September 20–21, 2021): abstract book.– Kharkiv: KNMU. –2021. – P. 25-26.

22. Gevorkyan E. S., Morozova O. M., Sofronov D. S., Chyshkala V. A., Nerubatskyi V. P. Composite material based on synthesized zirconium oxide nanopowders with enhanced mechanical properties. Functional materials for technical and biomedical applications: *International workshop for young scientists (ISMA)*,

September 6–10, 2021, Kharkiv: abstracts book. – Kharkiv, 2021. – P. 29.

23. Gevorkyan E. S., Vovk V R., Sofronov D. S., Nerubatskyi V. P., Morozova O. M. The composite material based on synthesized zirconium oxide nanopowder for structural appliance. *17<sup>th</sup> Edition of Advanced Nano Materials*, July 22–24 2021, Aveiro, Portugal: abstracts book [S. l.], 2021. – P. 267.

24. Gevorkyan E. S., Morozova O. M., Sofronov D. S., Nerubatskyi V. P., Ponomarenko N. S. The formation of  $\text{ZrO}_2\text{--Y}_2\text{O}_3$ -nanoparticles from fluoride solutions. *II International Advanced Study Conference Condensed Matter and Low Temperature Physics*, June 6–12 2021, Kharkiv: abstracts book. – Kharkiv : FOP Brovin O.V., 2021. – P. 190.

25. Morozova O.M., Gevorkyan E.S.. Current state of appliance zirconium dioxide in bioengineering. *4<sup>th</sup> Annual Conference Technology Transfer: Fundamental Principles and Innovative Technical Solutions* : materials of the conference. – Tallinn, November 26 2020. – Tallinn, 2020. – P. 39–42.

## ЗМІСТ

Перелік умовних скорочень та позначень.....	5
Вступ.....	6
1 Аналітичний огляд літератури.....	16
1.1 Методи отримання та структурні особливості нанорозмірного порошку $ZrO_2$ .....	16
1.2 Основні способи підготовки та компактування нанопорошкових сумішей.....	24
1.3 Кераміка на основі частково стабілізованого нанопорошку діоксиду цирконію інструментального застосування.....	32
1.4 Кераміка на основі частково стабілізованого діоксиду цирконію біоінженерного застосування.....	34
1.5 Висновки до розділу 1 та постановка задач досліджень.....	39
2 Сировинні матеріали. Методи і засоби досліджень.....	41
2.1 Характеристика вихідних матеріалів. Синтез і підготовка вихідних порошків.....	41
2.2 Компактування порошків методом електроконсолідації.....	44
2.3 Методи дослідження структури і властивостей зразків.....	47
2.4 Методи біологічних досліджень консолідованих композитів на основі частково стабілізованого діоксиду цирконію.....	49
2.5 Моделювання параметрів ущільнення нанокompозитів в умовах електроконсолідації.....	51
3 Структурні характеристики порошкових сумішей на основі частково стабілізованого $ZrO_2$ .....	55
3.1 Синтез нанопорошку частково стабілізованого $ZrO_2$ методом осадження з фторидних розчинів.....	55
3.1.1 Формування частинок $ZrO_2$ .....	55
3.1.2 Ефект добавки PVC.....	59



3.1.3 Ефект температури осадження.....	62
3.1.4 Ефект концентрації цирконію у розчині .....	64
3.2 Структурні характеристики порошкових сумішей на основі частково стабілізованого $ZrO_2$ .....	65
3.2.1 Трикомпонентні порошкові суміші: $ZrO_2$ – 5% $CeO_2$ –10% $SiC$ та $ZrO_2$ – 5% $CeO_2$ – 30% $SiC$ .....	71
3.2.2 Визначення $\xi$ – потенціалу трехкомпонентних порошкових сумішей $ZrO_2$ –5% $CeO_2$ –10% $SiC$ та $ZrO_2$ –5% $CeO_2$ –30% $SiC$ .....	77
3.3 Висновки до розділу 3.....	78
4 Одержання композиційних матеріалів на основі синтезованого нанопорошку $ZrO_2$ .....	79
4.1 Електроконсолідація композиційної кераміки на основі часткового стабілізованого діоксиду цирконію.....	79
4.1.1 Структурні характеристики керамічних композитів на основі частково стабілізованого порошку $ZrO_2$ .....	81
4.1.2 Консолідація трикомпонентної кераміки на основі $Al_2O_3$ з додаванням синтезованого порошку $ZrO_2$ .....	86
4.2 Механічні властивості одержаних матеріалів.....	95
4.3 Визначення параметрів моделі ущільнення кераміки складу 90% $ZrO_2$ –10% $CeO_2$ в умовах електроконсолідації.....	100
4.4 Висновки до розділу 4.....	104
5 Експлуатаційні характеристики розроблених матеріалів.....	106
5.1 Дослідження конструкційних властивостей матеріалів.....	106
5.2 Аналіз відповідності розроблених матеріалів вимогам міжнародних стандартів.....	111
5.3 Виготовлення виробів з керамічних і композиційних матеріалів на основі нанопорошку $ZrO_2$ для біоінженерії.....	115
5.3 Дослідження біосумісності матеріалів для біоінженерії.....	119
5.4 Висновки до розділу 5.....	125
Висновки.....	126

Список використаних джерел інформації.....	128
Додаток А. Список публікацій здобувача за темою дисертації.....	149
Додаток Б. Акт випробувань термоабразивних керамічних сопел.....	154
Додаток В. Акт за результатами дослідження біосумісності розроблених керамічних виробів.....	156
Додаток Д. Акт впровадження результатів дисертаційної роботи в навчальний процес.....	158

## ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ ТА ПОЗНАЧЕНЬ

ДЦ – діоксид цирконію;

ПАР – поверхнево-активні домішки;

ГП – гаряче пресування;

ГПП – гаряче ізостатичне пресування;

ГА – гідроксиапатит;

SPS – іскрове плазмове спікання;

FAST – технологія спікання у польових умовах;

ГВП – гаряче вакуумне пресування;

SEM – скануюча електронна мікроскопія;

РФА – рентгенофазовий аналіз;

EDS – енергодисперсійна рентгенівська спектроскопія;

XPS – Рентгенівська фотоелектронна спектроскопія;

$K_{IC}$  – коефіцієнт тріщиностійкості;

ІЧ спектр – інфрачервоний спектр;

LTD – низькотемпературна деградація;

PECS – спікання імпульсним електричним струмом;

$\rho$  – густина;

PVC – полівініловий спирт;

$L$  – усадка;

$\sigma$  – міцність;

HV – твердість за Вікерсом;

## ВСТУП

**Актуальність досліджень.** Цирконієва кераміка завдяки унікальному поєднанню механічних, термічних і хімічних властивостей знаходить застосування в різних галузях промисловості. Високі показники тріщиностійкості, модуля пружності і теплового розширення визначають її придатність для з'єднання деталей з кераміки і металів та обумовлює значну роль для розвитку хімічної інженерії, зокрема інструментального та біомедичного спрямування.

Серед основних вимог до оксидної кераміки інструментального та біоінженерного призначення слід, перш за все, виділити високі механічні властивості: міцність при згині, ударна в'язкість, твердість та абразивна стійкість, а також термічну стабільність та хімічну інертність. Зокрема розробка матеріалів, придатних для виготовлення сопел для гідроабразивного різання металів та піскоструминної обробки (очищення, шліфування, декорування тощо) потребує комплексного підходу оскільки швидке зношування та часта заміна робочих елементів призводить до здорожчання обробки. З іншого боку, використання цирконієвої кераміки для виготовлення стоматологічних та ортопедичних імплантатів накладають вимоги не лише стосовно високої міцності, але й стійкості до корозії та біосумісності матеріалу.

Підвищення механічних характеристик цирконієвої кераміки є важливою задачею, вирішення якої пов'язано із синтезом нанорозмірних порошків, їх легуванням добавками  $Y_2O_3$  або  $SeO_2$  для стабілізації  $ZrO_2$ , модифікацією вихідних систем та використанням SiC як наповнювача для зміцнення композитів. Розробка методів синтезу наночастинок дозволяє отримувати матеріали з унікальними функціональними властивостями. Головною вимогою до них є розуміння механізмів утворення наноматеріалів та закономірностей формування їх фазового складу та мікроструктури, що забезпечить відтворюваність властивостей виробів. В свою чергу, для забезпечення відтворюваності властивостей матеріалів важливим є дослідження впливу умов синтезу прекурсорів на їхні структурні та морфологічні властивості для визначення рецептурно-технологічних параметрів виготовлення керамічних і композиційних матеріалів з поліпшеними властивостями.

Як відомо, застосування методу електроконсолідації відкриває нові можливості для підвищення щільності та довговічності керамічних виробів. Втім, варіативність складу та властивостей нанопорошків вимагає визначення раціональних параметрів процесу в кожному конкретному випадку. Дослідження параметрів формування порошкових систем на основі  $ZrO_2$  з використанням методу гарячого пресування дозволить визначити найбільш ефективні та економічно обґрунтовані режими для одержання керамічних та композиційних матеріалів з покращеними експлуатаційними характеристиками (високою міцністю, абразивною та тріщиностійкістю, термостабільністю та біосумісністю).

Отже, актуальність дослідження зумовлена потребою у створенні технологій ефективного синтезу матеріалів для високотехнологічних галузей, а також розробкою технологій формування виробів з них, що відповідають сучасним вимогам техніки, промисловості і біоінженерії.

**Зв'язок роботи з науковими програмами, планами та темами.** Дисертаційна робота виконувалась на кафедрі технології кераміки, вогнетривів, скла та емалей Національного технічного університету «Харківський політехнічний інститут» та на кафедрі «Інженерія вагонів та якість продукції» Українського державного університету залізничного транспорту у рамках завдань фундаментальної та прикладної держбюджетної НДР МОН України: «Використання нетрадиційних методів отримання нанопорошків і спікання при розробці модифікованої муліто- $ZrO_2$  кераміки стійкої до термоудару» (ДР № 0121U109441), в якій здобувач була виконавцем окремих етапів.

**Метою досліджень** є розробка складу та технології одержання двокомпонентних ( $ZrO_2$ – $Y_2O_3$ ,  $ZrO_2$ – $CeO_2$ ) та трикомпонентних ( $Al_2O_3$ – $SiO_2$ – $ZrO_2$ ,  $ZrO_2$ – $Y_2O_3$ – $SiC$ ) керамічних і композиційних матеріалів інструментального і біонженерного призначення з покращеними механічними характеристиками.

Для досягнення поставленої мети виконувались наступні задачі:

- порівняльний аналіз методів одержання нанопорошків  $ZrO_2$  та обґрунтування найбільш ефективної методології синтезу нанопорошків для одержання щільних наноструктурних композитів;

- низькотемпературний синтез нанопорошків  $ZrO_2$ , частково стабілізованого  $Y_2O_3$  ( $SeO_2$ ), шляхом осадження прекурсору з фторидного розчину та дослідження фазового складу і морфологічних особливостей продуктів синтезу;
- визначення впливу морфології вихідних нанорозмірних порошків на мікроструктуру і властивості композитів, одержаних на їх основі методом електроконсолідації;
- дослідження впливу добавок  $Al_2O_3$ ,  $SiC$ ,  $SiO_2$  на процес ущільнення та зростання зерна при електроконсолідації; розробка математичної моделі оцінки усадки при гарячому пресуванні сумішей нанопорошків  $ZrO_2$ ;
- дослідження фізико-механічних властивостей отриманих композиційних матеріалів у взаємозв'язку з їх структурно-фазовими особливостями; розробка рецептур технологічних сумішей і раціональних параметрів електроконсолідації;
- визначення потенційних шляхів застосування композитів на основі частково стабілізованого нанопорошку  $ZrO_2$  в якості інструментальної та біоінженерної кераміки та надання рекомендацій.

**Об'єкт дослідження** – процеси електроконсолідації порошкових сумішей на основі нанопорошків  $ZrO_2$ .

**Предмет дослідження** – рецептурно-технологічні параметри одержання, фізико-хімічні закономірності формування та властивості функціональних керамічних і композиційних матеріалів на основі синтезованих нанопорошків стабілізованого  $ZrO_2$  у взаємозв'язку з їх фазовим складом і мікроструктурою.

**Методи досліджень.** Застосовано синтез порошку  $ZrO_2$  методом осаду з фторидного прекурсору та досліджено оптимальні умови синтезу дрібнодисперсних частинок  $ZrO_2$  і морфологічні особливості елементного складу з метою подальшого їх використання при виробництві кераміки. Досліджено метод компактування порошкових сумішей на основі синтезованих порошків  $ZrO_2$  шляхом гарячого пресування у вакуумній камері при пропусканні змінного струму та встановлено оптимальні моди спікання. Досліджено фізико-механічні та експлуатаційні властивості кераміки, а також проведено аналіз структурно-фазових особливостей отриманих матеріалів методами рентгенофазового,

диференційно-термічного та електронно-мікроскопічного аналізу. Для обробки експериментальних даних використовували методи математичної статистики. Для визначення параметрів моделі ущільнення порошкових зразків суміші на основі оксиду цирконію при спіканні, було використано модель Скорохода-Олевського-Штерна для одновісного ущільнення порошкового зразка (в напрямі осі Oz). З метою оцінки біосумісності синтезованих композиційних матеріалів, отриманих методом електроконсолідації, досліджували гідрофільність та життєздатність клітин MG-63 (CRL-1427, ATCC, лінія остеосаркоми людини). Дослідження проводили з використанням сучасного обладнання Інституту монокристалів НАН України (м. Харків), кафедри фізики ХНУ імені В.Н.Каразіна (м. Харків), Інституту надтвердих матеріалів імені В. Н. Бакуля (м. Київ), Центру спільних досліджень у галузі біоматеріалів, CIC biomaGUNE (м. Сан Себастьян, Королівство Іспанія) та Радомського університету ім. Казімежа Пулавського (м. Радом, Республіка Польща).

**Наукова новизна.** Теоретично обґрунтована та експериментально підтверджена можливість створення повного циклу отримання керамічних та композиційних матеріалів на основі частково стабілізованих порошків  $ZrO_2$  із покращеними механічними властивостями. При цьому вперше:

- встановлено параметри синтезу нанопорошків  $ZrO_2$  з фторидних розчинів та часткової стабілізації  $t-ZrO_2$  легуючими добавками (3–15 мол. %  $Y_2O_3$  ( $CeO_2$ ), з наступним термічним відпалом, що забезпечує механізм трансформаційного зміцнення;
- досліджено кінетику росту зерен і ущільнення під час спікання  $ZrO_2$ –5 мас.% $CeO_2$  та встановлено параметри моделі ущільнення композитів на основі порошків частково стабілізованого  $ZrO_2$  в процесі електроконсолідації, що дозволило визначити раціональні параметри компактування композитів в інтервалі температур 1400–1500 °C за витримки 5–10 хв, які забезпечують максимальну ступінь спікання матеріалів ( $\rho_{відн} = 0,99$ ) і високі механічні властивості;

- встановлено закономірності формування в процесі гарячого пресування методом електроконсолідації мікроструктури та фазового складу композитів оптимального складу з підвищеними механічними властивостями:

для складу  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--}20\%\text{SiO}_2\text{--}10\%\text{ZrO}_2$   $H_V = 19,76$  ГПа і  $K_{IC} = 13,19$  МПа·м<sup>1/2</sup>;

для складу  $\text{ZrO}_2\text{--}5\%\text{CeO}_2\text{--}20\%\text{SiC}$   $H_V = 16,84$  ГПа і  $K_{IC} = 15,19$  МПа·м<sup>1/2</sup>.

- експериментально підтверджена можливість використання композиту складу  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--}20\%\text{SiO}_2\text{--}10\%\text{ZrO}_2$  в якості матеріалу інструментального призначення; визначено технологічні параметри піскоструминної обробки, що забезпечує підвищення ефективності механообробки (зокрема очищення поверхонь сталевих труб в процесі ремонтних робіт від іржі та підготовка поверхні для нанесення захисного шару фарби) на 16% і збільшує тривалість експлуатації сопла;

- композит складу  $\text{ZrO}_2\text{--}5\% \text{CeO}_2\text{--}10\% \text{SiC}$ , одержаний за температури 1300 °С впродовж 10 хв, має показник біосумісності 66 % та підтримує остеогенну активність клітин MG-63 (лінія остеосаркоми людини); показана ефективність дії плазмової обробки композиту та визначено гідрофільних характер поверхні остеоімплантів, що позитивно впливає на адгезію до клітин.

**Практичне значення** результатів для інструментальної промисловості полягає у розробці повного циклу отримання методом електроконсолідації та раціональних режимів спікання керамічних і композиційних матеріалів на основі модифікованих порошків діоксиду цирконію. Одержані матеріали характеризуються високими механічними властивостями ( $H_V = 16,84 - 19,76$  ГПа, і  $K_{IC} = 13,19 - 15,19$  МПа·м<sup>1/2</sup>) при режимі спікання  $T = 1400$  °С,  $t = 5$ хв), що свідчить про їх придатність для використання як конструкційного ріжучого та матеріалу в умовах високих температур та механічних навантажень. Композиційний матеріал складу  $\text{Al}_2\text{O}_3 - 20\%\text{SiO}_2 - 10\%\text{ZrO}_2$  пройшов випробування термоабразивних властивостей при обробці поверхонь сталевих труб в процесі ремонтних робіт для зняття іржі та підготовки поверхні для нанесення захисного шару фарби на Науково-виробничому підприємстві ТОВ «Керамтех ЛТД» (м. Київ) та показав ресурс роботи, що складає 240 хвилин у порівнянні із соплами з твердого сплаву ВК8 (92%WC-8%Co), ресурс роботи якого складає 140 хвилин (Додаток Б).



**Особистий внесок здобувача.** Усі наукові результати, що представлені в дисертації та викладені під час захисту, отримані особисто здобувачем. Це включає в себе аналіз наукової та патентної літератури, участь у плануванні та проведенні теоретичних і експериментальних досліджень, а також аналіз та інтерпретацію отриманих результатів. Постановка задач досліджень, аналіз та обговорення отриманих результатів, узагальнення отриманої інформації та формулювання висновків були проведені спільно з науковими керівниками.

Результати дисертаційної роботи отримані здобувачем в співавторстві опубліковані у публікаціях (Додаток А):

*1) статті у наукових виданнях, проіндексованих у базах даних Web of Science Core Collection та/або Scopus:*

[1] – здобувачем проведено аналіз фазового складу матеріалів та досліджено оцінку впливу добавок  $Al_2O_3$  на механічні властивості.; співавторами Геворкян Е.С. , Нерубацький В.П. проаналізовано зміни у мікроструктурі при різних температурах та концентраціях добавок та сформульовано практичні рекомендації щодо оптимізації складу і технологічних умов для подальших досліджень. Чишкала В.О. проведено гаряче пресування та контроль параметрів електропровідності;

[2] – здобувачем досліджено механізми формування та структурно-фазової еволюції при синтезі нових речовин та консолідації сполук системи  $Y_2O_3-ZrO_2$ ;

[3] – здобувачем досліджено фізико-механічні характеристики отриманих композитів та проведено рентгенівський фазовий аналіз і мікроскопічні дослідження структури композитів; Геворкян Е.С. обґрунтовано вибір добавок (ультрадисперсний  $AlN$ ) та їх ролі у вдосконаленні механічних властивостей матеріалів; Нерубацьким В.П. та Чишкалою В.О. проведено термодинамічні розрахунки та аналіз рівноважного вмісту компонентів у композитах та інтерпретацію результатів гарячого пресування та їх впливу на мікроструктуру матеріалів; Гуцаленко Ю.Г. проаналізовано перспективи впровадження розроблених матеріалів у промисловість та порівняно результати дослідження з міжнародними стандартами та комерційними аналогами;

[4] – здобувачем досліджено процес синтезу частинок  $ZrO_2$  та вплив ефектів температури, добавок та концентрацій на формування частинок; співавторами:

Геворкян Е.С. обґрунтовано вибір методу синтезу нанорозмірних порошків  $ZrO_2$ ; співавторами Софроновим Д.С, Лебединським О.М., проведено опис методології та контроль контроль параметрів експерименту; співавторами Чишкалою В.О. та Матейченком П.В. було узагальнено результати досліджень;

[5] – здобувачем проаналізовано вплив температурних параметрів на якість кінцевих матеріалів, протестовано різні підходи до зменшення пористості;

[6] – здобувачем досліджено вплив органо-неорганічних комплексів на формування структур матеріалів складу  $Al_2O_3$ –3мас.% $Y_2O_3$ –10мас.%WC; Нерубацький В.П., Геворкян Е.С., Вовк Р.В. досліджено процеси консолідації нанопорошків з використанням сучасних методів спікання керамічних матеріалів для синтезу цільових фаз з порошкових прекурсорів, які самозміцнюють керамічні матриці; Кшисяк З., Назиров З.Ф., Гордієнко Д.А. проаналізовано фазовий склад наночастинок  $\beta$ -SiC із залученням органо-неорганічного комплексу  $(-CH_3)-(SiO_2)_n$  та модифікацію порошків тугоплавких сполук;

[7] – здобувачем вплив різних нанодобавок на мікроструктуру цирконієвої матриці;

[8] – здобувачем проаналізовано зміни в мікроструктурі після різних стадій термообробки та ефективність методів швидкого затвердіння стрічок та впливу водневої насиченості на структуру;

[9] –здобувачем досліджено основні закономірності фазоутворення при синтезі пірохлору залежно від температурних режимів; Нерубацький В.П. і Вовк Р.В. розглянули механізми формування під час синтезу нанопорошків; Геворкян Е.С. дослідив процеси структурно-фазової еволюції при консолідації композитів складу  $Y_2O_3$ –  $ZrO_2$ ; Чишкала В.О. і Літовченко С.В. – отримали зразки композитів гарячим пресуванням;

[10] – здобувачем проведено аналіз властивостей біосумісності композиційних матеріалів з клітинами остеосаркоми MG-63, досліджено поверхневі властивості для оцінки гідрофільності матеріалів; Геворкян Е.С., Нерубацький В.П., Чишкала В.О., розробили методологію синтезу діоксиду цирконію та стабілізації нанокompозитів; Моя С., Аббартегі А., Арнаіз Б. провели конфокальну мікроскопію для оцінки

щільності та життєздатності клітин на зразках; Софронівим Д.С., Бондаренко М.А., Вовком Р.В. проведено термічний аналіз матеріалів для визначення їх стабільності при високих температурах;

*Статті у наукових фахових виданнях України :*

[11] – здобувачем проведено дослідження міцності на вигин зразків діоксиду цирконію та впливу дефектів і температури на їх міцність. Федоренко О.Ю., Геворкян Е.С. обґрунтовано використання статистики Вейбулла як інструмент для оцінки однорідності і надійності керамічних матеріалів;

*Інші публікації:*

[12] – здобувачем досліджено технології отримання високоякісного композиційного керамічного матеріалу з підвищеною електропровідністю, теплопровідністю та термічною стійкістю за рахунок введення добавок нанопорошків частково стабілізованого оксидом ітрію, діоксиду цирконію ( $\text{ZrO}_2 - 3\% \text{Y}_2\text{O}_3$ ) з високими фізико-механічними властивостями;

[13] – здобувачем досліджено отримання високоякісного композиційного керамічного матеріалу з підвищеною окисною і термічною стійкістю шляхом змішування порошкових компонентів, їх гранулювання, подальшого пресування, сушіння і спікання;

[14] – здобувачем запропоновано склад суміші для спікання, що становить 40–60 мас.%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (корунд), 10–15 мас.%  $\text{CaO}$ , 10–15 мас.%  $\text{SiO}_2$ , решта – тетрагональний  $\text{ZrO}_2$  (Ce-TZP);

[15] – здобувачем розроблений склад композиційного матеріалу на основі карбиду кремнію (SiC) добавками нанопорошків частково стабілізованого оксидом ітрію, діоксиду цирконію ( $\text{ZrO}_2 - 3\% \text{Y}_2\text{O}_3$ );

[16] – здобувачем запропоновано метод електроконсолідації (електроспікання) як високоефективний метод для компактування нанопорошків з метою отримання композиційних матеріалів інструментального та конструкційного призначення;

[17] – здобувачем проведено порівняльний аналіз властивостей композиційних матеріалів на основі мікропорошків оксиду хрому з використанням

ультрадисперсних порошків нітриду алюмінію;

[18] – здобувачем узагальнено результати досліджень з метрологічного контролю при електроконсолідації композитних матеріалів;

[19] – здобувачем досліджено відтворюваність механічних властивостей тугоплавких матричних композитів, що використовуються в аерокосмічній промисловості;

[20] – здобувачем проведено порівняльний аналіз композиційних матеріалів, виготовлених методом гарячого пресування з прямим пропусканням струму великої сили на основі нанопорошкових сумішей частково стабілізованого діоксиду цирконію та оксиду алюмінію з використанням нанопорошків різних виробників;

[21] – здобувачем досліджено структурні характеристики нанопорошків  $ZrO_2$ , частково стабілізованих 3 мас. %  $Y_2O_3$  одержаних осадженням  $ZrO_2$ –3%  $Y_2O_3$  із фтористих розчинів;

[22] – здобувачем досліджено методика дослідження виробництва оксидно-цирконієвої кераміки для біоінженерії методом гарячого пресування, а також вплив добавок на механічні та фізичні властивості оксидної кераміки;

[23] – здобувачем досліджено вплив ультрадисперсних добавок нітриду алюмінію на структуру та фізико-механічні властивості інструментальної кераміки на основі оксиду хрому з метою отримання інструментального матеріалу з високими експлуатаційними властивостями;

[24] – здобувачем досліджено структурні особливості наночастинок на основі діоксиду цирконію, синтезованих із фторидних розчинів;

[25] – здобувачем проаналізовано експлуатаційні характеристики гідро-абразивних сопел складу  $ZrO_2$  – 20%SiC при абразивних і ерозійних впливах.

**Апробація результатів дисертації.** Основні положення та результати дисертаційної роботи доповідались на: *XVIII Міжнародній науково-практичній конференція магістрантів та аспірантів «Теоретичні та практичні дослідження молодих вчених»* (м. Харків, 2024 р.); 16 Міждисциплінарній науковій конференції TYGIEL (м. Люблін, 2024 р.); 8 Міжнародній науковій конференції HighMatTech-2023 (м. Київ, 2023 р.); Дванадцятому японсько-середземноморському семінарі з

прикладної електромагнітної інженерії для магнітних, надпровідних, багатофункціональних та наноматеріалів (JAPMED'12) (м. Батумі, 2023 р.); III Міжнародній конференції «Фізика конденсованих середовищ та низьких температур 2023» (CM&LTP 2023) (м. Харків, 2023 р.); II Міжнародній науково-практичній конференції «Транспорт: наука та практика» (м. Одеса, 2023 р.); Міжнародній науковій міждисциплінарній конференції (ISIC) для студентів-медиків та молодих учених (м. Харків, 2021 р.); Міжнародному семінарі для молодих вчених «Функціональні матеріали для технічного та біомедичного застосування» (м. Харків, 2021 р.); 17-тій Міжнародній конференції з перспективних наноматеріалів (м. Авейру, 2021 р.); 4-й щорічній конференції «Трансфер технологій: Фундаментальні принципи та інноваційні технічні рішення» (м. Таллінн, 2020 р.).

**Публікації.** За темою дисертації опубліковано 25 наукових праць, в тому числі: 10 статей опубліковано у періодичних наукових вітчизняних і закордонних виданнях, які включено до наукометричної бази Web of Science, 1 стаття у наукових фахових виданнях України категорії «Б»; 3 патенти України на винахід та 1 патент на корисну модель; 10 тез та текстів доповідей у збірниках матеріалів конференцій.

**Структура і обсяг дисертації.** Дисертаційна робота складається з анотації двома мовами (українською та англійською), вступу, 5 розділів, загальних висновків, списку використаних джерел і додатків. Загальний обсяг дисертації становить 176 сторінок, з них: 41 рисунок за текстом, 5 рисунків на 5 окремих сторінках, 28 таблиць за текстом, 2 таблиці на 5 окремих сторінках, списку використаних джерел інформації 178 найменування на 21 сторінці, 4 додатки на 10 сторінках.

## РОЗДІЛ 1

### АНАЛІТИЧНИЙ ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ

#### 1.1 Методи отримання та структурні особливості нанорозмірного порошку $ZrO_2$

Завдяки своїй чудовій механічній міцності та біосумісності цирконій визнаний одним із життєво важливих керамічних матеріалів, що робить його популярним матеріалом для стоматологічних та ортопедичних застосувань. Цирконієва ( $ZrO_2$ ) кераміка поєднує у собі високу твердість, зносостійкість та корозійну стійкість з однією з найвищих в'язкостей руйнування серед усіх керамічних матеріалів. Температура плавлення діоксиду цирконію становить близько  $2700^\circ C$ , є одним з найбільш тугоплавких оксидів металів та володіє поліморфними властивостями [1].

Чистий діоксид цирконію може існувати в трьох кристалічних формах і зазнає фазового перетворення за наступною схемою

*моноклінна  $1173^\circ C \rightarrow$  тетрагональна  $2370^\circ C \rightarrow$  кубічна  $2680^\circ C \rightarrow$  плавлення*

Кубічна структура, стійка при найвищій температурі між  $2370^\circ C$  і точкою плавлення  $2680^\circ C$ . Тетрагональна структура, стабільна при проміжних температурах ( $2370-1170^\circ C$ ). Моноклінна фаза, стабільна за більш низьких температур. Діоксид цирконію має просту структуру флюориту ( $O_h^5$ ) у найбільш високотемпературній фазі. При зниженні температури він зазнає фазового переходу з кубічної форми в тетрагональну ( $c \rightarrow t$ ) за температури  $\sim 2300^\circ C$  і фазовий перехід з тетрагональної в моноклінну ( $t \rightarrow m$ ) при температурі  $\sim 1000^\circ C$ . При фазовому переході ( $c \rightarrow t$ ) кубічна структура флюориту ( $O_h^5$ ) спотворюється до тетрагональної структури тетрагональною віссю з паралельної однієї кубічної вісі  $c <001>$ . Даний фазовий перехід характеризується витісненням іонів кисню з місця флюориту, виникненням подвоєння осередків з  $Z = 1$  до  $Z = 2$ , ферроеластичною властивістю тетрагональної фази та нижнім зрушенням точки фазового переходу шляхом включення кисневих дефектів

та/або іонів металів, таких як  $Mg^{2+}$ ,  $Y^{3+}$  та  $Ca^{2+}$  [1].

Кубічний діоксид цирконію має структуру флюориту з однією формульною одиницею у примітивному осередку,  $Z = 1$ ; Zr при (0, 0, 0), O при (1/4, 1/4, 1/4) та (3/4, 3/4, 3/4). При зниженні температури діоксид цирконію зазнає фазового переходу в тетрагональну структуру з двома формульними одиницями у примітивному осередку,  $Z = 2$ ; Zr при (0, 0, 0) та (1/2, 1/2, 1/2) та O при (0, 1/2, Z), (1/2, 0, 1/2 - Z) з  $Z = 0,185$  [2].

Інтервали температур до 1170°C, 1170-2370°C, 2370-2680 °C можна розглядати як області термодинамічної стабільності фаз [3]. Зокрема,  $t \rightarrow m$  - перехід є оборотним атермічним мартенситним перетворенням, пов'язаним з великою температурною гістерезисом ( $\sim 200$  °C), зміною об'єму ( $\sim 7$  %) та великою деформацією зсуву ( $\sim 15$  %). Перетворення тетрагональної фази в моноклінну визначається зміною вільної енергії всієї системи  $\Delta G_{t \rightarrow m}$ , яка залежить від зміни хімічної вільної енергії  $\Delta G_c$ , зміни енергії деформації,  $\Delta U_{se}$  та зміни енергії, пов'язаної з поверхнею включення  $\Delta U_s$

$$\Delta G_{t \rightarrow m} = -|\Delta G_c| + \Delta U_{se} + \Delta U_s \quad (1.1)$$

Як відомо,  $t \rightarrow m$  перехід характеризується об'ємним розширенням, контролюючи який можна отримати кераміку з високою в'язкістю руйнування і міцністю.

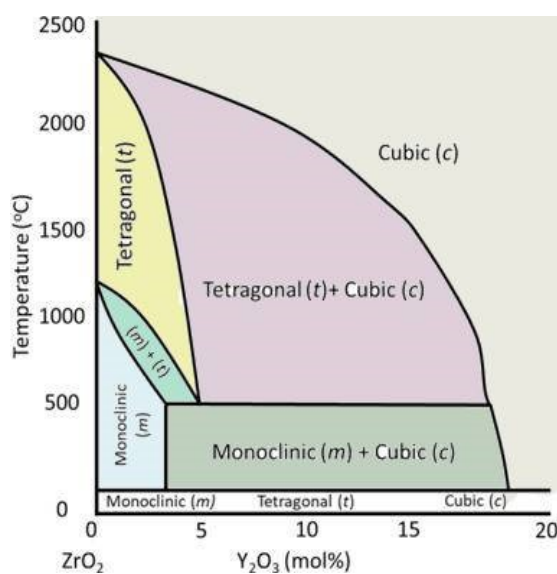
$ZrO_2$  володіє високою міцністю на згин і в'язкістю руйнування, високою стійкістю до корозії та нагрівання, високою механічною міцністю, та корозійною стійкістю при кімнатній температурі [4]. Деякі механічні та фізичні характеристики наведені в табл. 1.1.

Оскільки цирконієва кераміка зазнає гістерезисного, мартенситного  $t \rightarrow m$  перетворення при нагріванні та охолодженні, додавання легуючих добавок (оксидів  $Y_2O_3$ ,  $CaO$ ,  $MgO$ ,  $CeO_2$ ) призводить до стабілізації кубічної або тетрагональної форми порошку за кімнатної температури [5]. У роботі [6] повідомляється, що додавання 2-3 мол.% ( $Y_2O_3$ ) як стабілізатора дозволяє повністю спікати тетрагональні дрібнозернисті керамічні матеріали на основі

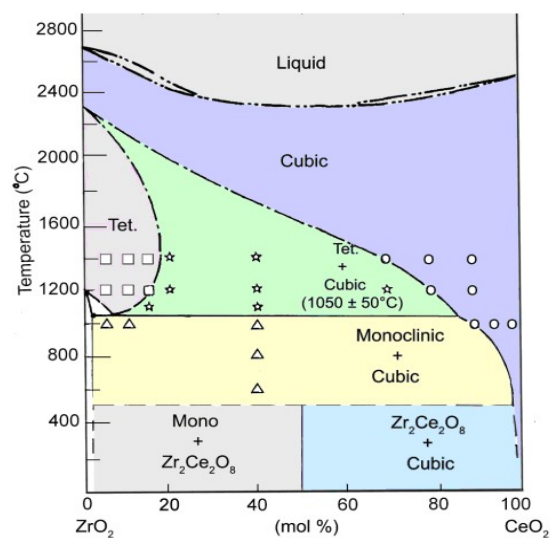
ZrO<sub>2</sub>. Ступінь стабілізації ZrO<sub>2</sub> залежить від типу та кількості стабілізатора, температури випалу, кількості добавок тощо. Діаграми, надані на рис. 1.1, ілюструють фазові рівноваги при введенні як стабілізатора оксидів Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, і CeO<sub>2</sub>.

Таблиця 1.1– Механічні та фізичні характеристики порошку ZrO<sub>2</sub>

Характеристика	Значення
Густина $\rho$ г/см <sup>3</sup>	5,8
Мікротвердість за Віккерсом H <sub>V</sub> , кгс/мм <sup>2</sup>	1200
Міцність за Роквеллом, HRA	1300
Тріщиностійкість, МПа·м <sup>1/2</sup>	1,54-4,07
Міцність при згині $\sigma_{зг}$ , МПа	900
Міцність при розтягненні (за температури 25°C), МПа	252
Модуль Юнга E, ГПа	200
Коефіцієнт Пуассона $\mu$	0,3
Міцність при стиску $\sigma_{ст}$ , МПа	2200
Коефіцієнт лінійного теплового розширення, °C <sup>-1</sup>	$9.5 \cdot 10^{-6}$
Теплопровідність $\lambda$ , Вт /м·К	3
Термостійкість $\Delta T$ , °C	280-350
Діелектрична стала $\epsilon$	29
Стала решітки, Å	3,230
Відношення $c/a$ кристалічної решітки	1,593



а) Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>



б) CeO<sub>2</sub>

Рисунок 1.1 – Фазова діаграма ZrO<sub>2</sub>, стабілізованого добавками Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> і CeO<sub>2</sub>



Так, наприклад, як видно з рис. 1.1а, легування 3 мол.% і 8 мол.%  $Y_2O_3$  призводить до утворення тетрагональної фази  $ZrO_2$ , уникаючи утворення нестійкої моноклінної фази [7]. В свою чергу, стабілізація в системі  $ZrO_2$ – $SeO_2$  (рис.1.1б) відбувається за рахунок ізоморфного заміщення катіонів, що можливо здійснити при ізовалентному ізоморфізмі:  $SeO_2$  кристалізується в кубічній структурі флюориту і ізоструктурна високотемпературна модифікація  $ZrO_2$  [8].

Методи одержання наночастинок діоксиду цирконію можна розділити на дві підгрупи: «знизу догори» і «згори донизу». У першому випадку побудова нанорозмірної структури походить від побудови атомів та молекул, у другому випадку відбувається подрібнення твердотільних структур мікрометричного порядку до частинок близько 15 нанометрів. [9]. Технології першої групи переважно охоплюють хімічні методи, другої – фізичні методи синтезу наночастинок діоксиду цирконію. В табл. 1.2 відображено класифікацію основних методів одержання нанопорошків  $ZrO_2$ .

Метод співосадження привабливий тим, що дозволяє синтезувати частинки різного діаметра. Розмір наночастинок при цьому визначається заданими умовами реакції та характеристиками субстратів. [9]. Головними перевагами такої технології є доступність і низька вартість обладнання та прекурсорів наночастинок, що синтезуються, проте неможливість контролю їх розміру становлять основний недолік такого способу.

Хімічний метод спільного осаження може бути доповнений фізичними методами на порошкову систему. Так, у роботі [10] був синтезований порошок складу  $ZrO_2$ -3mol% $Y_2O_3$ , використовуючи як вихідні продукти водні розчини солей  $ZrO(NO_3)_2$  і  $Y_2(NO_3)_3$ , із застосуванням розчину аміаку в якості осаджуючої рідини. Промиті та відфільтровані порошки були відпрацьовані ультразвуком та імпульсним магнітним полем з наступним НВЧ-нагріванням та прожарюванням, що забезпечило зменшення ступеня агломерації та формування наночастинок заданого розміру. Середній розмір частинок нанорошку становив 21-28 нм.

Таблиця 1.2 – Класифікація методів синтезу нанопорошків  $ZrO_2$ 

Хімічні методи	Фізичні методи	Біологічні методи
Золь-гель метод $CeO_2-ZrO_2$ , $ZrO_2-ZnO$ , $ZrO_2-CeO_2$ , $ZrO_2-Al_2O_3$ , $ZrO_2-CeO_2$	Фізичне осадження з парової фази $ZrO_2$	Зелений синтез $t-ZrO_2$  Біологічний синтез с використанням екстрактів рослин, грибів, водоростей і бактерій $ZrO_2$ , Ag, Zn, Ti, Mg, ZnO
Гідротермальний синтез у лужному середовищі $ZrO_2$		
Карботермічне відновлення $Al_2O_3$	Твердотілий процес $Ca_5FO_{12}P_3-ZrO_2$	
Метод сумісного осадження $ZrO_2-3mol.\% Y_2O_3$ , $Al_2O_3-ZrO_2$ , $CdO_2-ZrO_2$ , $Y_2O_3-ZrO_2$ , $MgO-ZrO_2$ , $ZrO_2-CrO_2$ , $ZrO_2-TiO_2$ , $ZrO_2-GO$	Газорозрядний синтез $ZnO$	
Метод зворотнього співосаду: $ZrO_2-Y_2O_3-Ta_2O_5$	Синтез с направленим опроміненням Ti, $TiO_2$ , Cu, Au, Ag	
Метод мікрохвильового спалювання: $c-ZrO_2$	Ультразвуковий метод $CdS/TiO_2, SnO_2$	
Мікрохвильовий метод при низькій температурі ( $80^\circ C$ ): $t-ZrO_2$		

Золь-гель метод широко застосовується з огляду на простоту та універсальність технологій процесу. Можливість забезпечення механічної та хімічної стійкості шляхом збільшення кількості зв'язків між частинками або зміни виду та кількості пор [11], дозволяє виробляти не тільки наноструктурні частинки, а й золь-гель кераміки.

Дослідження впливу використаної гідролізної води на структуру частинок діоксиду цирконію у разі метал-хелатного способу [12] показало, що молярне співвідношення гідролізної води істотно впливає на текстурні властивості синтезованої наноструктури  $\text{ZrO}_2$  і реологію золю.

Гідротермальний синтез має широке практичне застосування, оскільки дозволяє реалізувати контрольований синтез та зменшувати розмір частинок шляхом зміни умов процесу. Цей метод дозволяє отримувати фазово-чисті частинки за низьких температур [13-14]. В [15] отримано порошок  $\text{ZrO}_2$  моноклінної кристалічної фази розміром близько 15-20 нм, а в [16] були синтезовані полікристали  $\text{ZrO}_2$  легованого ітрієм розміром 8-10 нм.

Метод мікроімпульсний дозволяє контролювати в процесі синтезу такі показники, як однорідність поверхні і морфологію, геометрію і розмір частинок [17]; в роботі [18] повідомляється про синтез стабілізованих ітрієм частинок  $\text{ZrO}_2$  розміром близько 100 нм, що мають однорідну морфологію.

Біологічний метод є найбільш підходящим для екологічного синтезу наночастинок  $\text{ZrO}_2$ , оскільки він пропонує ефективний, налаштований та екологічно чистий підхід. У біогенному синтезі для виготовлення  $\text{ZrO}_2$  використовуються недорогі та доступні на місці джерела, такі як рослини або інші біосумісні джерела, наприклад, гриби, водорості та бактерії. Біомолекули, виділені з біологічних джерел, відіграють важливу роль як надзвичайно ефективні біоредукуювальні, біокапсулюючі та біостабілізуючі агенти, забезпечуючи чудовий вихід  $\text{ZrO}_2$ . Такі біологічні субстрати можуть безпечно замінити практично всі високовартісні та токсичні хімікати чи енергоємні фізичні інструменти. Біологічний метод синтезу наночастинок  $\text{ZrO}_2$  також добре узгоджується з принципом стійкої та зеленої хімії. Завдяки зниженню потенційних ризиків від хімічних та фізичних методів, відсутності небезпечних проміжних продуктів та вторинних забруднень, біогенний синтез наночастинок  $\text{ZrO}_2$  можна розглядати як "зелений" синтез [19]. Шанті та співавтори [20] повідомляють про зелений біогенетичний спосіб, в результаті якого було отримано наночастки діоксиду цирконію розміром 58 і

72 нм з моноклінною структурою високої чистоти та кристалічності.

Метод механохімічної обробки, представленої в роботі [21], включає гідротермальний синтез в кислому середовищі нанопорошку  $ZrO_2$  моноклінної конфігурації з подальшою стабілізацією оксидами церію та ітрію. Розроблений метод дозволяє отримати порошки розміром зерна менше 4 мкм, а також забезпечує високе значення низькотемпературної фазової стабільності.

Нанорозмірний  $ZrO_2$  може бути синтезований із твердої, рідкої та газової фаз. У табл. 1.3 наведено перелік основних методів синтезу, залежно від фазового стану вихідного матеріалу.

Таблиця 1.3 – Основні методи синтезу нанопорошків  $ZrO_2$

Фази $ZrO_2$	Методи синтезу
Тверда	Механохімічний синтез
Рідка	Співосад Метод мікроемульсії Золь-гель-метод Гідротермальний метод
Газоподібна	Плазмове напилення Магнетронне напилення Фізичне осадження з парової фази Хімічне осадження з газової фази

Оскільки технології синтезу істотно відрізняються в цих підходах, в результаті нанопорошки мають однаковий хімічний склад, але відрізняються за властивостями. Наночастинки  $ZrO_2$  можливо синтезувати шляхом термічного відновлення на повітрі з гібридних плівок хітозану або синтетичного полівінілового спирту, отриманих шляхом золь-гель обробки [22]. Такі частинки володіють мезопористістю та чистою фазою у всіх три- конфігураціях (моноклінній, тетрагональній, кубічній), причому її варіативність визначається застосовуваними умовами термічного відновлення.

Найпростіший спосіб синтезу наночастинок є осадження водяних розчинів. Підбором умов проведення процесу осадження (концентрація розчинів вихідних реагентів, pH розчину, температура) можна отримувати

слабо агломеровані нанодисперсні порошки із заданим фазовим складом та морфологією. Метод забезпечує високий ступінь стабілізації нанорозмірних частинок, а також дозволяє одержувати повністю або частково стабілізований  $\text{ZrO}_2$ . Однією з особливостей способу осадження для отримання оксидних матеріалів є утворення в процесі осадження прекурсору, при термічному розкладі відбувається формування частинок оксиду. Відповідно формування частинок залежатиме від складу прекурсору, що утворюється при осадженні розчинів. Слід також враховувати високий рівень агломерації при осадженні водних розчинів [23]. При дозріванні осаду в маточному розчині починають протікати процеси, під впливом яких утворюються агрегати з високодисперсних частинок [24]. Зростання частинок в агрегаті призводить до утворення жорстких агломератів, у яких частинки пов'язані між собою хімічними силами. Для запобігання агломерації частинок у розчин вводять поверхнево активні добавки (ПАД). В результаті адсорбції ПАД на поверхні наночастинок, що утворюються, формується оболонка, яка перешкоджає їх агломерації, гальмуванню їх зростання і підвищенню стійкості до впливу навколишнього середовища.

Раніше було запропоновано отримання наночастинок діоксиду титану під час розкладання прекурсору, отриманого з фторидних розчинів [25]. Показано, що на процеси формування частинок  $\text{TiO}_2$  значно впливає температура осадження прекурсору та концентрація ПАД (емульгатор ОП-9). Виявлено, що при додаванні хлорид іонів при формуванні гелю призводить до кристалізації фази  $(\text{NH}_4)_2\text{TiOF}_4$ , при розкладанні якої при нагріванні відбувається формування агломерованих частинок у вигляді паличок довжиною кілька мікрометрів. Компакти, одержані з частинок, синтезованих без добавки емульгатора (незалежно від температури осадження гелю), характеризуються мінімальним значенням мікротвердості ( $540 \text{ кг/мм}^2$ ). Найбільшою мікротвердістю характеризується компакт, отриманий у процесі осадження при температурі  $20^\circ \text{C}$  при вмісті емульгатора у співвідношенні  $\text{C}(\text{Ti}):\text{C}(\text{OR9})$  як 1,0:0,5 ( $1450 \text{ кг/мм}^2$ ). При збільшенні концентрації емульгатора при синтезі значення мікротвердості одержуваних компактів зменшуються.

В роботі [26] було досліджено вплив умов осадження прекурсор з фторидного розчину формування мікро- і наночастинок діоксиду цирконію. Було встановлено, що на формування частинок впливають такі чинники, як температура синтезу і концентрація компонентів. Найбільш дрібнодисперсні та монодисперсні частинки формуються з розбавлених розчинів з концентрацією цирконію 0,02–0,04 моль/л та масовому співвідношенні  $m_{Zr} : m_{PVC} = 1 : 0,1$ .

## 1.2 Основні способи підготовки та компактування нанопорошкових сумішей

Спосіб підготовки порошків до формування визначається, виходячи з технологічних характеристик порошку, методу формування, подальшого спікання та необхідних експлуатаційних властивостей.

Якість підготовки однорідних наддисперсних порошків визначається такими факторами, що впливають на техніку фрезерування, як тип млинів, розміри помельного флакону, швидкість і час фрезерування, температура та атмосфера подрібнення, форма тіл, що використовуються для помелу. У табл. 1.3 наведено основні методи підготовки нанопорошкових систем.

Високоенергетичне кульове подрібнення є ефективним методом фізичного отримання нанорозмірних частинок. Гомогенізація порошку здійснюється за рахунок енергії руху високошвидкісних кульок, що обертаються, збільшуючи енергію механічної активації на поверхні досліджуваних зразків. Це каталізує фізичні та хімічні реакції порошку, у результаті виходять нанорозмірні порошки-прекурсори. В роботі [27] повідомляється, що в умовах подрібнення кульовим млином протягом 8 год, при температурі прожарювання 800 °C і часу витримки 2 год, були отримані високодисперсні сферичні нанопорошки складу  $6\%MgO-2\%Y_2O_3-ZrO_2$  з мінімальним та середнім розміром частинок 18 нм і 29,02 нм відповідно.

Автори [28] досліджували вплив кульового помелу на властивості порошку діоксиду цирконію, отриманого методом водно-спиртового співосадження.

Автори встановили, що кульове подрібнення впливає на питому поверхню порошку: для порошку з температурою прожарювання 600 °С, питома площа поверхні збільшується більше порівняно з порошком, відпаленим за температури 800 °С. Це пояснюється тим, що поверхня порошку пов'язана не тільки з розміром частинок порошку, а й з морфологією поверхні, а також фізико-хімічними властивостями порошку. При подрібненні в кульовому млині відбувається процес деполімеризації, питома площа поверхні змінюється за рахунок дезагрегації та диспергування порошку.

Таблиця 1.3 – Основні методи підготовки нанопорошкових сумішей

Метод підготовки	Нанопорошкові суміші
Механічне легування	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , ThO <sub>2</sub> , WC+Ni, ZrO <sub>2</sub> +Co, Ni <sub>60</sub> Nb <sub>40</sub> , ZrO <sub>2</sub> -CeO <sub>2</sub> , Si-Ge, Mg <sub>1.9</sub> H <sub>0.1</sub> Ni, CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , Al <sub>70</sub> Cu <sub>20</sub> FeO <sub>10</sub> , Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Al-Cu-Fe
Реактивне шарове подрібнення	TiN, Zr-Ni, ZnO, MgB <sub>2</sub> TiN, Nb-N, NaAlH <sub>4</sub> , Ni-NiO, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -ZrB <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub> , TiB <sub>2</sub> , Zr-Co, Ti-Cu, 7Ag+SnO <sub>2</sub> , ZnO, Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , CoO, MnO <sub>2</sub> , Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , NiO-Al-Ni La <sub>0.7</sub> Sr <sub>0.3</sub> MnO <sub>3</sub> , La <sub>0.7</sub> Ca <sub>0.3</sub> MnO <sub>3</sub> , TiB <sub>2</sub> -Cu, Fe-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Високоенергетичне шарове подрібнення	TiNi, Ti <sub>3</sub> SiC <sub>2</sub> , Ti <sub>3</sub> AlC <sub>2</sub> , Ti-B-Cu, dTi-C-3Cu, Ni <sub>3</sub> Al, Cu(Al), Ni <sub>3</sub> B, Al <sub>72</sub> Ni <sub>20</sub> Co <sub>8</sub> , Al <sub>72</sub> Ni <sub>12</sub> Co <sub>16</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , Al-сплав/SiC, Al-Mg 5 мас.% SiO <sub>2</sub> , Al6061, Al2124
Механічне плавлення порошків	Ti Fe65Mo B, NiTi, Nb-Al, Nb-Al-W, Nb-Al-Mo, Nb-Al-N, Al-20 мас.% TiB <sub>2</sub> , Al-Zr, Cu-алмаз
Кріоподрібнення	Al5083, Al5356-B <sub>4</sub> C
Змішування на молекулярному рівні та контрольований процес окислення	CNT/Cu <sub>2</sub> O
Селективне відновлення H <sub>2</sub> твердих розчинів оксидів	Fe/Cr-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>

В роботі [29] досліджено подрібнення порошку ZrO<sub>2</sub> мікронного розміру (виробництво Riedel-DeHaen, A.G. Seelze-Hannover) з використанням високоенергетичного кульового млина (PM 200, Retsch) до 20 год в сухій повітряній атмосфері 3мл, проте після 15-годинного подрібнення зменшення

розміру кристалітів не відбувалося. Це може бути пов'язане з тим, що відбувається насичення частинок після досягнення критичного розміру за рахунок наявності таких явищ, як зменшення розмірів частинок із збільшенням часу подрібнення та зменшення поверхневої енергії в результаті утворення агломерату. умов дисперсії та питомої площі поверхні можна спостерігати при деагломерації нанопорошків правильної форми з меншою кількістю кутів.

Механосинтез призводить до активації твердих частинок, при одночасному скороченні часу процесу розмелювання, що дозволяє зберегти вихідні компоненти порошку в тому ж структурному стані, змінюючи лише їх розподіл. Фази, розділені на частинки переважно мікрометрового розміру, ретельно перемішуються в масштабі кількох нанометрів частинках мікрометрового розміру подрібнених порошків. Складна і заплутана морфологія подрібнених фаз порошку і дефекти, що виникають в результаті подрібнення, знижують температуру реакції, збільшуючи її швидкість [30].

Отже, технологія обробки нанопорошків повинна дозволяти контролювати розмір та розподіл за розмірами складових структур та фаз, що має вирішальне значення для механічних характеристик нанопорошкових сумішей [31].

Методи спікання, можна поділити на дві основні групи: перша група включає методи, при яких зразки виготовляються без прикладеного тиску, а друга група – усі методи, у яких порошок ущільнюється під впливом тиску, причому тиск переважно становить порядку МПа. Основні методи компактування нанопорошкових сумішей представлені у табл. 1.5.

Метод гарячого пресування (ГП), гарячого ізостатичного пресування (ГІП) та SPS / PECS / FAST-методика відносяться до традиційних методик. Однак, вони вимагають високих температур спікання та тривалий час витримки, що погіршує механічні характеристики спечених зразків. Так, компакти з об'ємного гідроксиапатиту (ГА) та композити з матрицею з ГА, що є перспективними для імплантології, демонструють обмежену стабільність при високих температурах та дисоціюють на трикальційфосфат і тетракальційфосфат за температури 1300 °C на повітрі або за 1000 °C у вакуумі.



Таблиця 1.5 – Методи компактування нанопорошкових систем

Спiкання без тиску	Високотемпературне спiкання	Низькотемпературне компактування
	<p>Мiкрохвильове спiкання:  <math>ZrO_2-3\text{ mol\%}Y_2O_3</math>,  <math>Al_2O_3, PbZr_{0.52}Ti_{0.48}O_3</math>,  <math>BaTiO_3, WC-Co</math></p> <p>Лазерне спiкання:  <math>ZrB_{2.5}(Ta_{2.5}O_5)_{1-x}(TiO_2)_x</math>, <math>Al_2O_3</math>  <math>SiO_2, Ta_2O_5, ZrO_2</math></p>	<p>Шлiкерне лиття:  <math>CaAl_2Si_2O_8</math>,  <math>CaO-SiO_2-MgO-Al_2O_3</math>  <math>Al_2O_3-ZrO_2</math></p>
Спiкання пiд тиском	<p>Iскрове плазмове спiкання:  <math>Al_2O_3-TiC-ZrO_2</math>, <math>MgAl_2O_4</math>, <math>Si_3N_4</math>,  <math>Y-ZrO_2</math>, <math>TiC_xN_{1-x}</math>, <math>SiAlON</math>, <math>WC-Co</math></p> <p>Гаряче пресування:  <math>MgF_2</math>, <math>CaF_2</math>, <math>ZnS</math>,  <math>Al_2O_3</math>, <math>MgO</math>, <math>Y_2O_3</math>, <math>ZrO_2</math>, <math>BaTiO_3</math>, <math>Cr_2O_3</math>,  <math>Sm_2O_3</math>, <math>Yb_2O_3</math>, <math>Co_3O_4</math>, <math>MnO</math>, <math>NiO</math>, <math>CoO</math>,  <math>ZnO</math>, <math>Fe_2O_3</math>,  <math>TiO_2</math>, <math>Nb_2O_5</math></p> <p>Гаряче iзостатичне пресування:  <math>BaZr_{0.9}Y_{0.1}O_2</math>, <math>BaZrO_3</math>, <math>TiO_2</math>,  <math>Bi_3TiNbO_9</math>, <math>Cr_2AlC</math>, <math>MgO</math>,  <math>Zr_2[Al(Si)]_4C_5/SiC</math>, <math>ZrB_2-SiC-BN</math>,  <math>ZrB_2-20\text{ vol\%}SiC</math>, <math>BaTiO_3</math>, <math>SrTiO_3</math>,  <math>Pb(Zr, Ti)O_3</math>, <math>Y_3Fe_5O_{12}</math></p>	<p>Низькотемпературне спiкання  (Т до 400°C):  <math>K_2Mo_2O_7</math>  <math>Ni-Cu-Zn</math>, <math>Ni-Mn</math>,  <math>ZnO</math>, <math>BaTiO_3</math>, <math>Fe_3O_4</math>,  <math>\alpha-FeOOH-20\text{ wt.\%}FeCl_3</math>,  <math>BaTiO_3</math>, <math>CeO_2</math></p> <p>Холодне iзостатичне пресування:  <math>MgO</math>, <math>ZrO_2-Y_2O_3</math>,  <math>\gamma-Al_2O_3</math>  <math>ZrO_2-Y_2O_3-Al_2O_3-TiO_2</math></p>

Велика тривалість спiкання та високі температури, необхідні для консолідації порошків ГА традиційними методами, призводять до сильного огрубіння зерен або забруднення поверхні, що може погіршити бажані механічні властивості.

Компактування методом iскрового плазмового спiкання при температурах до 950 °C дозволяє зберігати високі характеристики по в'язкості руйнування, мікротвердості та модулю Юнга [32]. Густина зразків, отриманих за температури спiкання, рівній 950 °C після 5 хв витримки, досягли 99,6%. Варто зазначити, що за температури спiкання 950 °C не було виявлено фазових змін, а при температурах спiкання в інтервалі від 850 - 1100°C не спостерігалось помітного зростання зерен.

Метод іскрового плазмового спікання (FAST/SPS) або спікання імпульсним електричним струмом (PECS) є технікою, при якій використовується одновісна сила та сила імпульсного (вмикання-вимикання) постійного електричного струму при низьких температурах. Такий прямий спосіб нагрівання дозволяє застосовувати дуже високі швидкості нагрівання та охолодження, підвищуючи густину внаслідок зростання зерен, що сприяє дифузійним механізмам та дозволяє зберегти притаманні нанопорошкам властивості в щільних продуктах. Автори [33] використовували іскрове плазмове спікання для виробництва нанокompозитів Al–Mg (0,5; 1,0; 2,5 та 5,0 мас.%), допованих 5 мас.% SiO<sub>2</sub>. У роботі [34] повідомляється про отримання високо-провідного нанокompозиту TiB<sub>2</sub>–4,5об. %Cu з провідністю 82-87% IACS (Міжнародний стандарт відпаленої міді). Встановлено, що збільшення вмісту TiB<sub>2</sub> з 2,5 мас.% до 7,5 мас.% призвело до зростання в 1,5 рази межі плинності, межі міцності і твердості, та збільшення зносостійкості в 5 разів при зниженні провідності лише на 10%. В той же час зі збільшенням у складі композитів вмісту TiB<sub>2</sub> з 2,5 мас.% до 10 мас.% SPS, спікання яких відбувалось за температури 650 °C впродовж 30 хв під тиском 50 МПа викликає зниження електропровідності з 75 до 54 % IACS.

Високощільний сплав на основі заліза та композити на його основі, армовані частинками вольфраму, одержані методом SPS [35]. Автори повідомили про часткове розкльовання аморфної матриці в нанокристалічний Fe<sub>23</sub>(C,B)<sub>6</sub> під час спікання, що призвело до формування *in situ* композитів з аморфною матрицею. Крім того, були успішно виготовлені *ex situ* аморфні матричні композити, армовані частинками вольфраму мікронного розміру. Недоліком цієї методики є неоднорідність розподілу температури всередині зразка, є електропровідність матеріалу зразка, товщина стінок матриці та наявність графітового паперу, що використовується для запобігання прямому контакту між графітовими частинками та зразком та гарантує електричні контакти між усіма частинами [36].

Також існують методи, які дозволяють покращити результати SPS та скоротити виробничий цикл, зокрема методи FAST/SPS (Field Assisted Sintering Technology): напівбезперервне FAST/SPS, безперервне FAST/SPS, а також методи багаторазового пресування, призначені для виробництва великих промислових систем. Такі методи як, наприклад, FAST/SPS, FAST/Hybrid, FAST/Flash дозволяють значно скоротити тривалість нагрівання за рахунок збільшення швидкості нагріву та однорідності температурних полів. Однак, навіть ці модифікації мають тривалий час охолодження, що викликає питання з точки зору їх продуктивності та економічної ефективності [37].

Так, за даними авторів [38] напівбезперервний процес спікання мав сприятливий ефект, проте питання скорочення часу охолодження зразків не було вирішено. Інша модифікація технології для масштабування процесу SPS полягає в тому, що безперервний метод включає окремий попередній етап нагрівання пресового інструменту в тунелі попереднього нагріву. Це дозволяє скоротити час ущільнення та одночасно поліпшити однорідність компонентів. Продуктивність такої системи може досягати до 6 виробів за 1 хв залежно від профілю спікання і розміру матеріалу. Втім, не зважаючи на те, що безперервний процес істотно скоротив час охолодження зразка, головним недоліком залишається габаритність устаткування.

Процес твердофазного спікання композиційних матеріалів відбувається за рахунок зв'язування частинок шляхом об'ємного масообміну. Компактування нанопорошкових систем пов'язане з такими факторами, як час і температура спікання, тиск, швидкість нагрівання та охолодження зразка, агломерати та густина вихідного матеріалу, розмір зерна та частинок, пористість та усадка матеріалу. Спікання композитів можна здійснювати в атмосфері повітря, вакууму або азоту, водню, аргону чи водяної пари. Серед вказаних факторів найбільш впливовим є температура спікання, яка має експоненціальний ефект [39]. В табл. 1.6 представлені види кераміки за ознакою температури спікання.

Таблиця 1.6 – Класифікація кераміки за ознакою температури спікання

Вид кераміки	Температура спікання $T_{\text{сп}}$ , К	Переваги	Область застосування
Понад низькотемпературна а комбінована кераміка ULTCC	$< 973,15$	Покращена мініатюризація, економічно вигідна	Інтегрована мікроелектроніка
Низькотемпературна кераміка, що зазнала спільного випалу LTCC	$973,15 - 1223,15$	Високі діелектричні властивості, висока теплопровідність, низькі діелектричні втрати	Багатошарові компоненти, елементи радіозв'язку, мікрохвильові та частотні пристрої
Високотемпературна кераміка спільного випалу HTCC	$> 1223,15$	Температурна та механічна стабільність	Гібриди у пристроях мікроелектроніки

У роботі [39] для ущільнення наноконпозиційних порошків складу Al 6061– 5%SiC використовується метод теплового динамічного ущільнення з використанням пристрою «молоток, що падає». У цьому методі одночасне використання енергії зіткнення і тепловий енергії дозволяє ущільнювати частинки зі надвисокою щільністю. Більше високі температури компактування призводять до термічного розм'якшення частинок і полегшують їхнє стискання. Недоліком даного методу є той факт, що підвищення температури ущільнення призводить до зниження твердості. Так, у роботі [40] показано, що твердість за Брінеллем зразків складу Al – Si – Fe – Cu зменшується зі збільшенням температури ущільнення.

Авторами [41] досліджено спікання методом іскрового плазмового спікання на зразках кераміки складу  $\text{Al}_2\text{O}_3$  та  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--YSZ}$ , а також  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--YSZ--TiO}_2$ , що містять  $\text{TiO}_2$  в кількості 3 мас.% та 5 мас.%. За температури спікання 1350–1400 °C впродовж 5 хв під тиском 40 МПа отримані зразки, густина яких сягає ~ 99% для  $\text{Al}_2\text{O}_3$  спеченого при 1350 °C або композитів на основі  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , спечених за температури 1400 °C впродовж 5 хв. Зростання зерен оксиду алюмінію значно пригнічується при додаванні 10 об.%  $\text{ZrO}_2$ ,

стабілізованого оксидом ітрію. Присутність діоксиду цирконію як другої фази може бути корисним для інгібування зростання зерен. Дрібні частинки  $ZrO_2$  можуть мати ефект закріплення меж зерен оксиду алюмінію, перешкоджаючи їх міграції. Додавання  $TiO_2$  в кількості 3 та 5 мас.% призводить до збільшення розміру зерна до 0,4–0,7 мкм та 0,8–1,8 мкм відповідно, що може бути пов'язано з відносно великими розмірами частинок  $TiO_2$  порівняно з частинками  $ZrO_2$  та  $Al_2O_3$ , а також високою швидкістю росту зерен  $TiO_2$ .

Технологія гарячого пресування з прямим пропусканням високоамперного струму дозволяє консолідувати нанокompозити, використовуючи вихідні нанорозмірні порошки, з поліпшеними механічними властивостями. Особливістю даного методу є можливість формування нанокompозитів за знижених температур і скороченої тривалості спікання, що запобігає росту зерен. Це забезпечує хороші механічні властивості при значній економії енергії [41].

У роботі [42] досліджено спікання нанокompозитного матеріалу на основі нанопорошку WC методом гарячого пресування в вакуумі із максимальним значенням прикладеного тиску  $P = 45$  МПа. Закінчення усадки зразка спостерігалось за температури 1700 °С. При цьому розмір зерен не перевищував 1 мкм, а зразки відрізнялись незначною пористістю, що в цілому забезпечує досить високе значення міцності на вигин  $\sigma = 720$  МПа.

Авторами [43] було досліджено компактування композиційних структур на основі оксиду цирконію, частково стабілізованого 3 мас.%  $Y_2O_3$  з добавкою монокарбіду вольфраму  $ZrO_2 - 20$ мас.%WC. Процес спікання здійснювався методом електроконсолідації за допомогою установки, що активується полем, з використанням промислово доступного змінного струму 5000 – 6000 А з частотою 50 Гц; для консолідації під тиском  $P_{max} = 30$  МПа, час витримки становив 2 хв. Дослідниками встановлено, що спікання зразків за температури 1350 °С забезпечує максимальну твердість та тріщиностійкість композиту  $ZrO_2 - 20$ мас.%WC, тоді як для зразків, спечених

за більш високої температури, показники тріщиностійкості і міцності знижуються. Можна припустити, що порівняно низька температура спікання перешкоджала структурному перетворенню  $m \rightarrow t\text{-ZrO}_2$ . При цьому в'язкість руйнування зразка складала  $K_{IC} = 15,0 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$ .

### 1.3 Кераміка на основі частково стабілізованого нанопорошку діоксиду цирконію інструментального застосування

Композит з оксиду алюмінію, оксиду кремнію та оксиду цирконію володіє такими властивостями, як висока термічна стабільність, міцність, хімічна інертність та діелектричні властивості, що робить його корисним для різних технічних програм. Матеріали на основі системи  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2 - \text{SiO}_2$  мають велике значення і знайшли широке застосування завдяки таким властивостям, як ударна в'язкість, хімічна стабільність і висока повзучість [44]. Так, наприклад, композити складу  $\text{Al}_2\text{O}_3 - 10\%\text{SiO}_2 - 20\%\text{ZrO}_2$ , консолідовані шляхом спікання без тиску, характеризуються міцністю при вигині 230,39 МПа і в'язкістю руйнування  $2,39 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$  [45].

Автори [46] досліджували процес спікання кераміки на основі системи  $\text{ZrO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  методом гарячого пресування. Процес електроконсолідації забезпечував підвищену густину композиту і запобігав зростанню зерен за рахунок зниження температури і скорочення тривалості спікання в порівнянні з традиційним твердофазним спіканням в атмосфері повітря.

Теж саме стосується вогнетривів на основі системи  $\text{ZrO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  характеризуються низькою пористістю, високою вогнетривкістю, ударною в'язкістю і опору повзучості, що дозволяє їх використовувати в сталеливарній та скляній промисловості [46]. Випробування на термоудар глиноземно-муліто-цирконових вогнетривів показали, що матеріал, який містить 20 мас.% циркону, спечений за температури 1650 °С, демонструє найвищу стійкість до подальшого термічного руйнування [47].

Дослідження термоударних і втомних властивостей композиту складу  $\text{Al}_2\text{O}_3 - 10\%\text{SiO}_2 - 20\%\text{ZrO}_2$ , консолідованого спіканням без тиску показало, що

порівняно з композитами складів  $\text{Al}_2\text{O}_3$  та  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2$ , трикомпонентні композити володіють високою стійкістю до теплового удару та втоми, що пов'язано підвищенням в'язкості руйнування та наявністю багатофазного армування композиту [48].

Автори [49] досліджували процес спікання щільної поліфазної кераміки на основі системи  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2\text{--ZrO}_2$  шляхом SPS-спікання високоенергетичних стехіометричних сумішей порошків сухого помелу. Застосована попередня механічна обробка призвела до отримання однорідної сухої суміші з частковою ( $\sim 20\%$ ) дисоціацією циркону та переважним вмістом глинозему. Це дозволило отримати високощільні ( $\rho_{\text{відн.}} = 99,5\%$ ) керамічні композити за температури спікання  $1300\text{ }^\circ\text{C}$ . Для групи розроблених матеріалів спостерігалось наступне: твердість композитів прямо корелює із щільністю матеріалу і не залежить від фазових перетворень, а в'язкість руйнування корелює із вмістом діоксиду цирконію ( $m+t$ ) у діапазоні щільних композитів.

В роботі [50] досліджено вплив оксидних добавок на процеси формування та фазового складу покриттів складу  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2\text{--SiO}_2$  для захисних покриттів в умовах високотемпературного впливу. Встановлено, що для покриття, що містить  $40\text{ мас.\%ZrO}_2$  під час термообробки утворюється агломерат тісно пов'язаних між собою мікрокристалів. Це запобігає мимовільному виникненню мікротріщин всередині конгломератів при термоциклюванні. Дослідження процесів взаємодії між компонентами композиту при нагріванні показало, що для отримання стійкої до дії високих температур мулітової та цирконієвої фаз, необхідним є використання складів композицій, вмістом  $\text{SiO}_2$  в яких дорівнює стехіометричному складу  $\text{Al}_2\text{O}_3$  і  $\text{ZrO}_2$ .

Зміни складу кераміки деякою мірою залежать від фазового переходу при температурі випалу і можуть суттєво впливати на технічні властивості композиту  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2\text{--SiO}_2$ . Так, поліпшення характеристик керамік на основі глинозему, муліту та цирконію, зокрема механічних властивостей, термоударних характеристик та корозійної стійкості, може бути досягнуто шляхом варіювання складу та вибором оптимального режиму спікання композиту.

#### 1.4 Кераміка на основі частково стабілізованого діоксиду цирконію біоінженерного застосування

Цирконієва кераміка, володіючи унікальним поєднанням фізико-хімічних характеристик, широко використовується як функціональний і конструкційний матеріал біомедичного застосування (табл. 1.7).  $ZrO_2$  сприяє проліферації та диференціювання клітин в остеогенних шляхах [51-52], володіє радіоконтрасністю [53-54] і нетоксичною поведінкою в порівнянні з титановими імплантатами [55].

Таблиця 1.7 – Композиційні матеріали на основі  $ZrO_2$  для біоінженерного застосування

Композит	Застосування
$ZrO_2-Al_2O_3-SiO_2$	Стоматологічні композитні наповнювачі
$ZrO_2-3\%Y_2O_3-Al_2O_3$	Кульові головки для заміни кульшового суглоба
$CaO-ZrO_2$	Внутрішньокісткові імплантати
$CeO_2-ZrO_2, TiO_2-ZrO_2$	Біосенсиори
$ZrO_2-3\%Y_2O_3$ , $ZrO_2-12\%CeO_2$ , $ZrO_2-3\%Y_2O_3-Al_2O_3$	Коронки, незнімні зубні протези, телескопічні коронки
$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2-ZrO_2$	Покриття ортопедичних та стоматологічних імплантатів

Цирконієві конструкції стоматологічного застосування традиційно виготовляються з використанням технології автоматизованого проектування та автоматизованого виробництва (CAD-CAM-технології), що складається з три- основних етапів: отримання цифрових даних, комп'ютерна обробка та проектування, а також виготовлення структури з  $ZrO_2$  [56]. При цьому здійснюється фрезерування повністю спеченого блоку діоксиду цирконію без деформації (усадки) до кінцевої структури. Однак, істотним недоліком такого методу є велике зношування шліфувальних інструментів (борів) і сукупність дефектів, що утворюються при обробці, що може знизити механічну надійність конструкції [57-58]. Згідно з другим методом, структура  $ZrO_2$



фрезерується з попередньо спеченого блоку, досягаючи своїх остаточних механічних властивостей після спікання, що призводить до структурної усадки, яка може бути частково компенсована на етапі проектування, що гарантує припасування реставрації з  $ZrO_2$  [59-60].

Стоматологічні реставрації на основі діоксиду цирконію являють собою каркас з діоксиду цирконію з фарфоровим облицюванням, що реалізується традиційною технікою нашарування та методом гарячого пресування. Відповідно до клінічних *in vivo* випробувань фанерованих реставрацій на основі діоксиду цирконію, було встановлено, що виживання становить 75 –100% [61-62], аналогічно іншим успішним відновлювальним процедурам.

У роботі [63] було досліджено вплив умов гарячого ізостатичного пресування на ущільнення, механічні властивості та біосумісність кераміки  $ZrO_2$ -CaO. Встановлено, що стоматологічна кераміка з  $ZrO_2$  довела свою хорошу біосумісність, забезпечуючи нормальний розвиток клітин MG63 *in vitro*. Обробка кераміки складу  $ZrO_2$  – CaO клітинами MG63 (клітинна лінія Остеосаркома кісткової тканини людини) показала, що незважаючи на те, що використана концентрація була досить високою (1мг/мл), клітини зберігають свою цілісність. Це свідчить про те, що кераміка на основі  $ZrO_2$  не призводить до лізису клітин або їх вторинних змін. Міцність на стиск та модуль Юнга становили 708.9 МПа та 4,4 МПа відповідно, а відносна густина консолідованого зразка становила 98%.

$ZrO_2$  вважається конструкційним матеріалом через те, що при навантаженні він може змінювати свою мікроструктуру, покращуючи свої механічні характеристики. Оскільки енергія, доступна для поширення тріщини, частково розсіюється в зоні ушкодження, утвореної моноклінним діоксидом цирконію, відбувається трансформаційне зміцнення. Однак, коли збільшення обсягу перевищує межу пружності діоксиду цирконію, це може сприяти поширенню тріщин, викликаючи нові мікротріщини і навіть катастрофічне руйнування конструкції [64]. На цей механізм можуть

впливати кілька факторів, що діють ізольовано або спільно, такі як форма, розмір та розташування зерен; наявність дефектів та/або кисневих вакансій у структурі, типи та кількості стабілізуючих оксидів; методи виготовлення; прикладені напруги та зміна температури [65-66].  $ZrO_2$  дестабілізується в присутності води або водяної пари, а волога сприяє  $t \rightarrow m$  перетворенню, значно збільшуючи вміст моноклінності і, зрештою, шорсткість поверхні матеріалу [68]. Подібний феномен називається гідротермічною деградацією або низькотемпературною деградацією (LTD), відомою як старіння оксиду цирконію в галузі медицини [69]. Низькотемпературна деградація (LTD)  $ZrO_2$ , яка характеризується підвищеною шорсткістю поверхні, зростанням зерен та поширенням мікротріщин, може негативно позначитися на його механічних властивостях.

Механізм гідротермальної трансформації можна контролювати чи мінімізувати. Під час промислової обробки керамічні блоки з  $ZrO_2$  можуть бути виготовлені з контрольованою густиною для запобігання дестабілізації мікроструктури  $t$ - $ZrO_2$ . Крім того, для підвищення стійкості цирконію до LTD, до композиції можуть бути додані добавки оксидів алюмінію [69], кремнезему та/або церію [70]. Зокрема, церій у вигляді оксиду демонструє сприятливий стабілізуючий ефект при концентрації близько 12 мол.% та робить цирконій нетрансформованим.

Такі параметри, як тривалість старіння, температура і тиск, також визначають інтенсивність перетворення . підвищенням температури, а також те, що результуюча деградація залежить від тривалості впливу тепла [71]. Повідомлялося про перетворення  $t$ - $m$ -фази навіть при оральних температурах [72] промислової, лабораторної і клінічної обробки , що є рекомендацією ISO 13356:2015 [73].

LTD композитів клінічного застосування також можна було б уникнути під час лабораторної обробки за допомогою керамічної інфільтрації та термоконтролю. Для огороження поверхні діоксиду цирконію та уникнення його контакту з вологою, можна використовувати керамічну інфільтрацію

склокерамікою, яка має коефіцієнт теплового розширення, аналогічний коефіцієнту діоксиду цирконію.

$ZrO_2$  зазвичай спікають за температури 1400 – 1450°C. Спікання  $ZrO_2$  за температур вищих за 1550 °C спричиняють зростання зерен до 0,75 мкм, що перевищує вимоги ISO 13356:2015 (0,6 мкм) оскільки зростання зерен збільшує вміст моноклінного  $ZrO_2$  і тим самим підвищує сприйнятливість до LTD. Таким чином, спікання керамічних матеріалів необхідно проводити за температури, достатньо низької, щоби уникнути утворення великих зерен, але достатньо високої для утворення щільної структури, що забезпечує зчеплення між зернами матеріалу. Найменша густина також сприяє проникненню води всередину матеріалу, що призводить до утворення пор та поверхневих тріщин, збільшуючи LTD [74].

$ZrO_2$  вважається конструкційним матеріалом через те, що при навантаженні він здатний змінювати свою мікроструктуру, покращуючи свої механічні характеристики. Оскільки енергія, доступна для поширення тріщини, частково розсіюється в зоні ушкодження, утвореної моноклінним діоксидом цирконію, відбувається трансформаційне зміцнення. Однак, коли збільшення обсягу перевищує межу пружності діоксиду цирконію, це може сприяти поширенню тріщин, викликаючи нові мікротріщини і навіть катастрофічне руйнування конструкції [74]. На цей механізм можуть впливати кілька факторів, що діють ізольовано або спільно: форма, розмір та розташування зерен; наявність дефектів та/або кисневих вакансій у структурі, типі та кількості стабілізуючих оксидів, методи виготовлення, прикладені напруги та зміна температури [70].  $ZrO_2$  дестабілізується в присутності води або водяної пари, а волога сприяє  $t_m$ , значно збільшуючи вміст моноклінності і, зрештою, шорсткість поверхні матеріалу [71]. Подібний феномен називається гідротермічною деградацією або низькотемпературною деградацією (LTD), яка відома в галузі медицини як старіння оксиду цирконію [72]. Низькотемпературна деградація (LTD)  $ZrO_2$ , яка характеризується підвищеною шорсткістю поверхні, зростанням зерен та

поширенням мікротріщин, може негативно позначитися на його механічних властивостях.

Механізм гідротермальної трансформації можна контролювати чи мінімізувати. Під час промислової обробки керамічні блоки з діоксиду цирконію можуть бути виготовлені з контрольованою густиною, щоб запобігти дестабілізації мікроструктури тетрагонального діоксиду цирконію. Як зазначалось раніше, для підвищення стійкості цирконію до LTD до композиції можуть бути додані малі добавки  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [73],  $\text{SiO}_2$  та / або церію ( $\text{CeO}_2$ ) [74]. Зокрема, церій у вигляді оксиду демонструє сприятливий стабілізуючий ефект при концентрації близько 12 мол.% та виключає трансформацію цирконію.

У роботі [76] повідомляється про розробку керамічного матеріалу на основі композиту діоксиду цирконію в системі  $\text{ZrO}_2 - \text{Y}_2\text{O}_3 - \text{CeO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$  з підвищеною низькотемпературною стабільністю фізико-хімічних властивостей у вологому та біологічно агресивному середовищах. Дослідження проводили шляхом витримки зразків в гідротермальних умовах в лабораторному автоклаві температурі  $135 \pm 5^\circ\text{C}$  впродовж 7 год. Такий метод використовують при дослідженні гідротермальної стабільності керамічних матеріалів, що піддаються впливу біологічно агресивного багатофакторного середовища живого організму.

Стабілізація тетрагональної фази в полікристалічній кераміці багато в чому залежить від взаємних пружних зв'язків, що забезпечуються оточуючими неперетвореними зернами, чи то тетрагональні зерна, як TZP, або кубічний матричний матеріал, який містить тетрагональні виділення для кераміки PSZ. Оскільки  $t \rightarrow m$  перетворення супроводжується збільшенням об'єму, трансформація стримується оточуючими зернами. У таких випадках, термодинамічна структура, що включає ефекти механічної роботи, забезпечує обґрунтування стабілізації. Спостереження за мікроструктурою поверхні полікристалічного тетрагонального діоксиду цирконію, підданого впливу води, ясно показують зародження та зростання невеликих областей

моноклінної фази. Дифузія частинок вологи всередину створює розтягуючі гідростатичні напруги в зернах (при цьому максимальна напруга в цих зернах приблизно оцінюється в 300-500 МПа) і змінює кисневу конфігурацію навколо іонів Zr, що може призвести до дестабілізації тетрагональної фази [77]. Перетворення  $t \rightarrow m$  являє собою оборотне мартенситне перетворення, пов'язане з великою температурою гістерезису (близько 200°C), кінцевою зміною об'єму (4-5%) і великою деформацією зсуву (14-15%) [78].  $\text{ZrO}_2$  демонструє механізм трансформаційного зміцнення, який виявляє стійкість до поширення тріщин, а на трансформаційне зміцнення впливає розмір зерна, розподіл розміру зерна та вміст стабілізатора .

### 1.5 Висновки до розділу 1 та постановка задач досліджень

Консолідація ультрадисперсних нанопорошків  $\text{ZrO}_2$  є одним із методів створення кераміки з високими механічними характеристиками. Електроконсолідація нанопорошкових сумішей на основі  $\text{ZrO}_2$  шляхом прямого пропускання електричного струму не тільки дозволяє отримати високощільний композит з дрібнозернистою структурою, але також є економічно виправданим методом компактування керамічних матеріалів.

Значна увага приділяється розробці методів синтезу наночастинок  $\text{ZrO}_2$ , що дозволяє отримувати з них керамічні і композиційні матеріали, що мають унікальні функціональні характеристики. Властивості таких матеріалів безпосередньо залежать від структурних і морфологічних властивостей вихідних порошків (прекурсорів): структури, гранулометричного складу, морфології частинок, розміру та формою і структурою наночастинок, що дозволяє одержувати різні матеріали з покращеними функціональними властивостями.

Незважаючи на існуючі успіхи в дослідженні кераміки на основі частково стабілізованого  $\text{ZrO}_2$ , механізм поведінки цирконію та композитів на його основі досліджений не в повній мірі. Наприклад, для належної оцінки характеристик та терміну служби імплантованої біокераміки з  $\text{ZrO}_2$  мають бути досліджені навіть незначні деталі, що стосуються змін мікроструктури,

фазового відсоткового співвідношення поліморфних модифікацій, їх стабільності, а також хімії поверхні, густини і пористості залежно від прикладеного навантаження та часу компактування, повинні бути вивчені.

Виходячи з огляду літературних джерел для дослідження закономірностей структуроутворення в керамічних та композиційних матеріалах на основі частково стабілізованого нанопорошку  $ZrO_2$  в процесі електроконсолідації (гарячого пресування з прямим пропусканням змінного струму частотою 50 Гц) та отримання матеріалу з високими механічними властивостями обрано наступні основні напрямки досліджень:

- порівняльний аналіз методів одержання нанопорошків частково стабілізованого оксидом ітрію  $ZrO_2$  та розробка раціональної технології синтезу таких нанопорошків для одержання високощільних нанокомпозитів;
- дослідження впливу добавок оксиду алюмінію, оксиду церію та карбиду кремнію на процеси ущільнення та зростання зерна при електроконсолідації керамічних і композиційних матеріалів з нанорозмірних порошків частково стабілізованого  $ZrO_2$ ;
- визначення механічних властивостей керамічних і композиційних матеріалів, одержаних на основі синтезованих нанопорошків  $ZrO_2$ , у взаємозв'язку з їх структурно-фазовими особливостями та морфологією синтезованих нанорозмірних порошків;
- розробка математичної моделі ущільнення композитів для оцінки усадки сумішей нанопорошків частково стабілізованого  $ZrO_2$  при гарячому пресуванні;
- визначення раціонального складу технологічних сумішей та технологічних параметрів гарячого пресування;
- дослідження можливості застосування одержаних керамік і композитів на основі частково стабілізованого нанопорошку  $ZrO_2$  матеріалів інструментального та біоінженерного призначення.

## РОЗДІЛ 2

## СИРОВИННІ МАТЕРІАЛИ. МЕТОДИ І ЗАСОБИ ДОСЛІДЖЕНЬ.

## 2.1 Характеристика вихідних матеріалів. Синтез і підготовка нанопорошків

У роботі використовувалися нанопорошки  $ZrO_2$  виробництва Ionic Liquids Technologies (Німеччина) CAS № 1314-23-4,  $\alpha-Al_2O_3$  виробництва компанії NANOЕ (Франція),  $\beta-SiC$  виробництва Nanostructured & Amorphous Materials Inc. (США) CAS № 409-21-2, нанопорошок  $CeO_2$  виробництва Nanografi Nanotechnology (Туреччина) CAS № 1306-38-3 і  $SiO_2$  виробництва «Evonik Degussa AG» (Німеччина). Основні характеристики вихідних матеріалів представлені в табл. 2.1.

Таблиця 2.1 – Характеристики вихідних порошків

$CeO_2$	$SiO_2$	$\alpha-Al_2O_3$	$\beta-SiC$
99,975	99.9	99.9	97,5
8,0-28,0 нм	15-40	35 000	45-55
7,2	Насипна густина неущільненого, г/дм <sup>3</sup> 40-60	1,1– 1,3	3,22
Питома площа поверхні (м <sup>2</sup> /г)			
25-0	380+40	10 ± 2	35-40
Елементний аналіз (%)			
CaO ≤0,005 Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ≤0,002 MgO ≤0,001 La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ≤0,008 TiO <sub>2</sub> ≤0,001	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ≤0.003 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ≤0.05 TiO <sub>2</sub> ≤0.02	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> мас.% >99,7 ZrO <sub>2</sub> мас.% 0,1% MgO мд 1000 Na <sub>2</sub> O м.д. < 100 SiO <sub>2</sub> ч/млн < 50 Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> м.д. < 30 K <sub>2</sub> O, CaO ppm всього < 150	Si <sub>f</sub> < 0.15 Cl < 0.15 C <sub>f</sub> < 0.75 O < 1.25

Метод синтезу нанопорошку  $ZrO_2$  шляхом осадження прекурсору з фторидного розчину розроблений у НТК «ІМК» НАНУ [79-80]. У роботі використовували фтороводневу кислоту HF, концентровану азотну кислоту  $HNO_3$ , водний розчин аміаку  $NH_4OH$ , металевий цирконій, полівініловий спирт фірми Реахім. Кваліфікація всіх реагентів – х.ч. Для приготування

розчинів використовували дистильовану воду.

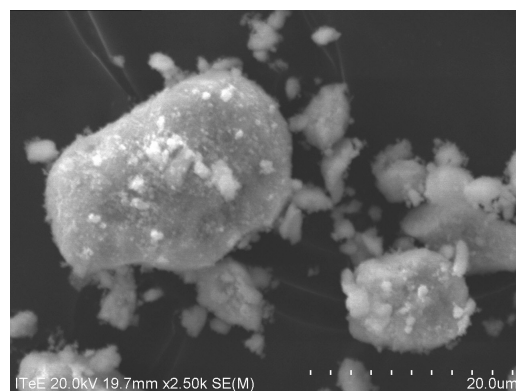
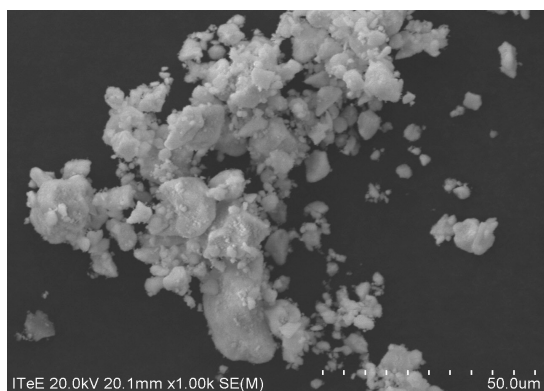
Нанопорошки  $ZrO_2$  одержували таким чином: металевий цирконій масою 4 г вміщували в тефлонову склянку на 100 мл, куди приливали 10 мл фтороводневої кислоти і 10 мл дистильованої води. Після розчинення цирконію до отриманого розчину додавали при безперервному перемішуванні 60 мл дистильованої води і розраховану кількість полівінілового спирту. Отриману суміш перемішували впродовж 1 год, після чого додавали 20 мл водного розчину аміаку і продовжували перемішування впродовж 30 хв. Процес осадження проводили в інтервалі температур 20 – 80 °С з кроком 30 °С. Вміст полівінілового спирту варіювали в межах варіювання співвідношення  $m(Zr) : m(PVC)$  як 1,0 : 0,1; 1,0 : 0,5 та 1,0 : 1,0. По завершенні осадження отриманий осад відфільтровували, промивали дистильованою водою і висушували за кімнатної температури впродовж 48 год.

Висушений осад піддавали термообробці в муфельній печі за температури 800 °С (швидкість нагріву становила 100°С/год). Після витримки за цієї температури впродовж 4 год отриманий  $ZrO_2$  охолоджували до кімнатної температури.

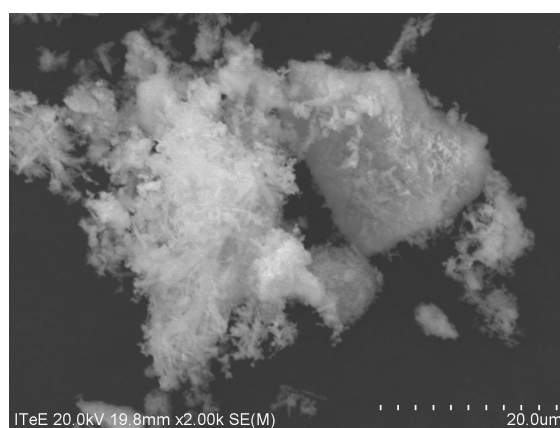
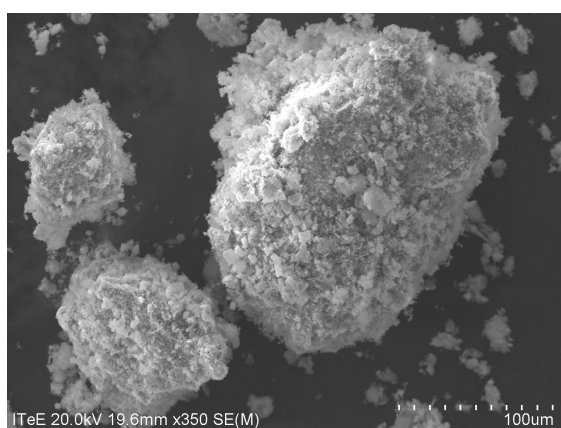
Однорідність суміші досягалась змішуванням вихідних порошків у планетарному млині «Pulverisette 6» (Fritsch GmbH) сухим способом і в середовищі ізопропілового спирту протягом 2 год при частоті обертання 160 об/хв.

SEM-знімки синтезованих порошків, отриманих методом співосадження з фторидних розчинів, представлені на рис. 2.1. Нанопорошок, одержаний з композиції складу  $ZrO_2$ –3 мол.% $Y_2O_3$  мають форму тонких пластин. Нанопорошок складу  $ZrO_2$ –мол.% $Y_2O_3$  сформований частинками сферичної форми, тоді як продукт синтезу на основі композиції  $ZrO_2$ –15 мол.% $CeO_2$  складається з частинок у формі паличок із середнім розміром частинок близько кількох мкм.

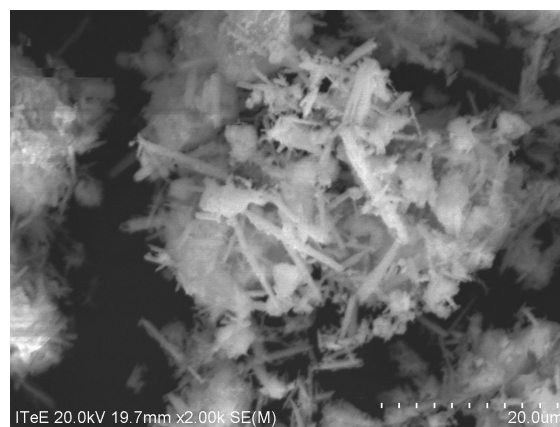
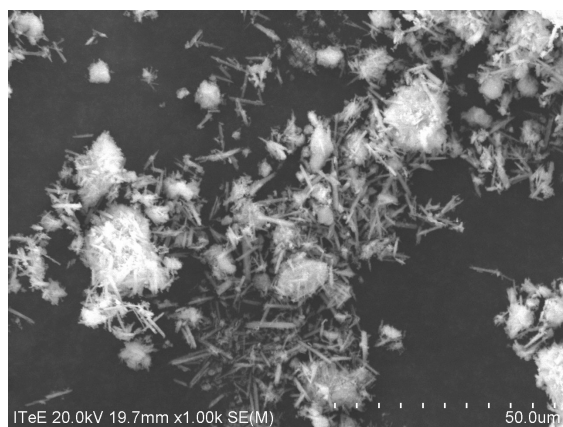




a)



б)



в)

а)  $\text{ZrO}_2$ – 3 мол. %  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , б)  $\text{ZrO}_2$ – 15 мол. %  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ; в)  $\text{ZrO}_2$  15 мол. %  $\text{CeO}_2$

Рисунок 2.1 – SEM-знімки синтезованих порошків різних складів

В табл. 2.2 представлено EDS-аналіз елементного складу синтезованих порошків.

Таблиця 2.2 – EDS-аналіз елементного складу синтезованих порошків  $ZrO_2$ 

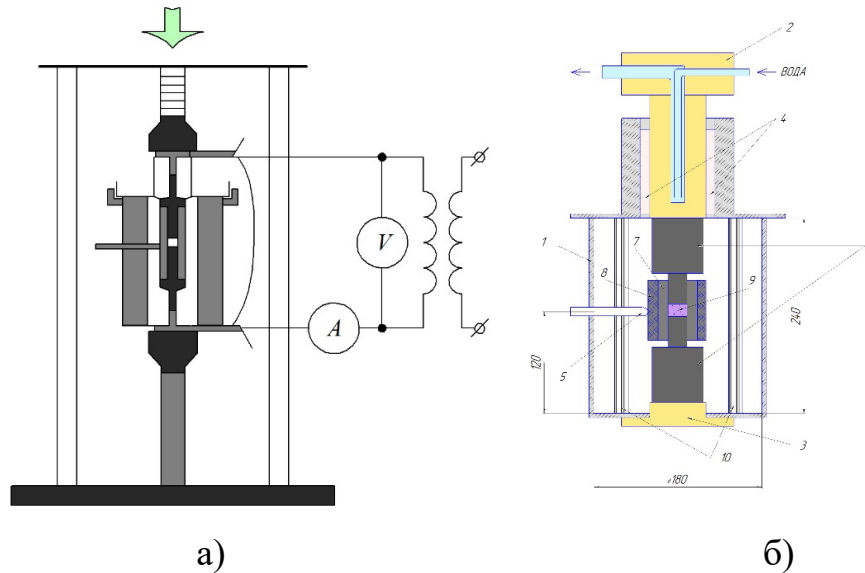
Склад зразка	Елемент	Вміст	
		мас. %	ат. %
$ZrO_2$ – 3 мол.% $Y_2O_3$	C K	14.82	32.72
	O K	31.08	51.53
	Y L	3.19	0.95
	Zr L	50.91	14.80
$ZrO_2$ –15 мол.% $Y_2O_3$	C K	4.91	10.89
	N K	6.92	13.16
	O K	14.59	24.30
	Zr L	27.08	37.98
$ZrO_2$ –15 мол.% $CeO_2$	C K	6.87	14.56
	N K	5.33	9.68
	O K	14.53	36.23
	Zr L	72.42	38.59
	Na K	0.85	0.94

## 2.2 Компактування порошків методом електроконсолідації

Керамічні зразки були консолідовані за допомогою установки гарячого пресування, в основі якої лежить технологія FAST/SPS - компактування відбувається шляхом стиснення порошкоподібної вихідної речовини з паралельним нагріванням прямим і непрямим впливом електричного струму.

Формування зразків здійснювали шляхом гарячого пресування у вакуумній камері за допомогою установки електроспікання, розробленої на кафедрі «Матеріалів і технологій виготовлення виробів транспортного призначення» Українського державного університету залізничного транспорту (рис. 2.2) [81]. Маса зразків становила 3 г. Графітні прес-форми забезпечували міцність при тиску 45 МПа. Температуру консолідації вимірювали за вказаного тиск. Тривалість витримки варіювали в межах від 3 до 20 хв. Підтримка процесу спікання забезпечувалась змінним електричним струмом величиною 3000 – 5000 А і напругою 5–10 В. Температура контролювалася на периферії прес-форми за допомогою вольфрам-ренієвої термопари ВР-5/20, сигнал з якої посилювався прецизійним операційним підсилювачем. Для обробки сигналів, одержуваних з кожного датчика, здійснювалася основним пристроєм, побудованим з

урахуванням мікроконтролера AVR (МК). Кожен із цих датчиків підключався до основного блоку, в якому знаходився МК, підсилювач сигналу термопари, джерела живлення та опорної напруги та пари сегментних індикаторів. Все це розміщувалось у компактному корпусі з габаритами 100×80×20 мм (рис. 2.3).



а) загальний вигляд; б) кресленик

1 – корпус; 2, 3 – верхній і нижній струмовводи; 4 – ущільнювач; 5 – термопара; 6 – пуансони; 7 – матриця прес-форми; 8 – обичайка прес-форми; 9 – зона пресування; 10 – екран

Рисунок 2.2 – Вакуумна камери спікання і графітова прес-форма установки для електроконсолідації порошків

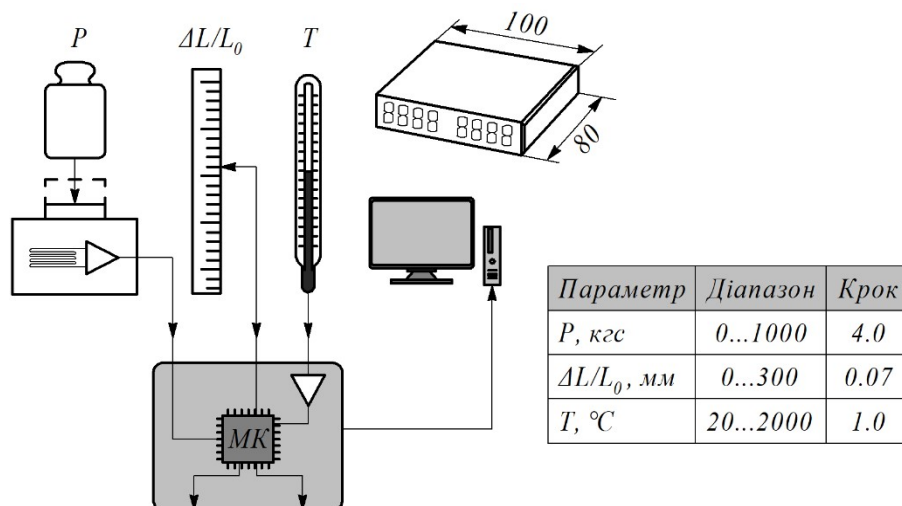


Рисунок 2.3 – Система пристроїв реєстрації установки гарячого пресування

Головний пристрій давав можливість одночасно фіксувати 4 параметри: тиск, температуру, переміщення верхнього пуансону та час. Інформація з датчиків зчитується в режимі реального часу із заданим інтервалом і передається на комп'ютер, де записується до файлу для подальшої обробки та аналізу. Частина інформації ( тиск та температура) виводиться на цифровий дисплей на передній панелі.

Вимірювання тиску пресування проводилось тензодатчиком, що перетворює механічну напругу на електричний сигнал (рис. 2.4), основними компонентами якого є вузол деформації (1), резистивні тензочутливі елементи (2), та корпус (3).

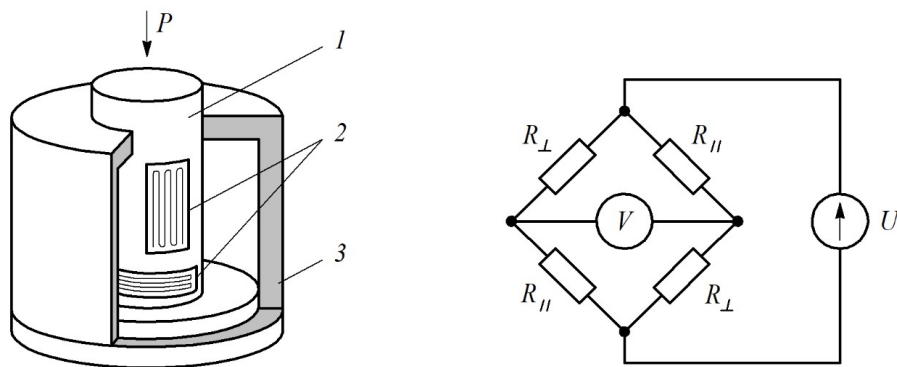


Рисунок 2.4 – Розташування тензочутливих елементів тензодатчика та схема їх підключення

Вузол деформації представляє собою металевий порожнистий циліндр із широкою плоскою основою, виточений зі сталі марки 40Х. На поверхню деформованого циліндра приклеєні дротяні константанові тензодатчики, які ввімкнені за стандартною схемою моста Віна. Датчики, що розташовані уздовж вісі, змінювали свій опір під час стискання і розбалансовували міст, сигнал з якого посилювався спеціальним інструментальним підсилювачем AD8221. Зважаючи на велику чутливість підсилювача, навіть константан з невеликим температурним дрейфом опору ( $3 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ ) створював великі відхилення «0». Тому в якості протилежних плечей використовували схожі дротяні датчики, наклеєні в безпосередній близькості, але такі, що не беруть

участі в деформації основи. Підсилювач змонтовано на невеликій друкованій платі розміром  $31 \times 23$  мм, розташований всередині корпусу тензодатчика.

Фіксування показників усадки в процесі пресування здійснювали пристроєм, що реєструє переміщення верхнього рухомого пуансона. Він побудований на основі енкодерної стрічки, закріпленої на нерухомій частині рами установки, і оптичного датчика, що переміщується вздовж стрічки разом із верхнім струмопроводом. Такий підхід дає змогу отримувати високу точність переміщення (70 мкм) у великому діапазоні положень, і водночас не потребує калібрування. При цьому вихідний сигнал є цифровим і не потребує посилення.

Установка для електроконсолідації забезпечує спікання керамічних матеріалів на основі порошків  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [82-83],  $\text{ZrO}_2$  [84],  $\text{TiC}$  і  $\text{WC}$  [85-86] впродовж кількох хвилин без сторонніх добавок і з мінімальним ростом зерна, тоді як традиційне твердофазне спікання вимагає декількох годин і спеціальних добавок, які можуть погіршити властивості матеріалу.

### 2.3 Методи дослідження структури і властивостей зразків

Дослідження морфології поверхні отриманих зразків проводили з використанням:

- польового емісійного скануючого електронного мікроскопу SU-70 фірми Hitachi, оснащеного електронною гарматою з тепловим емітером типу Шотткі;
- рентгенівського мікроаналізатору EDS фірми Thermo Scientific, що дозволяє виявляти елементи від берилію до урану з отриманням спектра рентгенівського випромінювання залежно від енергії випромінювання, характерного для даного елемента (якісний і кількісний аналіз).

Параметри випробувань SEM/EDS: прискорювальна напруга: 20 kV; тип вакууму: високий (se-детектор).

ІЧ спектри отримано на Фур'є-ІЧ спектрофотометрі SPECTRUM ONE (Perkin Elmer) у таблетках броміду калію. Полірування зразків проводили на шліфувально-полірувальному комплексі Struers (Данія) з використанням алмазних паст із послідовним зменшенням дисперсності до 1 мкм.

Рентгенофазовий аналіз проведено з використанням дифрактометру Philips X'Pert PRO - MRD. Анод рентгенівської трубки Cu ( $\lambda=0,15406$  нм). Напруга на аноді трубки становила -45 кВ, струм -40 мА. Концентрація фаз визначалась методом повно-профільного аналізу (метод Рітвельда).

Вимірювання кута змочування проводили методом сидячої краплі на аналізаторі форми крапель DSA 100 за кімнатної температури. Для досліджень застосовували дистильовану воду; об'єм краплі становив  $2\mu$  ( $n = 3$ ). Для визначення кута змочуваності поверхні водою використовували метод оптимального підбору еліпса відповідно до кривизни форми краплі. Оцінювання параметрів здійснювали за допомогою доданого програмного забезпечення (ADVANCE V.1.7.2.1, Krüss, Germany).

Вимірювання  $\xi$ -потенціалу проводили на приладі Malvern Zetasizer за температури 25 °С. Дані оцінювали за допомогою програмного забезпечення ZS XPLOER.

Визначення показників мікротвердості та тріщиностійкості проводили на нанотвердорі «Nano Indenter G200» з тригранним індентором Берковича виробництва Agilent Technologies, USA. Глибина індентування складала 200 нм. Випробування проводили як в матриці зразка композитів, так і на включеннях. Щоби уникнути впливу сусідніх відбитків на результати випробувань на кожний зразок наносили: щонайменше 10 відбитків на відстані 15 мкм і 25 мкм один від одного (на включеннях і на матриці відповідно). За результатами вимірювань визначали середні значення.

Для визначення твердості та модуля пружності застосовували методику Олівера і Фарра [87]. Перед початком досліджень зразків проводилось калібрування приладу з використанням як еталона твердості при наноіндентуванні плавленого кварцу ( $E = 72$  ГПа і  $H = 9,2$  ГПа), оскільки для нього відсутнє деформаційне зміцнення під час механічної обробки поверхні.

Тріщиностійкість зразка визначали за величиною коефіцієнта в'язкості руйнування  $K_{IC}$ , розрахованого за формулою

$$K_{IC} = \zeta \left( \frac{l}{a} \right)^{-0.5} \left( \frac{H_V}{E\Phi} \right)^{-0.4} \frac{H_V a^{0.5}}{\Phi}, \quad (2.1)$$

За умови

$$0.25 \leq \frac{l}{a} \leq 2.5 \quad (2.2)$$

де  $\zeta$  – безрозмірна константа (для кераміки має середнє значення 0,016),  $E$  – модуль Юнга, ГПа;  $H_V$  – твердість, ГПа;  $\Phi$  – константа ( $\Phi \approx 3$ );  $l$  – довжина тріщини від кута відбитку піраміди Віккерса, м;  $a$  – півдіагональ відбитка піраміди Віккерса, м.

2.4 Методи біологічних досліджень консолідованих композитів на основі частково стабілізованого діоксиду цирконію

Для оцінки життєздатності композиційних матеріалів, консолідованих методом гарячого пресування, використовували клітини MG - 63 (CRL-1427, ATCC, лінія остеосаркоми людини). Підготовку зразків проводили наступним чином: групу зразків (№3) стерилізували двома 15-ти хвилинними промиваннями в 70 %-вому етанолі, трьома 5-ти хвилинними промиваннями в стерильному PBS, 5-ти хвилинним промиванням у дистильованій воді та, нарешті, УФ-стерилізацією впродовж 30 хв з обох боків.

Клітин MG-63 (CRL-1427, ATCC, клітинна лінія остеосаркоми людини) в кількості до ~40 000 висівали на кожну частину диска та на полістиролове дно лунки (як контроль) та залишали для адгезії на 4 год за температури 37°C та 5% CO<sub>2</sub>. Потім додавали 500 мл теплої середовища і культивували за 37°C і 5% CO<sub>2</sub> впродовж 28 днів. Як середовище для культивування клітин використовували Dubelcco's Modified Eagle Medium (DMEM) (61965-026, Gibco, Великобританія), який перед використанням доповнювали 10%-вою фетальною бичачою сироваткою (10500-064, Gibco, Великобританія), 2 mM глутаміну (25030024, Gibco, Великобританія), а також 50 Од/мл пеніциліну і 50 мкг/мл стрептоміцину (15070063, Gibco, Великобританія).

Для заміни клітинного середовища використовували червоний клітинний трекер CMTPX (ThermoFisher, C34552) у концентрації 10 мкМ у теплому новому середовищі DMEM та інкубували впродовж 30 хв при температурі 37°C і 5% CO<sub>2</sub>. Після інкубації середовище видаляли, а клітини двічі промивали теплим середовищем DMEM. Перед візуалізацією всі зразки перевертали стерильним пінцетом. Клітини MG-63 на підкладках і на дні пластикової лунки були отримані за допомогою конфокального мікроскопа lsm880 Zeiss з об'єктивом Plan-Apochromat 10x/0.45 M27. Живі флуоресцентні клітини збуджувалися лазером із довжиною хвилі 561 нм і детектувались з коротким смуговим пропусканням при 620-650 нм, щоб мінімізувати витік автофлуоресценції матеріалу в цей канал.

Зображення отримували в іншому каналі в режимі відбиття за допомогою 405 нм-лазера і детектували при 380-430 нм. Для перевірки осадження кальцію, клітинні матеріали тричі промивали підігрітим середовищем, намагаючись не піднімати клітинний моношар. Клітини MG-63 фіксували 10%-вим формаліном впродовж 30 хв під витяжкою і тричі промивали водою. Потім їх забарвлювали розчином алізаринового червоного (Merck, TMS-008) впродовж 20 хв за кімнатної температури, тричі промивали водою впродовж 5 хв і залишали на ніч для висихання. Підготовлені таким чином дослідні зразки переносили в 12-лунковий планшет і отримували зображення в прямому стереомікроскопі Leica керованої програмним забезпеченням Leica LAS suite за допомогою кольорової камери Leica. Оскільки алізариновий червоний є флуоресцентним, для отримання флуоресцентних зображень клітин в інвертованому мікроскопі до кожної лунки, що містила клітини MG-63 на матеріалі додали 1 мл PBS, який містив 5 нг/мл 2-[4-(аміноімінометил)феніл]-1H-індол-6-карбоксимідида гідрохлориду (DAPI) (D9542, Sigma Aldrich, США).

Зображення отримані за допомогою конфокального мікроскопу lsm880 Zeiss з використанням об'єктива Plan-Apochromat 10x/0,45 M27. Для візуалізації кальцієвих відкладень, забарвлених Alizarin Red,



використовували збудження за 514 нм і емісію в діапазоні 540-675 нм; для візуалізації ядер, забарвлених Dapi, застосовували збудження за 405 нм та емісію за 430-500 нм; для візуалізації матеріалу – збудження за 405 нм та емісію в діапазоні 400-420 нм. Для аналізу одержаних зображень застосовували програму Zen Blue.

На 28-й день після посіву, життєздатність клітин визначали кількісно шляхом колориметрії отриманого продукту після 4 год інкубації клітин в умовах теплового середовища (37°C та 5%CO<sub>2</sub>), яке містило 1/10 частину реагенту Deep Blue Cell Viability (Biolegend, 424701). Після цього 100 μl супернананту переносили в трипліковані лунки 96-лункового планшета з прозорим дном і вимірювали флуоресценцію з використанням планшетного спектрофотометра (Tecan, geniosPro) за довжини хвиль збудження/емісії 535–590 нм. Результати нормувались шляхом оцінювання контрольного зразка, а саме клітин, що ростуть на дні пластикової лунки.

## 2.5 Моделювання параметрів ущільнення нанокompозитів в умовах електроконсолідації

Спираючись на досвід авторів [88] для визначення параметрів моделі ущільнення порошкових зразків на ZrO<sub>2</sub> використовували методику ідентифікації параметрів моделі Скорохода-Олевського-Штерна ущільнення оксиду алюмінію Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> детально викладену у [89].

Модель Скорохода-Олевського-Штерна для одновісного ущільнення порошкового зразка (в напрямку вісі Oz) складається з двох звичайних диференціальних рівнянь, що описують ущільнення матеріалу зразка

$$\frac{\dot{\rho}}{\rho} = \left( \frac{|\sigma_z|}{K_1(T, G) \left( \psi + \frac{2}{3} \varphi \right)^{1 + \frac{1-n}{2n}} \rho^{\frac{n-1}{2n}}} \right)^n \quad (2.3)$$

та ріст зерна в процесі спікання

$$\dot{G} = \frac{k_0 \exp\left(-\frac{Q_g}{RT}\right)}{G^r}, \quad (2.4)$$

де  $\rho$  – відносна густина матеріалу зразка,  $\theta = 1 - \rho$  – відносна пористість зразка,  $\dot{\rho}$  – швидкість ущільнення,  $\sigma_z$  – прикладений тиск (осьове напруження) в зразку,  $\phi$  і  $\psi$  – нормалізований модуль зсуву і нормалізований модуль об'ємного стиску відповідно,  $G = G(t)$  – діаметр зерна в момент часу  $t$ ,

$k_0$  – стала,  $Q_g$  – енергія активації росту зерна,  $r$  – показник ступеня,  $T$  – абсолютна температура,  $R$  – універсальна газова стала,  $n$  – показник ступеня, який відповідає певному механізму повзучості,  $K_1$  – коефіцієнт узгодження повзучості, який обчислюється за формулою

$$K_1(T, G) = \left(\frac{G}{G_0}\right)^2 \frac{1}{A_0^{\frac{1}{n}}} T^{\frac{1}{n}} \exp\left(\frac{Q_{cr}}{nRT}\right), \quad (2.5)$$

де  $A_0$  – множник Арреніуса.

Для розв'язання системи рівнянь (2.4), (2.5) потрібно задати початкові значення щільності матеріалу зразка  $\rho_0$  та середнього розміру зерен  $G_0$ .

Дану методику подано у вигляді, зручному для комп'ютерної реалізації за наступним алгоритмом:

1) Спочатку отримують експериментальні дані зміни в часі температури зразка  $T = T_{\text{exp}}(t)$  і його відносної густини  $\rho = \rho_{\text{exp}}(t)$  в процесі спікання.

2) Обчислюють похідну  $\dot{\rho} = \dot{\rho}_{\text{exp}}(t)$ , та визначається швидкість деформації за формулою

$$\dot{\epsilon}_z = -\frac{\dot{\rho}(t)}{\rho(t)} \quad (2.6)$$

3) Для різних значень параметра  $n = 1, 2, 3$  будують графіки лівої

частини рівняння

$$n \ln \left( \frac{|\sigma_z|}{\left( \psi + \frac{2}{3} \varphi \right)^{1+\frac{1-n}{2n}} (1-\theta)^{\frac{n-1}{2n}} |\dot{\varepsilon}_z|^{\frac{1}{n}}} \right) - \ln T = -\ln A_0 + \frac{Q_{cr}}{RT}, \quad (2.7)$$

в координатах  $X, Y$  для визначення коефіцієнтів  $a$  і  $b$  лінійної функції

$$Y = a + bX. \quad (2.8)$$

де  $Y$  – ліва та  $a + bX$  – права частини рівняння;  $X = \frac{1}{T}$ .

При цьому коефіцієнти правої частини зв'язані між собою виразами

$$a = -\ln A_0, \quad b = \frac{Q_{cr}}{R}. \quad (2.9)$$

4) За графіком рівняння (2.8) при кожному  $n = 1, 2$  і  $3$  визначаються коефіцієнти  $a$  і  $b$  для виразу (2.9) і обчислюються коефіцієнт  $A_0$  активації і енергія повзучості  $Q_{cr}$

$$A_0 = \exp(-a), \quad Q_{cr} = bR. \quad (2.10)$$

5) При кожному значенні  $n = 1, 2$  і  $3$  проводиться моделювання ущільнення з використанням рівняння

$$\dot{\rho} = \left( \frac{3}{2} \right)^{\frac{n+1}{2}} \cdot \frac{A_0 \exp\left(-\frac{Q_{cr}}{RT}\right) |\sigma_z|^n (1-\rho)^{\frac{n+1}{2}}}{T \rho^{\frac{3n-1}{2}}}. \quad (2.11)$$

6) За результатами моделювання виконується побудова кривих ущільнення та здійснюється порівняння результатів моделювання з експериментальними даними (для кроку п. 1).

7) Остаточню вибирається набір тих значень параметрів  $n, A_0$  і  $Q_{cr}$ , для яких результати моделювання ущільнення найкраще узгоджуються з експериментом.

8) Обчислюються параметри моделі росту зерна  $k_0$ ,  $Q_g$  і  $r$ . Для визначення значень  $k_0$ ,  $Q_g$  і  $r$  використовують метод лінійної регресії. Логарифмуванням обох частин рівняння (2) дістають його лінеаризацію відносно  $\ln(G)$

$$\ln(\dot{G}) = \ln(k_0) - \frac{Q_g}{RT} - r \ln(G). \quad (2.12)$$

Для визначення параметрів  $k_0$ ,  $Q_g$  і  $r$  потрібно провести принаймні три експерименти по дослідженню росту зерна за температур  $T_1$ ,  $T_2$  і  $T_3$ .

Оскільки при постійній температурі  $T$  вираз

$$C = \ln(k_0) - \frac{Q_g}{RT} \quad (2.13)$$

є сталою величиною, то, побудувавши при кожному  $T_i$  ( $i = 1, 2, 3$ ) лінійну регресію

$$Y = C + rX \quad (2.14)$$

Для залежності  $\ln(\dot{G}) = f(\ln(G))$  (2.12), можна визначити три значення сталої  $C$  і три значення показника ступеня  $r$ , за якими знаходять середнє значення  $r$ . За трьома значеннями  $C$  і  $\frac{1}{T}$  в системі координат  $X = \frac{1}{T}$ ,  $Y = C$  будують регресію

$$Y = a_1 + b_1 X \quad (2.15)$$

і визначають коефіцієнти  $a_1$  і  $b_1$ .

Враховуючи існуючу відповідність  $a_1 = \ln(k_0)$ ,  $b_1 = -\frac{Q_g}{R}$ ,  $X = \frac{1}{T}$ , за отриманими  $a_1$  і  $b_1$  знаходять  $k_0$  та  $Q_g$

$$k_0 = \exp(a_1), \quad Q_g = -b_1 R. \quad (2.16)$$

На основі описаної методики для проведення серії комп'ютерних експериментів розроблено комп'ютерну програму, яку використовували для визначення параметрів моделі ущільнення зразків з сумішей на основі оксиду цирконію при спіканні за методикою Скорохода-Олевського-Штерна[88].

## РОЗДІЛ 3

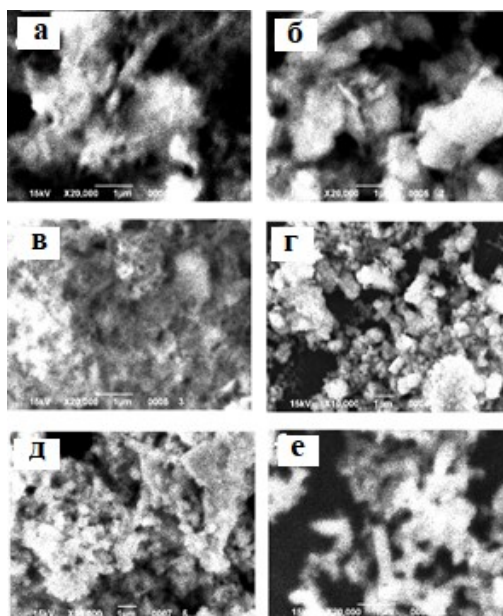
### СТРУКТУРНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОРОШКОВИХ СУМІШЕЙ НА ОСНОВІ ЧАСТКОВО СТАБІЛІЗОВАНОГО $\text{ZrO}_2$

3.1 Синтез нанопорошку частково стабілізованого  $\text{ZrO}_2$  методом осадження з фторидних розчинів

Часткова стабілізація нанопорошку діоксиду цирконію шляхом легування оксидами  $\text{Y}_2\text{O}_3$  і  $\text{CeO}_2$  призводить до стабілізації тетрагональної структури за рахунок запобігання росту зерна. Відомо, що стабілізація оксидами  $\text{Y}_2\text{O}_3$  і  $\text{CeO}_2$  у кількості 3–15 мол.% сприяє поліпшенню механічних характеристик монолітної кераміки  $\text{Ce-TZP}$ , зберігаючи її стійкість до гідротермального руйнування. Подібне явище відбувається завдяки формуванню керамічних композитів, що містять другу фазу, яка діє як армування, забезпечуючи як попередню умову термічну сумісність і біологічну реакцію [90]. Це призводить до зміцнення матриці та дає змогу активувати різні механізми зміцнення, підвищуючи рівень енергії, необхідний для поширення тріщин, і, отже, підвищуючи опір матеріалу до руйнування.

#### 3.1.1 Формування частинок $\text{ZrO}_2$

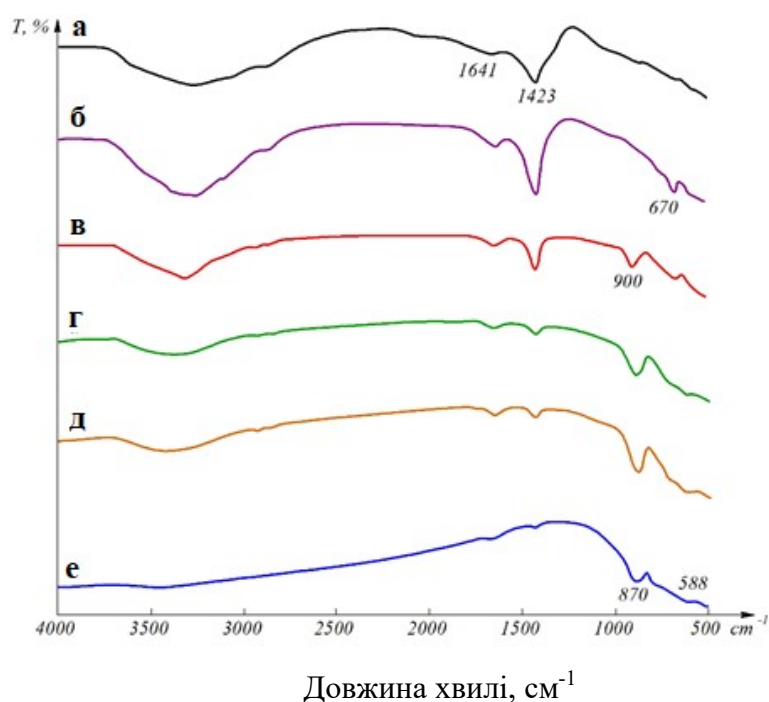
При осадженні водним розчином аміаку або гідроксидами відбувається формування частинок прекурсора, внаслідок термічного розкладання яких утворюється діоксид цирконію [91]. На рис. 3.1а представлено мікрофотографію частинок прекурсора, отриману після осадження з фторидного розчину водним розчином аміаку. Концентрація цирконію у розчині становила 0,2 моль/л. Прекурсор складається із дрібних сферичних частинок з розмірами менше 100 нм. У процесі його нагрівання спостерігається деяке зменшення розміру частинок до 300 °C (рис. 3.1в), а при подальшому підвищенні температури відбувається формування сильно агломерованих безформних частинок з розмірами до декількох мікрометрів (рис. 3.1 г, д, е), що складаються з сферичних частинок з розмірами порядку 100 нм (рис. 3.1а).



а) 25°C; б) – 200°C; в) – 300°C; г) – 400°C; д) – 500°C; е) 600 °C

Рисунок 3.1 – Мікрофотографії частинок, отриманих за різного нагрівання прекурсору, осадженого за температури 20 °C (без добавок),  $\times 20\ 000$

На рис. 3.2 представлено результати спектрометричних досліджень у процесі термічного нагрівання прекурсору.



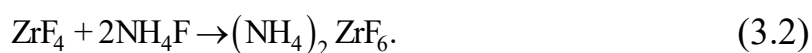
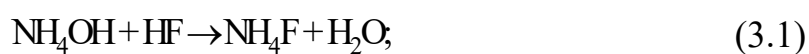
а) 25 °C; б) – 300 °C ; в) – 400 °C ; г) – 500 °C ; д) – 600 °C ; е) – 800 °C

Рисунок 3.2 – ІЧ-спектри зразків прекурсору  $\text{ZrO}_2$ , осадженого за температури 20 °C (без добавок), в результаті нагрівання

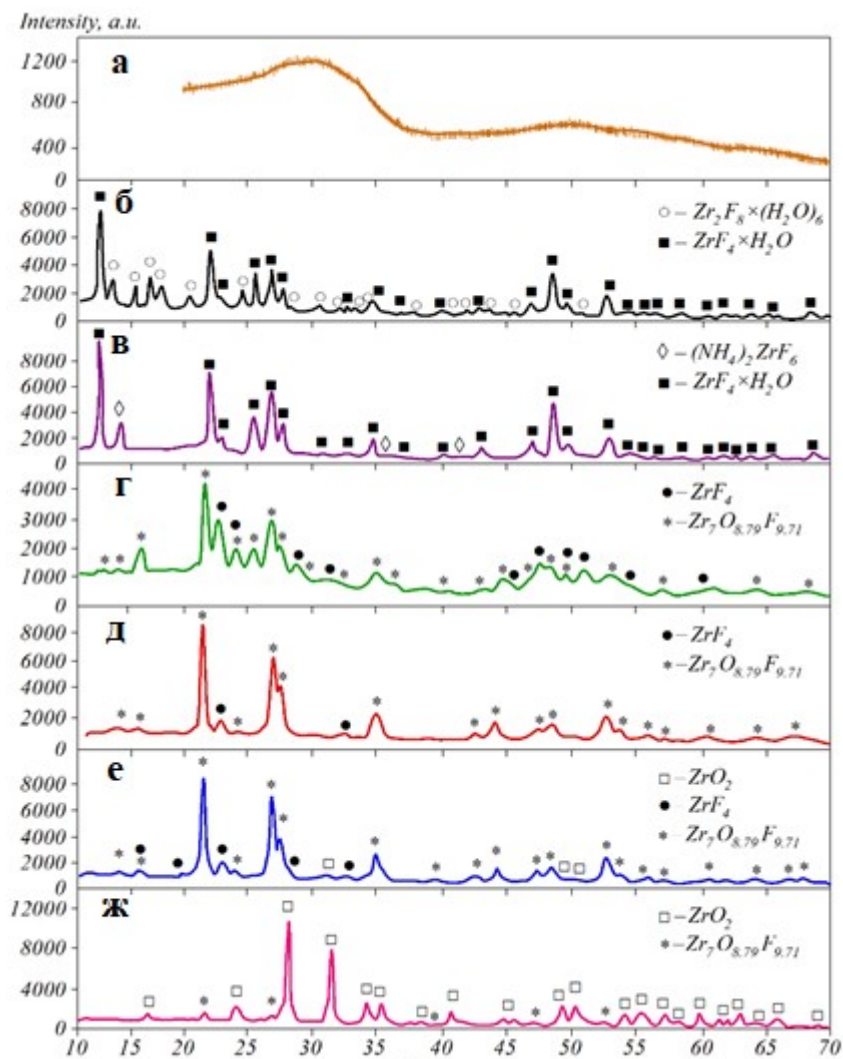
В ІЧ спектрі вихідного прекурсору фіксується широка смуга поглинання в області  $2500 - 3600 \text{ см}^{-1}$  і смуга поглинання з максимумом при  $1641 \text{ см}^{-1}$ , пов'язані з валентними та деформаційними коливаннями молекул води та ОН-груп відповідно (рис. 3.2а). Крім того, фіксується смуга поглинання з максимумом при  $1423 \text{ см}^{-1}$  і широка смуга поглинання в області  $1200 - 500 \text{ см}^{-1}$ , пов'язані з коливанням  $\text{Zr}-\text{F}$ . Нагрівання до  $300^\circ\text{C}$  не викликає суттєвих змін у ІЧ спектрі. При нагріванні до  $400^\circ\text{C}$  спостерігається зменшення поглинання в області  $2500 - 3600 \text{ см}^{-1}$ , що свідчить про значне зменшення води у зразку, та з'являється смуга поглинання з максимумом при  $900 \text{ см}^{-1}$ , характерна для коливання зв'язку  $\text{Zr}-\text{O}-\text{F}$  (рис. 3.2в). При подальшому підвищенні температури зменшується інтенсивність поглинання в області  $2500-3600 \text{ см}^{-1}$  і посилюється інтенсивність смуги поглинання, пов'язаної з утворенням  $\text{ZrO}_2$  ( $1200-500 \text{ см}^{-1}$ ).

На рис. 3.3 представлено результати РФА продуктів синтезу. Безпосередньо зразок після синтезу рентгеноаморфен. Як видно з поданих даних, в процесі відпалу зразку, одержаного без використання добавок, спостерігаються істотні зміни у дифрактограмах. Так, за температури  $100^\circ\text{C}$  на рентгендифрактограмі спостерігаються рефлекси, що належать фазам гідратів фториду цирконію ( $\text{ZrF}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Zr}_2\text{F}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ). При підвищенні температури термообробки до  $200^\circ\text{C}$  рефлекси, що належать до фази гідрату  $\text{Zr}_2\text{F}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , вже відсутні. Основні рефлекси відносяться до фази моногідрату фториду цирконію  $\text{ZrF}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , а також спостерігається присутність рефлексів, зумовлених наявністю діамонію гексафториду цирконію  $(\text{NH}_4)_2\text{ZrF}_6$ .

У процесі синтезу при обробці реакційної суміші водним розчином аміаку відбувається утворення  $(\text{NH}_4)_2\text{ZrF}_6$  за реакціями:



Таким чином, зразок, що утворюється після синтезу, є сумішшю діамонію гексафториду цирконію і гідратів фторидом цирконію.



а) після синтезу за температури 20 °С;

б) 100 °С; в) 200 °С; г) 300 °С; д) 400 °С; е) 500 °С; ж) 600 °С

Рисунок 3.3 – Дифрактограми зразка прекурсора  $\text{ZrO}_2$  (без добавки) до та після нагрівання впродовж 1 год

При подальшому підвищенні температури до 300 °С відбувається повне розкладання  $(\text{NH}_4)_2\text{ZrF}_6$ , а також зневоднення моногідрату фториду цирконію з частковим гідролізом та утворенням оксифториду цирконію складу  $\text{Zr}_7\text{O}_{8.79}\text{F}_{9.71}$ . Так, на дифрактограмі зразків, спечених за температури 300 °С та 400 °С присутні рефлекси, що відповідають фазам  $\text{ZrF}_4$  та  $\text{Zr}_7\text{O}_{8.79}\text{F}_{9.71}$ . Зі збільшенням температури термообробки інтенсивність



рефлексів, що належать фазі  $\text{ZrF}_4$ , знижується, а у зразках, відпалених за температури понад  $600\text{ }^\circ\text{C}$  ця фаза відсутня. У зразку, відпаленому за температури  $500\text{ }^\circ\text{C}$  фіксуються слабкі рефлекси, належать баделеїту  $\text{ZrO}_2$ , які значно посилюються з підвищенням температури відпалу. При цьому інтенсивність рефлексів фази  $\text{Zr}_7\text{O}_{8.79}\text{F}_{9.71}$  істотно знижується, що пов'язано з високотемпературним гідролізом. За температури відпалу понад  $700\text{ }^\circ\text{C}$  фіксуються лише рефлекси, характерні для фази баделеїту  $\text{ZrO}_2$  (на рис. 3.3 не показано).

### 3.1.2 Ефект добавки PVC

В якості поверхнево активної добавки застосовували полівініловий спирт (PVC), що широко використовуються при синтезі наночастинок [92–93]. Введення добавки PVC не мало істотного впливу на формування частинок прекурсору при осадженні за температури  $20\text{ }^\circ\text{C}$ . Після термічного відпалу за температури  $800\text{ }^\circ\text{C}$  спостерігається формування частинок у формі тонких пластин (рис. 3.4). При цьому чим більшою є концентрація добавки, тим більш виразної форму набувають пластинки. При співвідношенні  $m(\text{Zr}) : m(\text{PVC}) = 1 : 1$  розмір пластин досягає  $5\text{ мкм}$ .

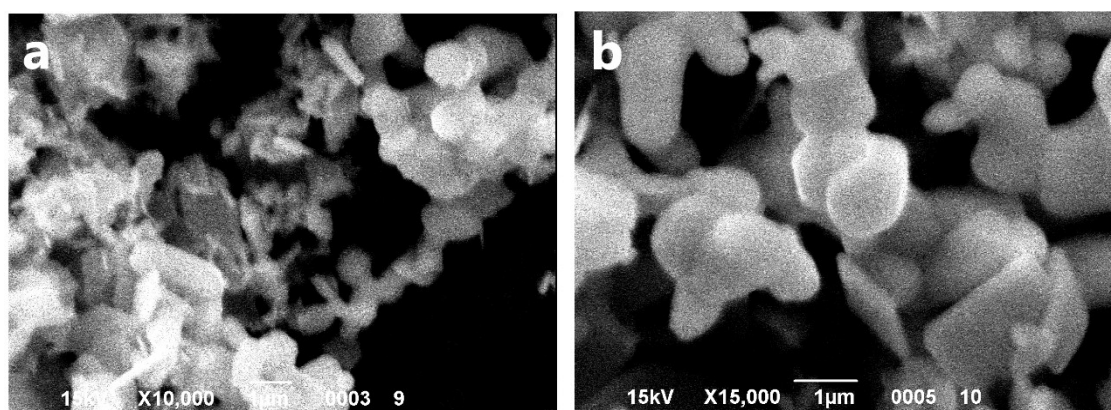
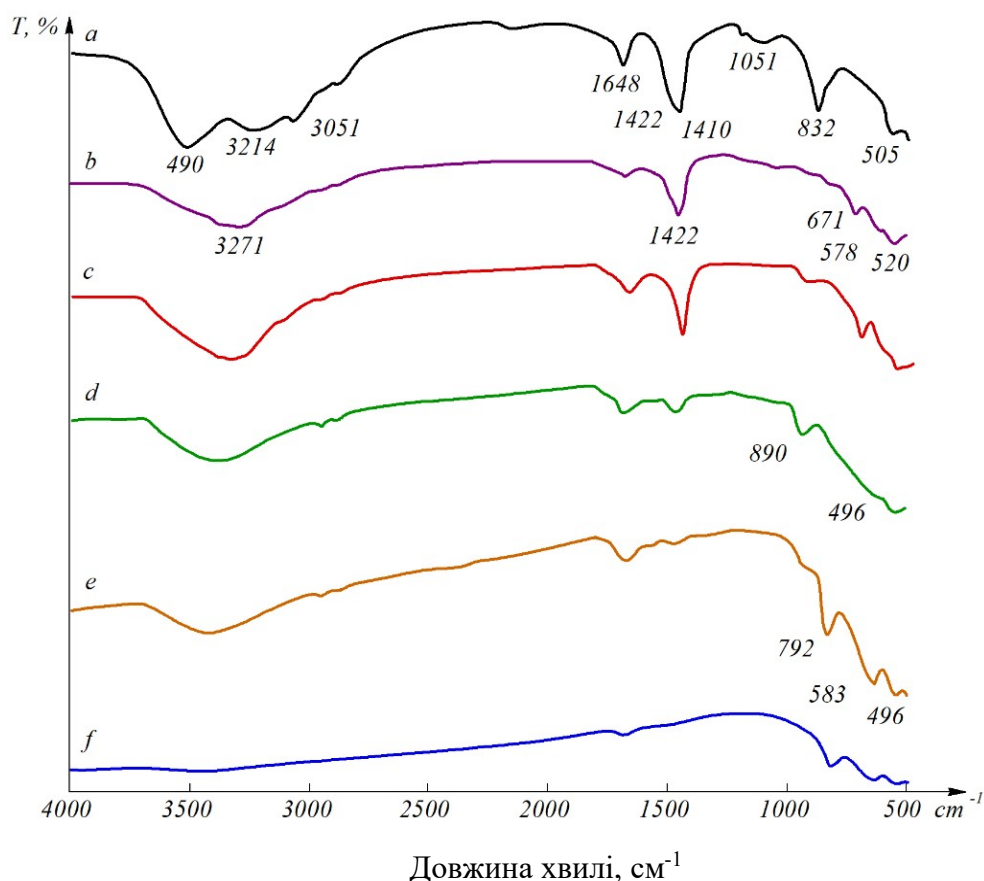


Рисунок 3.4. – Мікрофотографії частинок  $\text{ZrO}_2$ , отримані після відпалу за температури  $800\text{ }^\circ\text{C}$  домішкою полівінілового спирту при співвідношенні  $m(\text{Zr}):m(\text{PVC}):a - 1,0 : 0,1; b - 1,0 : 1,0$

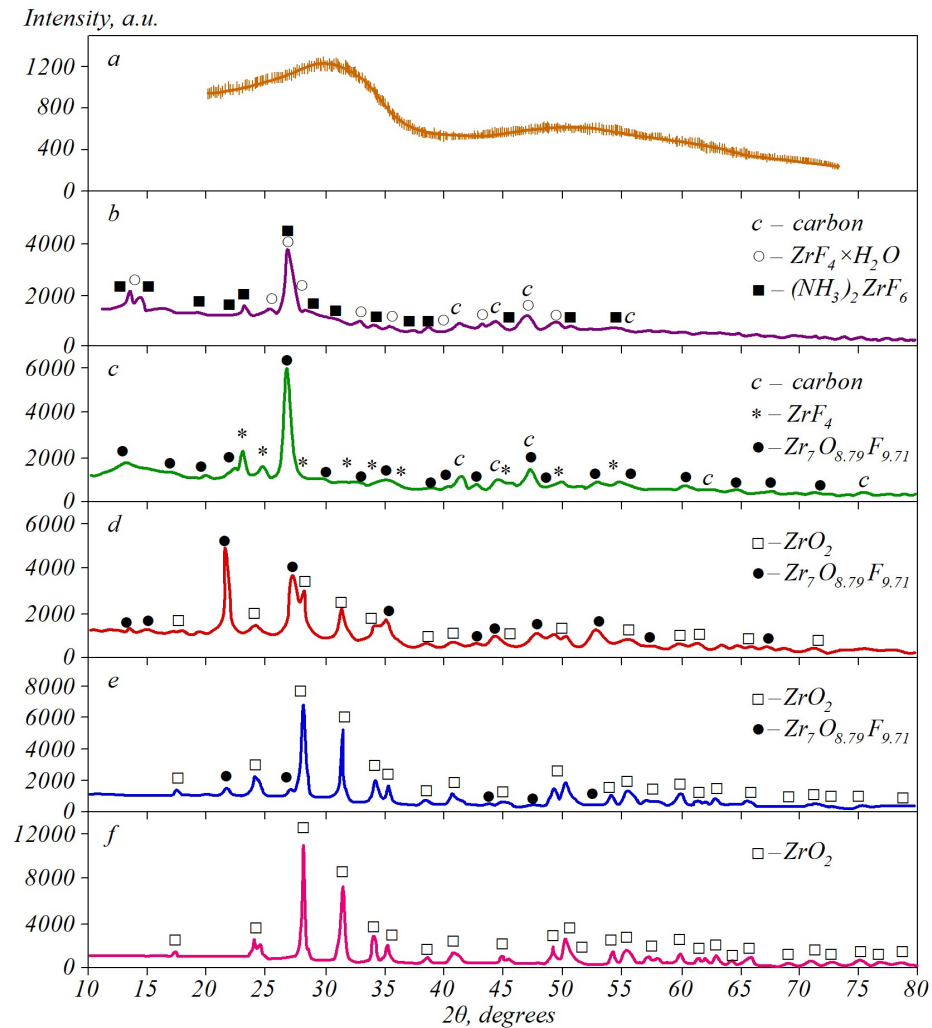
ІЧ спектри зразків, синтезованих у присутності добавкою PVC, подібні із зразками, одержаними без цієї добавки (рис. 3.5). В ІЧ спектрі вихідного прекурсору (рис. 3.5а) фіксується широка смуга поглинання в області  $2500\ldots 3600\text{ см}^{-1}$  і смуга поглинання з максимумом при  $1648\text{ см}^{-1}$ , пов'язані з валентними та деформаційними коливаннями молекул води та ОН- груп відповідно. Крім того, фіксуються смуги поглинання з максимумом при  $1422$ ,  $1410$ ,  $1051$ ,  $832$  та  $505\text{ см}^{-1}$ . Смуго поглинання при  $1422\text{ см}^{-1}$  можна віднести до коливання зв'язку  $\text{Zr}-\text{F}$  в  $\text{ZrF}_4$ . У міру підвищення температури відпалу інтенсивність смуги знижується, а вище  $500\text{ }^{\circ}\text{C}$  не спостерігається. Можна відзначити, що в ІЧ спектрі зразка, відпаленого при  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$  (рис. 3.5г), в області  $1200\text{--}500\text{ см}^{-1}$  спостерігається характерна для зв'язку  $\text{Zr}-\text{O}$  в  $\text{ZrO}_2$  полоса поглинання.



а)  $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; б)  $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; в)  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; г)  $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; д)  $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; е)  $800\text{ }^{\circ}\text{C}$

Рисунок 3.5 – ІЧ спектри зразка прекурсору  $\text{ZrO}_2$ , отриманого осадженням з домішкою полівінілового спирту за  $20\text{ }^{\circ}\text{C}$  та після нагрівання вповдовж 1 год

Результати РФА зразків, отриманих при синтезі нанопорошків з додаванням PVC, надані на рис. 3.6. В цілому процес термічного розкладання з домішкою та без неї є подібними. Як і у випадку синтезу прекурсору  $\text{ZrO}_2$  без добавок, зразок, одержаний після синтезу з добавкою PVC, є рентгеноаморфним.



а) 20 °C; б) 300 °C; в) 400 °C; г) 500 °C; д) 600 °C; е) 800 °C

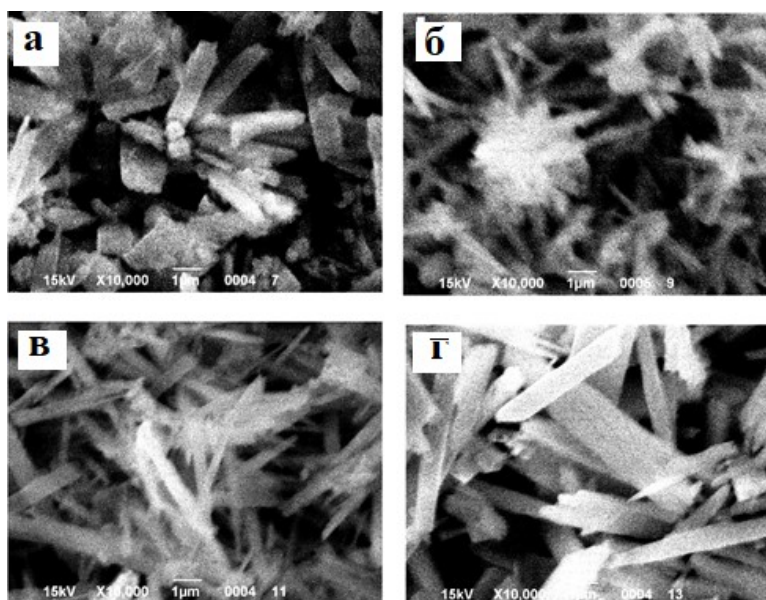
Рисунок 3.6 – Дифрактограми зразка прекурсору  $\text{ZrO}_2$ , отриманого осадженням з добавкою PVC за 20 °C та після нагрівання вповодж 1 год

У відпаленому зразку при 200 °C фіксуються рефлекси, які відносяться до фаз  $\text{ZrF}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  та  $(\text{NH}_4)_2\text{ZrF}_6$ , а також фіксуються слабкі рефлекси відбитків, що належать до вуглецю (рис. 3.6б). Утворення вуглецю обумовлено процесами термічного розкладання органічної добавки. У зразку, спеченому за температури 300 °C, спостерігаються рефлекси, які відносяться до безводної фази фториду

$ZrF_4$ , вуглецю та оксифториду  $Zr_7O_{8.79}F_{9.71}$  цирконію (рис. 3.6в). Можна відзначити, що зразки за температури 200 і 300 °C мають темно– сірий відтінок, що опосередковано вказує на продукти розкладання органічних речовин. Подальше підвищення температури відпалу призводить до ослаблення рефлексів для фторидних фаз цирконію та появи рефлексів, що відносяться до моноклінної модифікації  $ZrO_2$  (рис. 3.6 г, д, е). Однак формування фази діоксиду цирконію при використанні органічної добавки фіксується при меншій температурі, ніж при синтезі без добавки. Такий ефект, ймовірно, пов'язаний з участю іонів фтору в процесі окислення органічної добавки.

### 3.1.3 Ефект температури осадження

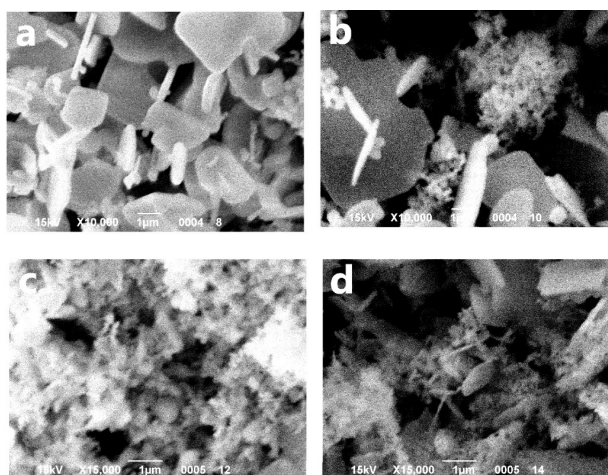
Істотний вплив на процес формування частинок надає температура синтезу. Підвищення температури осадження гелю до 50 °C призводить до формування частинок у формі паличок завдовжки кілька мікрометрів (рис. 3.7). Товщина кристалічних утворень (100–500 нм) залежить від вмісту добавки: чим меншою є концентрація PVC, тим тоншими є кристали.



а) без добавки; б) 1,0 : 0,1; в) 1,0 : 0,5; г) – 1,0 : 1,0

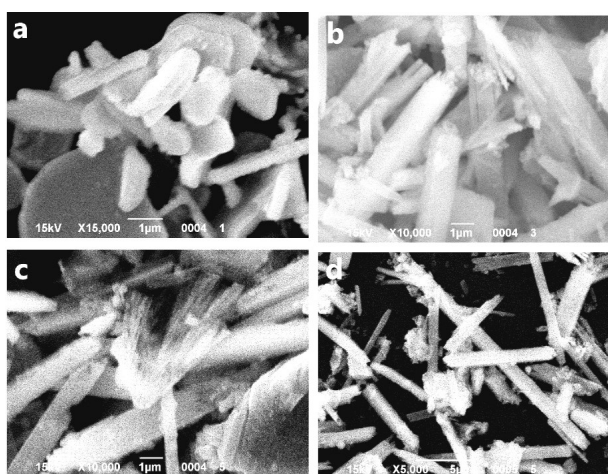
Рисунок 3.7 – Мікрофотографії частинок, отримані після осадження при 50 °C без добавки (а) та з добавкою PVC за різного співвідношення  $m(Zr):m(PVC)$ :

У процесі термічного відпалу за температури 800 °С відбувається утворення діоксиду цирконію, сформованого частинками у формі тонких пластин з розмірами до декількох мікрметрів (рис. 3.8). Однак, при цьому використання добавки сприяє формуванню дрібних сферичних частинок до 100 нм. При подальшому підвищенні температури синтезу до 80 °С також спостерігається формування частинок прекурсора у вигляді паличок (рис. 3.9). Їх термічний відпал призводить до утворення частинок у формі пластинок і дрібних сферичних частинок (рис. 3.10).



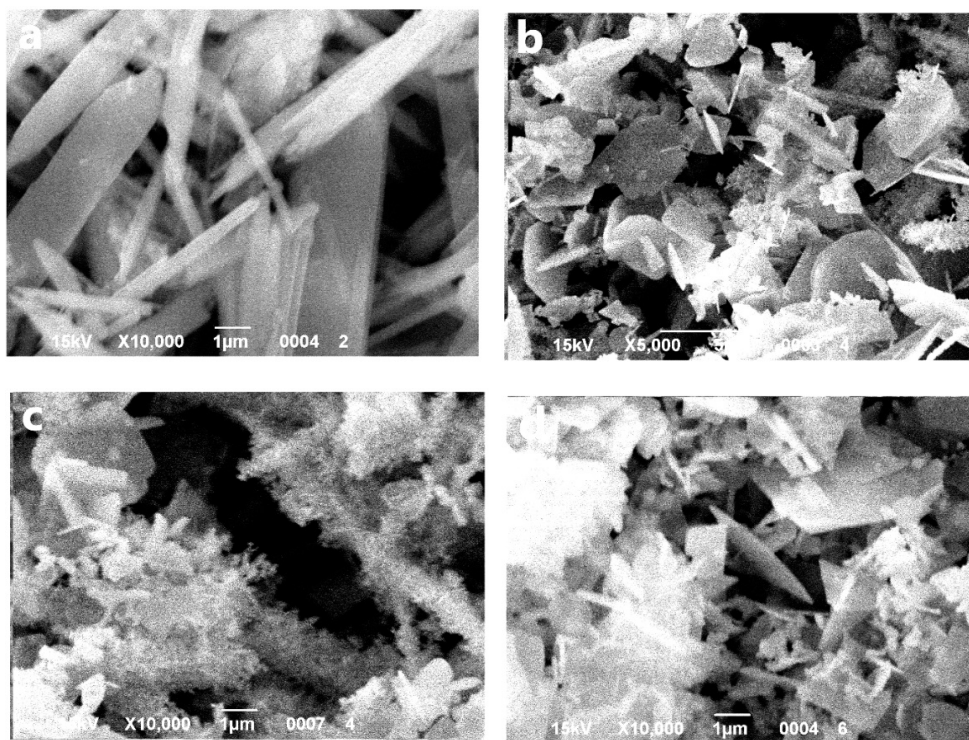
а) без добавки; б) 1,0 : 0,1; в) 1,0 : 0,5; г) 1,0 : 1,0

Рисунок 3.8 – Мікрофотографії частинок  $ZrO_2$ , отриманих після відпалу при 800 °С з домішкою PVC за різного співвідношення  $m(Zr) : m(PVC)$



а) без добавки; б) 1,0 : 0,1; в) 1,0 : 0,5; г) 1,0 : 1,0

Рисунок 3.9 – Мікрофотографії частинок, отримані після осадження при 80 °С з домішкою PVC за різного співвідношення  $m(Zr) : m(PVC)$



а) без добавки; б) 1,0 : 0,1; в) 1,0 : 0,5; г) 1,0 : 1,0

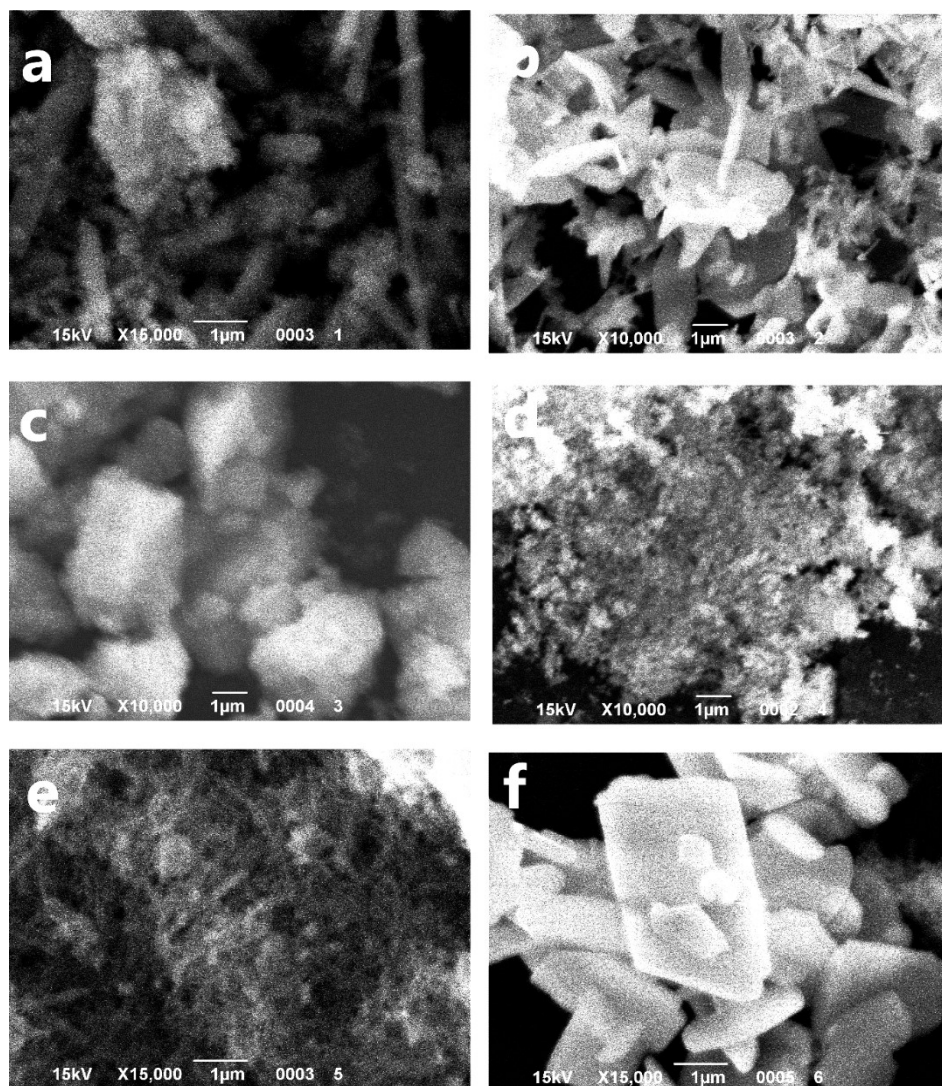
Рисунок 3.10 – Мікрофотографії частинок  $\text{ZrO}_2$ , отримані після відпалу при 800 °С з добавкою PVC при різному співвідношенні  $m(\text{Zr}):m(\text{PVC})$

#### 3.1.4 Ефект концентрації цирконію у розчині

На формування частинок впливає також концентрація компонентів у розчині. При зменшенні концентрації цирконію в 5 разів до 0,04 моль/л (рис. 3.11а та б) ефект практично не помітний. При подальшому зменшенні концентрації до 0,02 моль/л спостерігається формування порошку діоксиду цирконію, сформованого переважно сферичними частинками (рис. 3.11г). Незалежно від концентрації цирконію у розчині, після відпалу формується діоксид цирконію зі структурою бадделейту.

Таким чином, залежно від умов синтезу можна формувати частинки різного розміру та форми. Найбільш дрібнодисперсні частинки формуються з розведених розчинів з концентрацією цирконію 0,02–0,04 моль/л та масовому співвідношенні  $m(\text{Zr}) : m(\text{PVC}) = 1,0 : 0,1$ .





а) 0,04 моль/л, 0,1 PVC; б) 0,04 моль/л, 0,1 PVC; в) 0,02 моль/л, 0,1 PVC;  
г) 0,2 моль/л, 0,1 PVC; д) 0,04 моль/л, 0,5 PVC; е) 0,04 моль/л, 0,5 PVC

Рисунок 3.11 – Мікрофотографії частинок прекурсора  $\text{ZrO}_2$ , осаджені з водного розчину до та після відпалу при  $800\text{ }^\circ\text{C}$  (*b, d, f*) за різної концентрації компонентів в розчині

### 3.2 Структурні характеристики порошкових сумішей на основі частково стабілізованого $\text{ZrO}_2$

Нанопорошки частково стабілізованого діоксиду цирконію, синтезовані методом розкладання з фторидних солей, характеризуються різною морфологією і фазовим складом. Дослідження структурно-фазових особливостей продуктів синтезу проводили з використанням скануючої мікроскопії та EDS-аналізу, який включав якісний фазовий аналіз,

представлений у вигляді рентгенівського спектра, а також кількісний аналіз (в мас.% та в ат.%), представлений у вигляді таблиць.

Морфологію порошку  $\text{ZrO}_2 - 3 \text{ мас.}\% \text{ Y}_2\text{O}_3$ , після випалу за температури  $800^\circ\text{C}$  впродовж 2 год ілюструє рис. 3.12. Синтезований порошок складається з первинних нанокристалічних частинок з розмірами 10–18 нм, що утворюють агрегати розміром до 5–7 мкм з пористою структурою і досить однорідною, хоча і неправильною формою. Питома поверхня порошку становить  $108 \text{ м}^2/\text{г}$ .

На рис. 3.13 представлено результати РФА зразка  $\text{ZrO}_2 - 3 \text{ мас.}\% \text{ Y}_2\text{O}_3$ , відпал якого проведено за температури  $800^\circ\text{C}$  з витримкою впродовж 1 год.

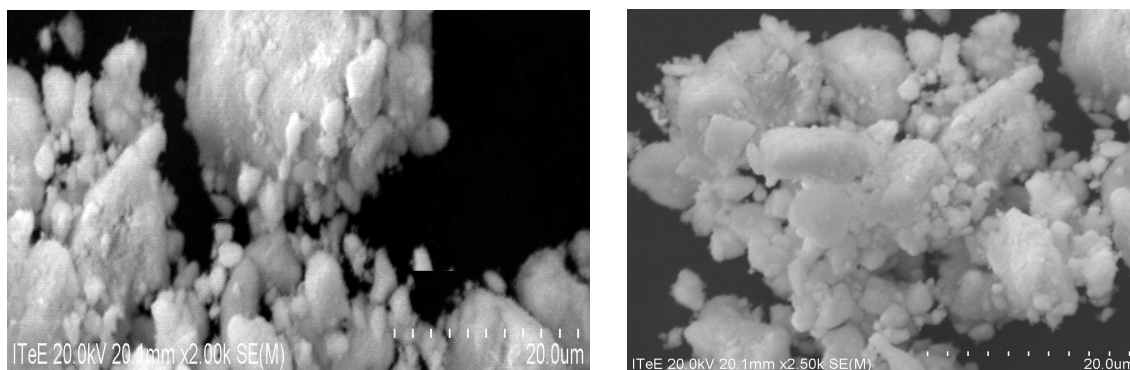


Рисунок 3.12. – SEM-зображення порошку складу  $\text{ZrO}_2 - 3 \text{ мас.}\% \text{ Y}_2\text{O}_3$ ,  
( $\times 2000$ )

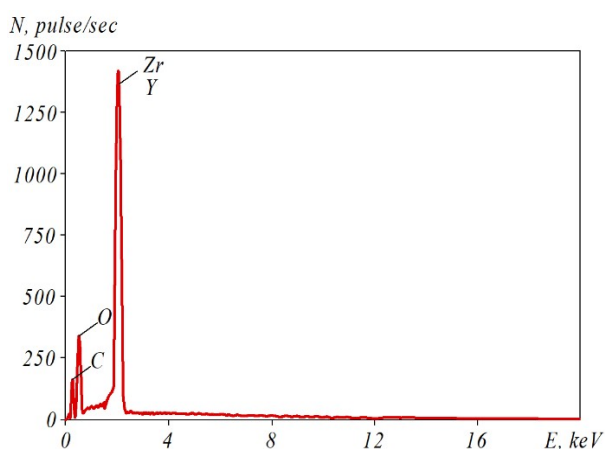


Рисунок 3.13 – Рентгенофазовий аналіз зразка складу  $\text{ZrO}_2 - 3 \text{ мас.}\% \text{ Y}_2\text{O}_3$ ,  
після відпалу за температурі  $800^\circ\text{C}$  впродовж 1 год



Вплив температури відпалу продуктів синтезу на їх склад ілюструють дані EDS аналізу, наведені в табл. 3.1.

Таблиця 3.1 – Результати EDS аналізу порошку складу  $\text{ZrO}_2$  – 3 мас.%  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , відпаленого за різних температур із витримкою 1 година

Температура відпалу	Елемент	Лінія	Вміст, мас. %	Вміст, ат. %
800 °C	C	K	10.62	24.97
	O	K	32.51	57.39
	Y	L	4.66	1.48
	Zr	L	52.21	16.16
	Сумарно	–	100.00	100.00
1000 °C	C	K	14.82	32.72
	O	K	31.08	51.53
	Y	L	3.19	0.95
	Zr	L	50.91	14.80
	Сумарно	–	100.00	100.00

Як видно з табл. 3.1, збільшення температури відпалу на 200 °C призводить до зміни кількісного вмісту хімічних елементів. При підвищенні температури відпалу з 800 °C до 1000 °C масова частка вуглецю зросла з 10,62% до 14,82%, а атомна – з 24,97% до 32,72%. Це може свідчити про збільшення вмісту вуглецевмісних фаз або сполук у зразку при вищій температурі. Масова частка кисню зменшилася з 32,51% до 31,08%, а атомна – з 57,39% до 51,53%. Масова частка ітрію знизилася з 4,66% до 3,19%, а атомна – з 1,48% до 0,95%, що може вказувати на можливу зміну фазового складу або розподілу ітрію в зразку при вищій температурі відпалу. Масова частка цирконію зменшилася з 52,21% до 50,91%, а атомна – з 16,16% до 14,80%, що може свідчити про незначну зміну фазового складу або розподілу цирконію при підвищенні температури. Варто зазначити, що зміни у вмісті елементів можуть впливати на фізичні та механічні властивості матеріалу, такі як твердість, міцність та електропровідність. Тому ці фактори необхідно враховувати при виборі умов термічної обробки для досягнення бажаних властивостей матеріалу.

На рис. 3.14 зображено продукт синтезу складу  $\text{ZrO}_2$ – 3 мас.%  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , відпал якого проводили за температури 1000 °C.

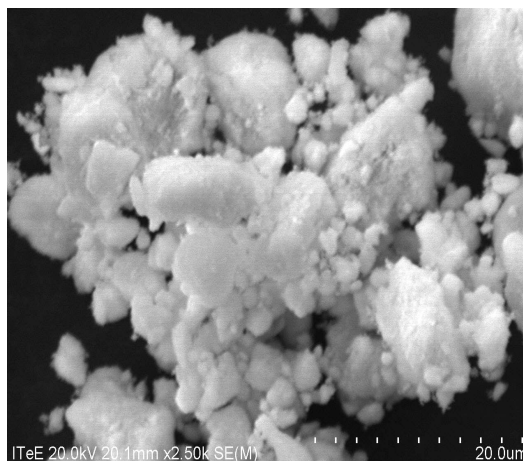


Рис.3.14. Синтезований порошок складу  $\text{ZrO}_2 - 3 \text{ мас.}\% \text{ Y}_2\text{O}_3$ ,  
відпалений за температури  $1000^\circ\text{C}$  ( $\times 2500$ )

Як видно з рис. 3.14, кількість агломератів є відносно меншою, що свідчить про вплив температури сушіння і часу витримки на морфологію зерен порошку. Це може бути пов'язано з тим, що під час прожарювання за температури  $1000^\circ\text{C}$  відбувалося поступове формування дальнього порядку розташування атомів у структурі тетрагонального  $\text{ZrO}_2$ . На рис.3.15 наведено рентгеноструктурний аналіз зразка  $\text{ZrO}_2 - 3 \text{ мас.}\% \text{ Y}_2\text{O}_3$ , після відпалу за температури  $1000^\circ\text{C}$ .

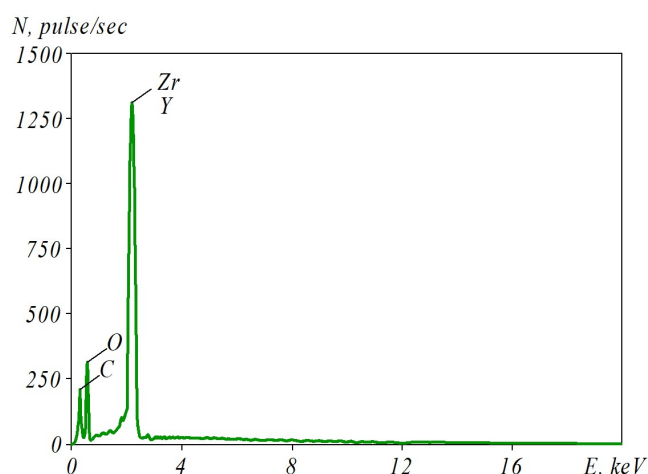


Рисунок 3.15 – Рентгеноструктурний аналіз зразка  $\text{ZrO}_2 - 3 \text{ мас.}\% \text{ Y}_2\text{O}_3$   
після термообробки за температури  $1000^\circ\text{C}$

Результати досліджень структурно-фазових особливостей продуктів синтезу складу  $\text{ZrO}_2 - 15 \text{ мас.}\% \text{ Y}_2\text{O}_3$  представлені на рис. 3.16, 3.17 та в табл. 3.3.

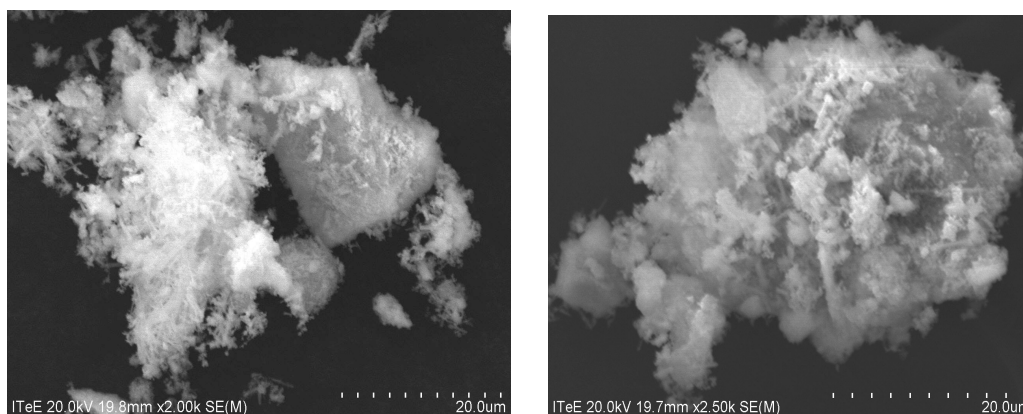


Рисунок 3.16 – Мікроструктура зразка складу  $\text{ZrO}_2$ – 15 мас.%  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , ( $\times 2000$ )

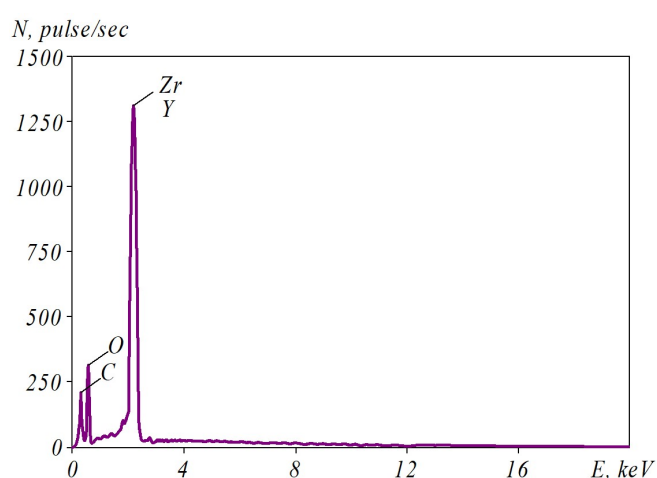


Рисунок 3.17. – Рентгенофазовий аналіз зразка складу  $\text{ZrO}_2$ – 15 мас.%  $\text{Y}_2\text{O}_3$

Як видно з SEM-знімків (див. рис. 3.16), продукт синтезу має агломеровану структуру з пористими зв'язками. Розміри агломератів становлять близько 10–20 мкм. Окремі первинні частинки мають субмікронні розміри ( $\sim 100$ – $500$  нм) і частково неправильну форму, що може свідчити про високий рівень дисперсності порошку. Очікується, що подібна структура дозволить отримати більш дрібнозернисту мікроструктуру матеріалів при спіканні, та покращить показники механічної міцності та тріщиностійкості зразка.

В таблиці 3.3 наводиться кількісний вміст елементів в зразку складу  $\text{ZrO}_2$ – 15 мас.%  $\text{Y}_2\text{O}_3$ .

Таблиця 3.3 – Результати EDS аналізу зразка складу  $\text{ZrO}_2 - 15 \text{ мас.}\% \text{ Y}_2\text{O}_3$ 

Елемент	Лінія	Вміст, мас. %	Вміст, ат %
C	K	4.91	10.89
N	K	6.92	13.16
O	K	14.59	24.30
F	K	27.08	37.98
Y	L	13.19	3.95
Zr	L	33.31	9.72
Загально	—	100.00	100.00

Як видно з результатів аналізу у складі продуктів синтезу зразка  $\text{ZrO}_2 - 15 \text{ мас.}\% \text{ Y}_2\text{O}_3$ , окрім основних елементів (Zr, Y, O), присутні елементи C, N, F, джерелом яких ймовірно є залишки добавки, що містили прекурсори, або середовища синтезу. Так, значна кількість фтору відображає використання фторвмісних прекурсорів при синтезі порошку, у той час як присутність азоту та вуглецю може свідчити про вплив середовища, зокрема повітря.

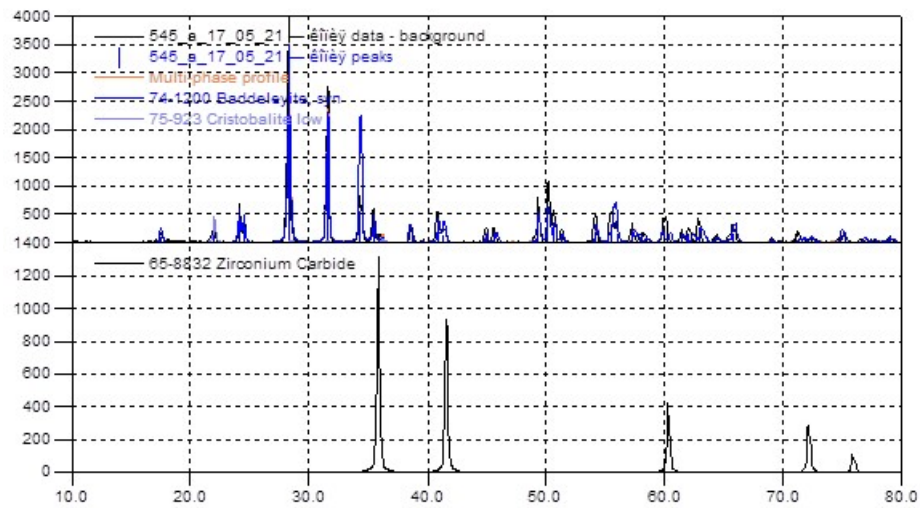
Мікроскопічні дослідження проведені також для зразка складу  $\text{ZrO}_2 - 15 \text{ мас.}\% \text{ CeO}_2$  (рис. 3.18). Синтезований нанопорошок  $\text{ZrO}_2$  одержаний із значною добавкою  $\text{CeO}_2$  (15 мас. %) має волокнисту структуру. Зерна більш тонкі та витягнуті, схожі на тонкі голочки, що щільно переплетені, утворюючи агломерати. Розміри окремих частинок коливаються від кількох мікрометрів до субмікронних структур.

Рисунок 3.18 – Мікроструктура зразка складу  $\text{ZrO}_2 - 15 \text{ мас.}\% \text{ CeO}_2$  ( $\times 2500$ )

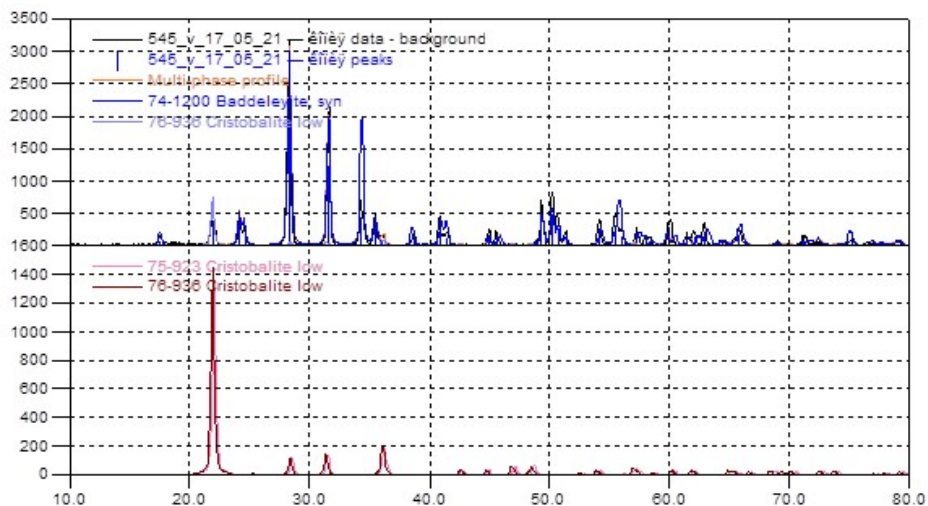
Можна припустити, що рівномірний розподіл  $\text{CeO}_2$  у  $\text{ZrO}_2$  забезпечить консолідованому матеріалу підвищену міцність, а також сприятиме підвищенню кисневої провідності та каталітичної активності.

3.2.1 Трикомпонентні порошкові суміші:  $\text{ZrO}_2$ – 5% $\text{CeO}_2$ – 10% $\text{SiC}$  та  $\text{ZrO}_2$ – 5% $\text{CeO}_2$ – 30% $\text{SiC}$

Дифрактограми відпалених трикомпонентних порошкових сумішей  $\text{ZrO}_2$ – 5% $\text{CeO}_2$ – 10% $\text{SiC}$  і  $\text{ZrO}_2$ – 5% $\text{CeO}_2$ – 30% $\text{SiC}$  при температурі 800°C представлено на рис. 3.19.



a)



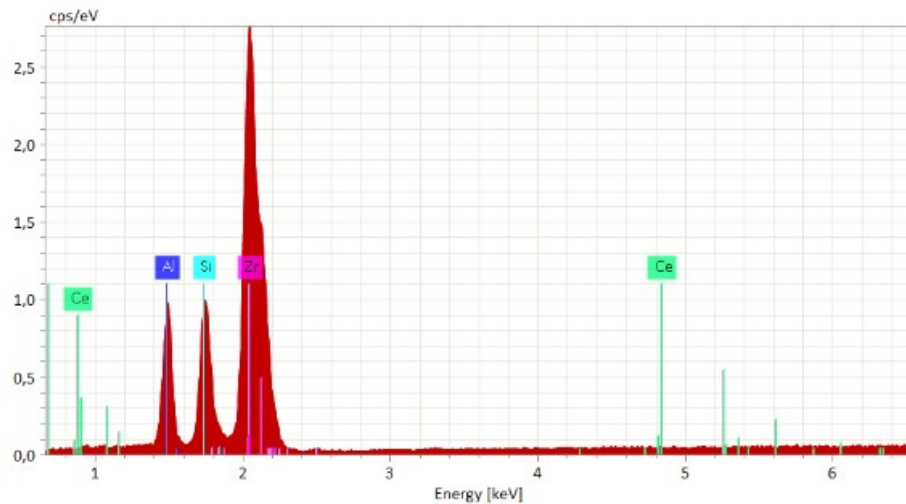
б)

a)  $\text{ZrO}_2$ – 5% $\text{CeO}_2$ – 10% $\text{SiC}$ ; б)  $\text{ZrO}_2$ – 5% $\text{CeO}_2$ – 30% $\text{SiC}$

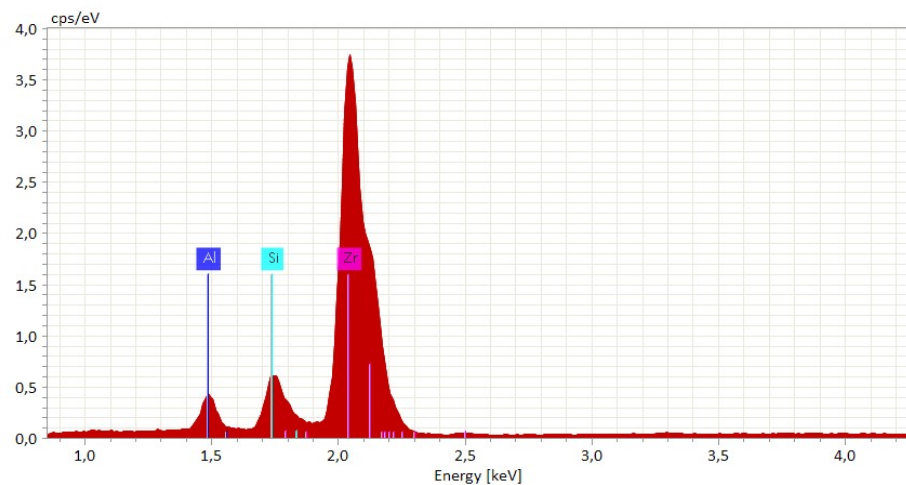
Рисунок 3.19. – Дифрактограми порошкових сумішей, модифікованих карбідом кремнію

РФА-спектри сумішей відображають рефлекси, відповідні до структури бадделеїту  $\text{ZrO}_2$  і кристобаліту  $\text{SiO}_2$ . Наявність широких і низьких піків на дифракційній картині складів  $\text{ZrO}_2$ – 5% $\text{CeO}_2$ – 10% $\text{SiC}$  і  $\text{ZrO}_2$ – 5% $\text{CeO}_2$ – 30% $\text{SiC}$  характеризує порошкові суміші як паракристалічні, тобто як системи з втратою далекого порядку у взаємному розташуванні атомів. Це виникає через концентрацію мікрдеформацій, що накопичуються, а саме мікрдеформацій II роду. Їхнє виникнення може бути пов'язане з появою розтягувальних і стискальних напружень як результат неоднорідного нагрівання зразків, відомого як «ефект– кіркового спікання».

EDS спектри складів  $\text{ZrO}_2$ –5% $\text{CeO}_2$ –30% $\text{SiC}$  і  $\text{ZrO}_2$ –5% $\text{CeO}_2$ –10% $\text{SiC}$  представлені на рис. 3.20 та в табл. 3.4.



а)





б)

а)  $\text{ZrO}_2$ – 5% $\text{CeO}_2$ – 30% $\text{SiC}$ ; б)  $\text{ZrO}_2$ – 5% $\text{CeO}_2$ – 10% $\text{SiC}$

Рисунок 3.20. – EDS-спектри порошків, модифікованих карбідом кремнію

Згідно результатів EDS аналізу, у нанопорошках спостерігаються значні піки для елементів цирконію, кисню, силіцію та карбону. Результати EDS показали, що основними елементами у обох зразках є цирконій і кисень.

Таблиця 3.4 – EDS–спектри складів  $\text{ZrO}_2\text{--}5\text{мас.}\%\text{CeO}_2\text{--}30\text{мас.}\%\text{SiC}$  та  $\text{ZrO}_2\text{--}5\text{мас.}\%\text{CeO}_2\text{--}10\text{мас.}\%\text{SiC}$

Ск ла д	Елемент	Атомний номер, Z	Нетто	Вміст, мас.%	Мас. норм. %	Вміст, ат. %	Абс. похибка	Відн. похибка
$\text{ZrO}_2\text{--}5\text{мас.}\%\text{CeO}_2\text{--}30\text{мас.}\%\text{SiC}$	C	6	542	3,00	3,20	11,83	0,84	28,02
	O	8	4136	13,32	14,17	39,37	2,19	16,41
	Al	13	12574	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	Si	14	13198	7,33	7,81	12,35	0,36	4,96
	Zr	40	14686	70,30	74,82	36,45	1,95	2,77
			 :93,96		100,00	100,00		
$\text{ZrO}_2\text{--}5\text{мас.}\%\text{CeO}_2\text{--}10\text{мас.}\%\text{SiC}$	C	6	670	4,27	5,10	16,01	1,11	26,04
	O	8	4968	17,82	21,27	50,15	2,82	15,82
	Al	13	4862	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	Si	14	7242	3,06	3,65	4,91	0,17	5,58
	Zr	40	9967	58,64	69,98	28,94	1,67	2,85
			 :83,79		100,00	100,00		

Також додатково проведений XPS аналіз трикомпонентних порошкових сумішей, що відрізняються вмістом SiC, результати якого ілюструють рис. 3.20 і 3.21.

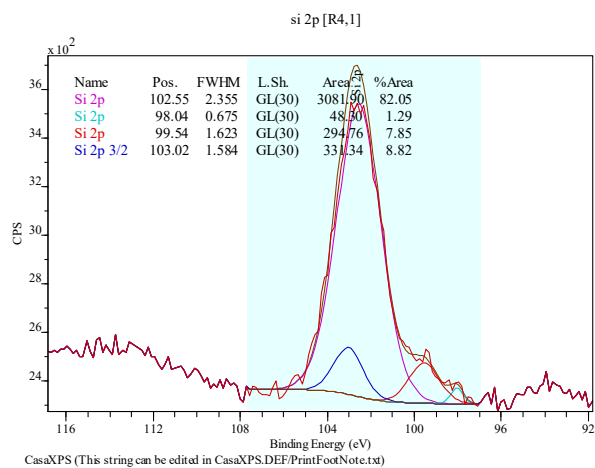
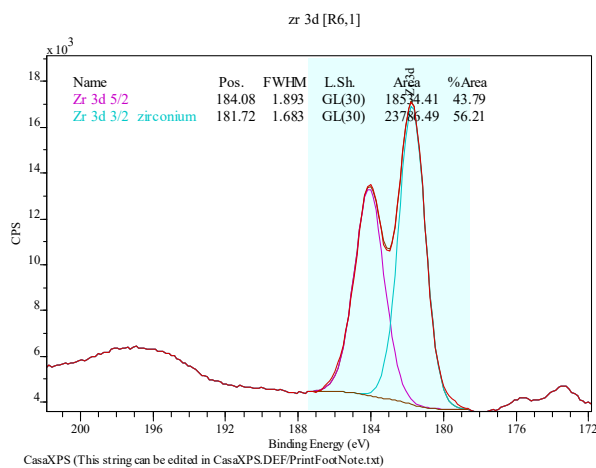
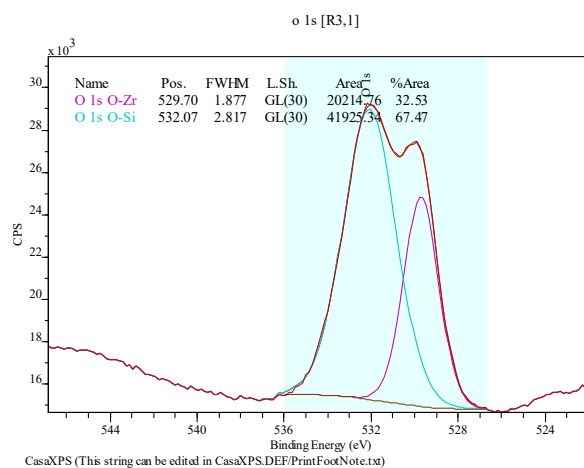
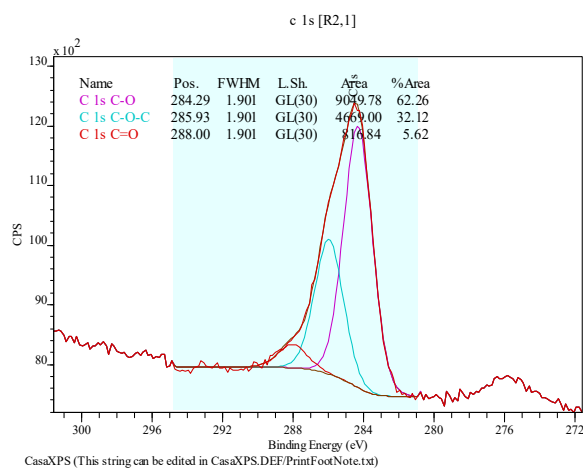
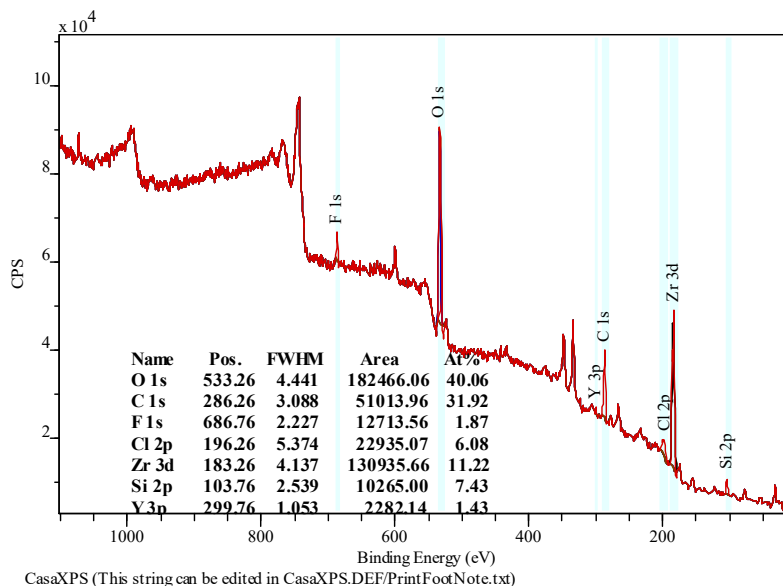


Рисунок 3.21 – XPS-спектрограми трикомпонентної порошкової суміші складу  $\text{ZrO}_2$ –5мас.% $\text{CeO}_2$ –30мас.% $\text{SiC}$



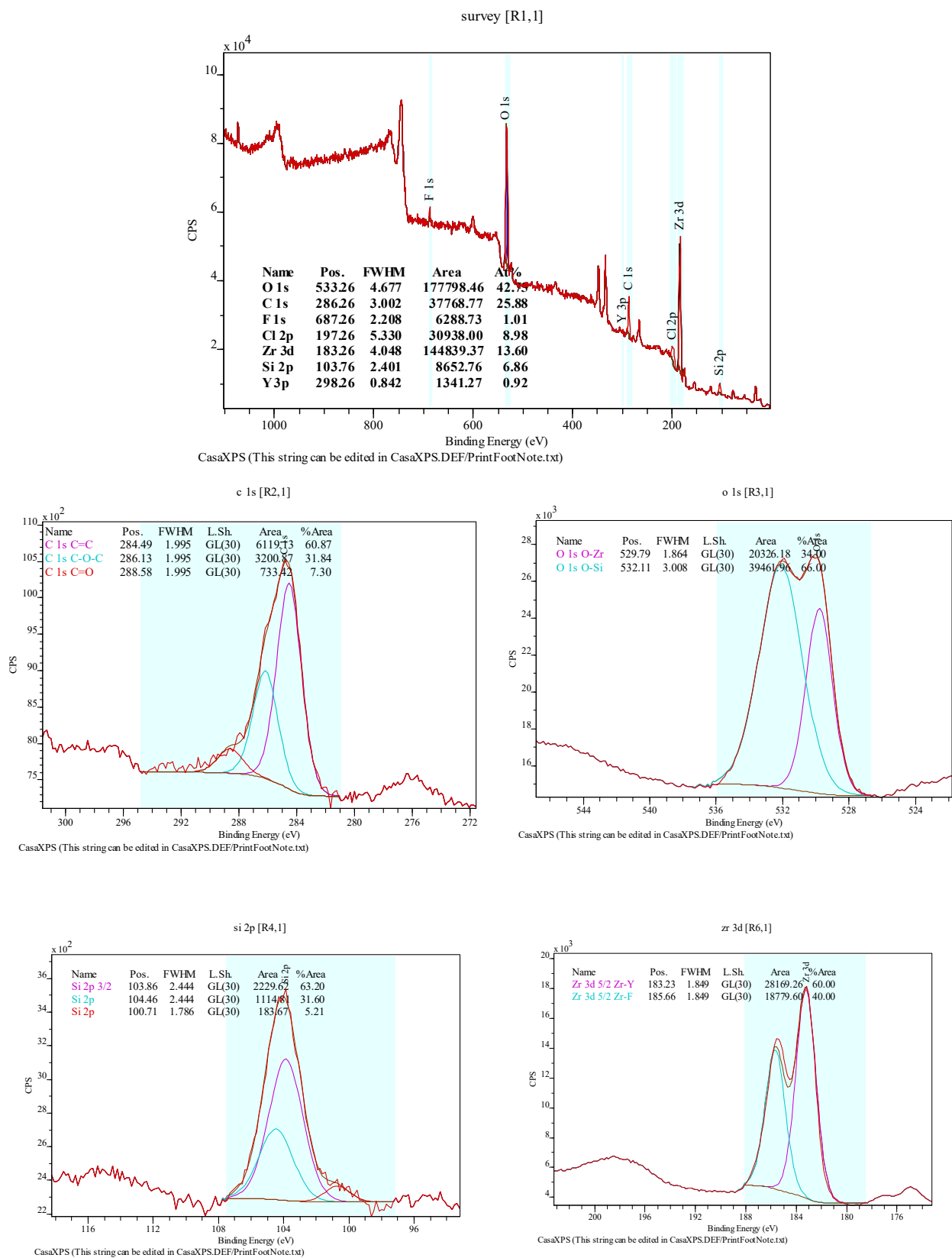


Рисунок 3.22 – XPS-спектрограми трикомпонентної порошкової суміші  
складу  $\text{ZrO}_2$ –5% $\text{CeO}_2$ –10% $\text{SiC}$

Згідно з результатами XPS аналізу, у спектрі трикомпонентних сумішей виявлено піки  $Zr3d$ ,  $O1s$ ,  $Si2p$ ,  $Y3p$ ,  $Cl1s$ ,  $Y2p$  а також  $F1s$  та  $Cl\ 2p$ . Значення енергії зв'язку (181,72 и 184,08 eВ), визначені в спектрі  $Zr3d$  для зразка, що містить добавку карбіду кремнію меншого відсоткового співвідношення, зумовлені, відповідно, емісією  $Zr3d_{5/2}$  та  $Zr3d_{3/2}$  частинок  $Zr^{4+}$ [94]. Значення енергії зв'язку (183,23 та 185,66 eВ) визначені в спектрі  $Zr3d$  для зразка з великою кількістю карбіду кремнію в складі, описуються наявністю  $Zr-Y$  та  $Zr-F$ . Енергії зв'язку, визначені для  $Zr3d$  (181,72 і 184,08 eВ для  $Zr3d_{5/2}$  та  $Zr3d_{3/2}$  складу  $ZrO_2-5\%CeO_2-10\%SiC$  і 183,23 та 185,66 eВ для  $Zr3d_{5/2}$  складу  $ZrO_2-5\%CeO_2-30\%SiC$ ) перебувають у досить вузьких діапазонах, характерних для поверхонь, експонованих на решітці  $ZrO_2$  з мінорними кисневмісними поверхневими групами (ОН/СО ) [95–96]. Подібні результати можуть свідчити про те, що синтезовані нанопорошки  $ZrO_2$  шляхом осадження фторидних солей мають досить чисту з хімічної точки зору поверхню [97].

У табл. 3.5 представлено характеристики мікроструктури нанопорошків  $ZrO_2$ , стабілізованих  $Y_2O_3$

Таблиця 3.5 – характеристики пористої структури синтезованих порошків складів  $ZrO_2-3\%Y_2O_3$  та  $ZrO_2-15\%Y_2O_3$

Склад зразка	Температура відпалу, °C	Питома поверхня $S, m^2/g$	Середній розмір частинок $D, nm$	Середній радіус пор, nm	Об'єм пор, $cm^3/g$
$ZrO_2-3\%Y_2O_3$	0	108	10	11	0,32
	800	77	13	14	0,26
	1000	54	16	18	0,18
$ZrO_2-15\%Y_2O_3$	0	106	12	10	0,28
	800	68	14	15	0,15
	1000	56	18	19	0,12

Дані табл. 3.5 свідчать, що підвищення температури прожарювання призводить до зменшення об'єму пор і питомої поверхні, що спричиняє збільшення розміру частинок. Зменшення значень питомої поверхні може бути пов'язане зі стисненням первинних аморфних частинок під час

часткової кристалізації зразків, яке виникає під час нагрівання. Цей ефект супроводжує часткову кристалізацію зразків, що відображається зменшенням величини питомої поверхні. Збільшення розміру частинок може свідчити про подальшу агломерацію частинок при підвищенні температури прожарювання. Можливо припустити, що мезопори знаходяться в міжчастинкових порожнинах, розмір яких змінюється залежно від розміру частинок та їхнього пакування [98].

### 3.2.2 Визначення $\xi$ -потенціалу трикомпонентних порошкових сумішей $\text{ZrO}_2$ – 5% $\text{CeO}_2$ – 10%SiC та $\text{ZrO}_2$ – 5% $\text{CeO}_2$ – 30%SiC

Визначення  $\xi$  – потенціалу дає змогу оцінити величину поверхневого заряду нанокристалів і виступає індикатором стабільності дисперсій. Суспензії готували шляхом розчинення відповідної маси нанопорошкових сумішей у дистильованій воді для отримання концентрацій 5 мМ, 10 мМ і 20 мМ. Результати показано на рисунку 3.23.

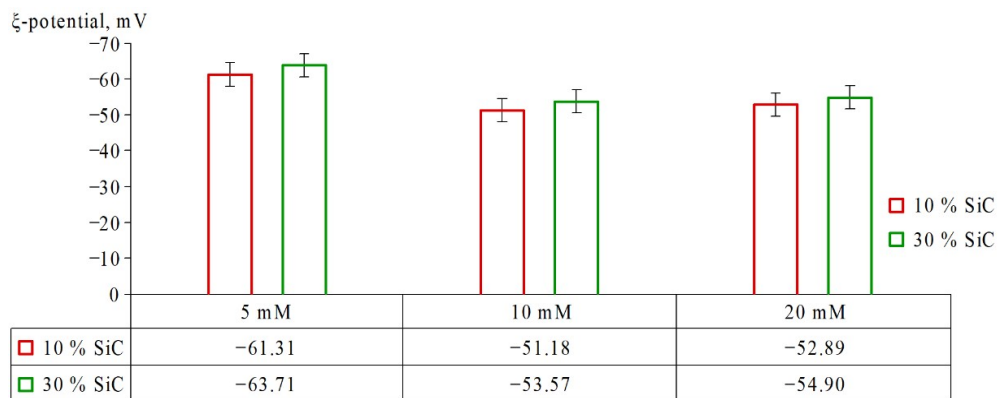


Рисунок 3.23 Залежність  $\xi$ -потенціалу розчинів нанопорошкових сумішей від їх складу

Результати показують, що значення  $\xi$ - потенціалу суміші наночастинок  $\text{ZrO}_2$  – 5% $\text{CeO}_2$  – 30%SiC незначно перевершує величину для  $\text{ZrO}_2$  – 5% $\text{CeO}_2$ – 10%SiC. Можливо припустити, що збільшення концентрації нанопорошку SiC у досліджуваній системі допомагає уникнути агрегації частинок і викликає фізичну стабільність наносуспензій за рахунок електростатичного відштовхування окремих частинок [99].

### 3.3 Висновки до розділу 3

Синтез нанопорошків  $\text{ZrO}_2$  з фторидних розчинів методом осадження з подальшим термічним відпалом забезпечує високий ступінь стабілізації нанорозмірних часток і дає змогу отримати повністю або частково стабілізований  $\text{ZrO}_2$ . Стабілізація вихідного порошку  $\text{ZrO}_2$  оксидами церію та ітрію призводить до формування частинок різної морфології та складу. Середній розмір агломератів становить до 5 мкм, і в деяких випадках зустрічаються окремі агломерати розміром до 7 мкм. Розмір первинних частинок становить 10–18 нм. Найбільш дрібнодисперсні та монодисперсні частинки формуються з розбавлених розчинів із концентрацією цирконію 0,02–0,04 моль/л та масовим співвідношенням  $m\text{Zr} : m\text{PVC}$  1:0.1. Встановлено, що температура синтезу, концентрація компонентів та час витримки під час відпалу впливають на морфологію синтезованих наночастинок. Зменшення концентрації сприяє формуванню нанопорошку сферичної форми. Відпал вихідних нанопорошків за температури 800 °C призводить до формування наночастинок діоксиду цирконію зі структурою бадделеїту, а збільшення температури прожарювання впливає на кількісний вміст хімічних елементів у нанопорошках. Термічна обробка порошкових систем за 800 °C і 1000 °C призводить до формування більш рівноважної структури сумішей.

Розмір синтезованих нанопорошків  $\text{ZrO}_2$  задовольняє вимоги Міжнародної організації зі стандартизації ISO 13356:2015, який регламентує вимоги та відповідні методи випробувань для біосумісного та біостабільного керамічного костезамісного матеріалу на основі ітрій-стабілізованого тетрагонального цирконію (Y–TZP) для використання в якості матеріалу для остео імплантатів. Виміряні значення середнього розміру зерна синтезованих порошків узгоджуються з рекомендаціями ISO 13356:2015, згідно з якими розмір зерна не перевищує 0,6 мкм. Можна припустити, що частково стабілізований нанопорошок  $\text{ZrO}_2$ , синтезований шляхом осадження фторидних солей, може бути використаний як матеріал для виготовлення керамічних і композиційних матеріалів різного функціонального призначення, в т.ч. біоінженерного.

## РОЗДІЛ 4

### ОДЕРЖАННЯ КОМПОЗИЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ СИНТЕЗОВАНОГО НАНОПОРОШКУ $ZrO_2$

#### 4.1 Електроконсолідація композиційної кераміки на основі часткового стабілізованого діоксиду цирконію

Відомо, що фактором, який визначає основні характеристики керамічного матеріалу, є його мікроструктура, яка, своєю чергою, залежить від властивостей початкових нанокристалічних порошків і способу їх синтезу [100]. Тому під час розроблення композиційних матеріалів було використано комплексний підхід до всього процесу виробництва матеріалу: від одержання вихідного нанокристалічного порошку поліфазного складу до формування заготовки та термічної обробки виробу. Подібний підхід відкриває перспективи досягнення високого рівня фізико-механічних характеристик матеріалів унаслідок формування їхньої високощільної та однорідної мікроструктури за знижених температур спікання. Виготовлення зразків кераміки з порошкової шихти проводили на оригінальній установці гарячого пресування з пропусканням змінного струму крізь прес-форму і зразок. Відомо, що високі швидкості нагріву, особливо в поєднанні з короткою витримкою, можуть спричинити виникнення температурних градієнтів з подальшою неоднорідністю спікання, що призводить до неоднорідних мікроструктурних і механічних властивостей спечених зразків. Перевагою модифікованої технології спікання є поєднання зниженої температури та скорочена тривалість спікання, що запобігає зростанню зерен, забезпечуючи хороші механічні властивості за значної економії енергії.

В табл. 4.1 надано характеристики спікання зразків, отриманих методом електроконсолідації з порошкових сумішей різного складу. Як видно з поданих даних, ущільнення структури систем, що спікаються, може бути досягнуто за досить низьких температур і за короткий час спікання (до кількох хвилин). Перевагою такого методу формування композиційних матеріалів є можливість отримання композитів високої щільності за тиску 45 МПа.

Таблиця 4.1 – Характеристики спікання зразків, одержаних з сумішей різного складу методом гарячого пресування

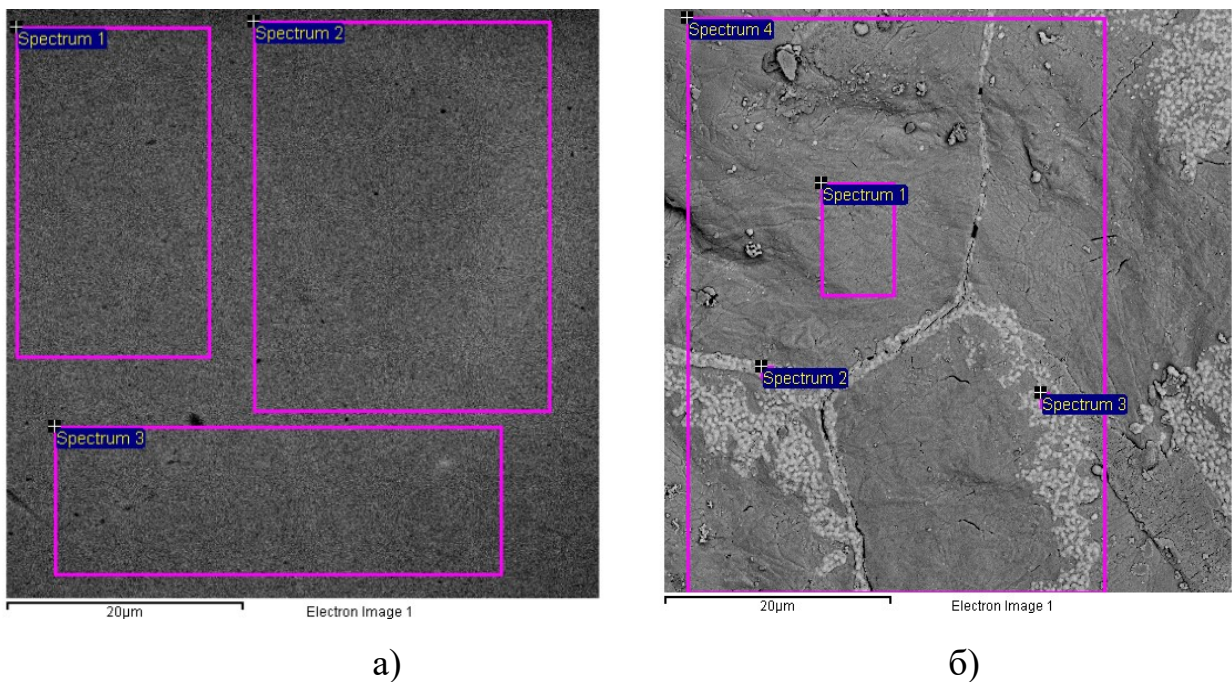
Склад технологічної суміші	Температура спікання T, °C	Тиск, МПа	Час витримки, t, хв.	Температура початку усадки T, °C	Температура кінця усадки T, °C	Відносна густина, $\rho/\rho_{\text{теор.}}$
ZrO <sub>2</sub> -10мол.%Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1500	45	3	550	1000	0.983
ZrO <sub>2</sub> -10мол.%Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1500	45	5	700	1200	0.990
ZrO <sub>2</sub> -10мол.%Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1600	45	3	400	1200	0.980
ZrO <sub>2</sub> - 5мол.% CeO <sub>2</sub>	1400	45	3	890	1250	0.970
ZrO <sub>2</sub> - 5мол.% CeO <sub>2</sub>	1300	45	3	750	1180	0.940
ZrO <sub>2</sub> - 5мол.% CeO <sub>2</sub> -10мол.% SiC	1300	45	10	900	1250	0.973
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - 20мол.% SiO <sub>2</sub> -10мол.%ZrO <sub>2</sub>	1400	45	5	900	1100	0.990
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - 20мол.% SiO <sub>2</sub> -10мол.%ZrO <sub>2</sub>	1600	45	3	900	1230	0.979
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -10мол.%ZrO <sub>2</sub> - 30мол.% SiC	1600	45	3	1050	1250	0.994

Слід зазначити, що рівень зовнішнього прикладеного напруження для традиційного методу гарячого пресування SPS становить близько 102 МПа і, як правило, зазвичай варіюється в діапазоні 100–500 МПа [101]. Опираючись на дані, представлені в таблиці щодо спікання сумішей, видно, що для складу ZrO<sub>2</sub>-10мол.%Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> найщільніший зразок було досягнуто при режимі спікання T=1500 °C, час витримки t =5 хв, усадка відбувалась в інтервалі температур спікання T = 700-1200 °C; для зразка, що спікався при температурі 1500 °C впродовж 3 хв, спостерігається більш широкий температурний інтервал усадки  $\Delta T = 400\text{--}1200$  °C. Максимальна відносна густина досягнута для складу Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-10мол.%ZrO<sub>2</sub> - 30мол.% SiC за температури спікання T=1600 °C. Введення добавок CeO<sub>2</sub> та SiC знижує температуру початку усадки до 750–900 °C, що є корисним для раціоналізації технологічного процесу виготовлення керамічних матеріалів. Результати проведених експериментів свідчать про те, що ефективний час витримки за постійного тиску 45 МПа для досягнення високої густини керамічних і композиційних матеріалів становить 3–5 хв.

#### 4.1.1 Структурні характеристики керамічних композитів на основі частково стабілізованого порошку $\text{ZrO}_2$

Відомості щодо фазового складу та мікроструктури керамічних і композиційних матеріалів відіграють ключову роль при проєктуванні матеріалів із заданими властивостями, оскільки саме ці фактори визначають термічні та механічні характеристики виробів.

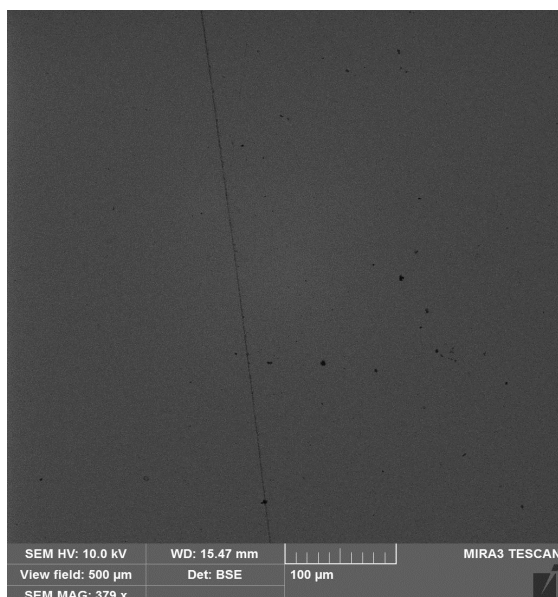
Для одержання таких даних здійснено EDX-аналіз зразків композитів складу  $\text{ZrO}_2$ –10 мол.% $\text{Y}_2\text{O}_3$ , спікання яких відбувалось за однакової температури та різної тривалості витримки. Ділянки зразків, піддані EDX, показані на рис. 4.1. Результати визначення вмісту цирконію, кисню та ітрію в керамічному матеріалі представлені в табл. 4.2.



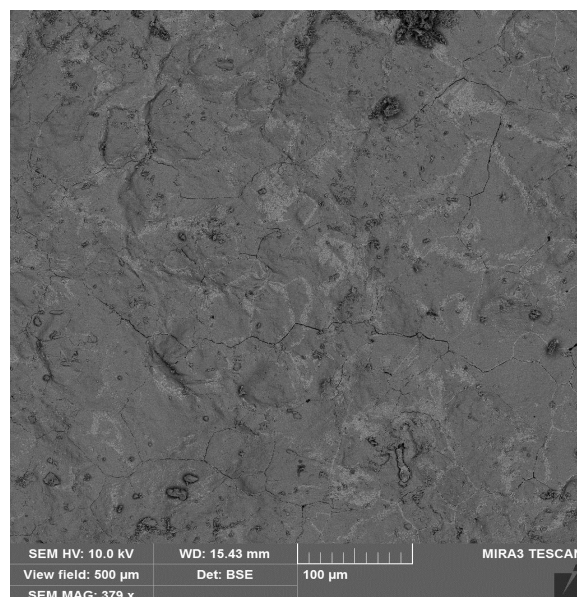
а) температура спікання  $T=1500^\circ\text{C}$ , час витримки  $t = 3$  хв;

б) температура спікання  $T=1500^\circ\text{C}$ , час витримки  $t = 5$  хв

Рисунок 4.1 – Аналіз хімічного складу виділених ділянок кераміки складу  $\text{ZrO}_2$ –10мол.% $\text{Y}_2\text{O}_3$ , формування яких відбувалось за різних умов спікання



а)



б)

а) температура спікання  $T=1500^{\circ}\text{C}$ , час витримки  $t_{\text{cник}}=3$  хв;

б) температура спікання  $T=1500^{\circ}\text{C}$ , час витримки  $t_{\text{cник}}=5$  хв

Рисунок 4.2 – SEM зображення зразків кераміки складу  $\text{ZrO}_2\text{--}10$  мол.%  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , формування яких відбувалось за різних умов спікання

Таблиця 4.2 – EDX зразків кераміки складу  $\text{ZrO}_2\text{--}10$  мол.%  $\text{Y}_2\text{O}_3$  формування яких відбувалось в різних умовах спікання

Вміст елементів за даними аналізу							
мас. %				ат. %			
Умови спікання зразків: температура T=1500°C, тривалість витримки $t_{\text{cник}}$ = 3 хв							
<i>Spectrum</i>	<i>O</i>	<i>Y</i>	<i>Zr</i>	<i>Spectrum</i>	<i>O</i>	<i>Y</i>	<i>Zr</i>
Spectrum 1	32.48	3.39	64.13	Spectrum 1	73.25	1.38	25.37
Spectrum 2	32.72	2.99	64.29	Spectrum 2	73.47	1.21	25.32
Spectrum 3	31.93	3.27	64.80	Spectrum 3	72.76	1.34	25.90
Умови спікання зразків: температура T=1500 °C, тривалість витримки $t_{\text{cник}}$ = 5 хв							
<i>Spectrum</i>	<i>O</i>	<i>Y</i>	<i>Zr</i>	<i>Spectrum</i>	<i>O</i>	<i>Y</i>	<i>Zr</i>
Spectrum 1	25.04	0.80	74.16	Spectrum 1	65.69	0.19	34.12
Spectrum 2	21.88	13.18	64.94	Spectrum 2	68.00	7.37	24.63
Spectrum 3	25.32	6.53	68.15	Spectrum 3	70.15	2.41	27.44
Spectrum 4	25.50	5.15	69.35	Spectrum 4	66.90	1.18	31.92



Аналіз одержаних даних показав, що в обох зразках досліджені області містять переважно Zr. Також для другого зразка (спектр 2) спостерігається досить високий вміст ітрію.

Спираючись на аналіз мікрофотографій зразка  $\text{ZrO}_2$ –10 мол.%  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , одержаного за максимальної температури  $T=1500^\circ\text{C}$  впродовж 3 хв. (4.1a), можна відмітити відсутність пор, що свідчить про досягнення максимальної щільності матеріалу із порівняно однорідною мікроструктурою, що пояснює досить високі показники відносної густини (див. табл. 4.1). В свою чергу, на мікрофотознімках зразка, одержаного за тієї ж температури при більш тривалій витримці (5 хв), можна помітити сліди ковзання дислокацій, які характерні в'язкому механізму руйнування [102]. Безпосередньо для зерен  $\text{ZrO}_2$ , спостерігається послідовно транскристалітна картина тріщин.

У разі в'язкого руйнування (як для в'язкого зернограничного, так і для в'язкого транскристалітного типу), розповсюдження магістральної тріщини відбувається шляхом послідовного розриву перемичок між пустотами. При цьому пластична деформація і тріщина локалізовані в прикордонних ділянках. Як відомо, локалізація деформації в прикордонних ділянках зазвичай зумовлена наявністю м'якого зерномежового прошарку [103].

У керамічному матеріалі внаслідок особливостей технології одержання завжди існують внутрішні та зовнішні дефекти у вигляді пор, включень, мікротріщин. Саме пори є одним із чинників, що суттєво впливають на процес руйнування кераміки. Як правило, пори локалізуються на кордонах зерен, особливо на ділянках стикування кількох зерен. Навіть у матеріалах з високою щільністю (понад 99 %) спостерігаються залишкові мікропори, розташовані на границях зерен. Вплив пор неоднозначний і залежить від їхньої кількості, форми, розмірів і просторової орієнтації [104-106].

Як відомо, кераміка на основі  $\text{ZrO}_2$  характеризується високою тріщиностійкістю  $K_{Ic}=15 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$ , що пов'язано з мартенситним, механічно активованим фазовим перетворенням метастабільної тетрагональної фази на стабільну моноклінну. Це значення досягається за рахунок формування

двофазної структури з максимальним вмістом метастабільної тетрагональної фази, яка зазнає переходу у моноклінну модифікацію в полі напружень фронтальної зони тріщини [107]. При цьому підвищення тріщиностійкості в результаті фазового переходу зумовлено одночасною дією двох механізмів. По-перше, мартенситне перетворення тетрагональної модифікації  $\text{ZrO}_2$  на моноклінну відбувається зі збільшенням об'єму, що зменшує деформацію розтягування при вершині тріщини і тим самим підвищує навантаження, необхідне для її поширення. По-друге, взаємодія між дисперсними частинками в структурі кераміки та полем напружень у фронтальній зоні тріщини супроводжується мікророзтріскуванням, а, відповідно, розгалуженням і зміною орієнтації тріщини [108].

Однак, з огляду на досить високе значення густини, можна припустити, що дефект у зразку, одержаному за тривалості спікання 3 хв, є, скоріше за все, не порою чи іншою вадою, а ділянкою матеріалу з низькою міцністю між сусідніми ансамблями зерен. Поширення тріщини призводить до утворення навколо неї розтягувального поля напруги, яке ініціює фазове перетворення. Подібне фазове перетворення відбувається лише локально всередині певного об'єму навколо тріщини, де напруга перевищує деяку мінімальну величину, необхідну для відповідного ступеня стабілізації зерна. Тому збільшення міцності міжзеренної речовини призводить до збільшення міцності кераміки з кількох причин. По-перше, це пов'язано зі збільшенням міцності границі зерен. По-друге, підвищення міцності міжзеренної речовини призводить до збільшення напруженості пружного поля тріщин, і, як наслідок, фазове перетворення відбувається в більшому об'ємі кераміки, що оточує тріщину [109].

Результати досліджень фазового складу зразка кераміки складу  $\text{ZrO}_2$ –10 мол.%  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , одержаного за температури  $1500^\circ\text{C}$  із витримкою 3 хв, представлені на рис. 4.3 і в табл. 4.3. Як видно з поданих даних, для дифрактограми дослідного матеріалу характерна наявність піків тетрагональної ( $t\text{-ZrO}_2$ ) та моноклінної ( $m\text{-ZrO}_2$ ) модифікації діоксиду цирконію. При цьому основною фазою ( $\sim 91,6\%$ ) є тетрагональна модифікація

$t\text{-ZrO}_2$ , яка ідентифікована за рефлексами, зафіксованими при кутах  $2\theta$ :  $30,23^\circ$  (1 0 1),  $35,28^\circ$  (1 1 0),  $50,24^\circ$  (1 1 2) та  $59,99^\circ$  (1 0 3).

Натомість моноклінна модифікація  $m\text{-ZrO}_2$ , яка ідентифікована за рефлексами при кутах  $2\theta$ :  $50,16^\circ$  (1 1 2),  $60,17^\circ$  (2 1 1) і  $64,11^\circ$  (0 2 3), виявлена у значно меншій кількості ( $\sim 8,4\%$ ). Спостережувані розширення піків зліва від всіх дифракційних ліній за винятком кута  $2\theta = 30,23^\circ$  (1 0 1) свідчать про малі розміри кристалітів [110].

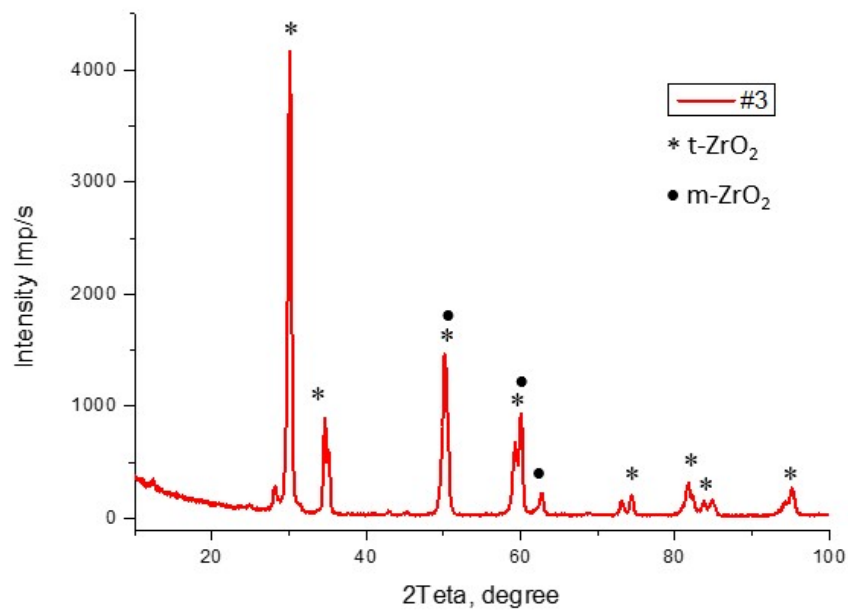


Рисунок 4.3 – Дифрактограма зразка  $\text{ZrO}_2\text{-}10\text{ мол.\% Y}_2\text{O}_3$ , консолідованого за температури  $T=1500^\circ\text{C}$ , час витримки  $t = 3\text{ хв}$

Таблиця 4.3 – Фазовий склад зразка кераміки складу  $\text{ZrO}_2\text{-}10\text{ мол.\% Y}_2\text{O}_3$ , консолідованого за температури  $T=1500^\circ\text{C}$  впродовж 3 хв

Назва фази	Формула	Просторова група	Вміст, мас. %	Параметри кристалічної решітки, Å	d, Å
Оксид цирконію	$t\text{-ZrO}_2$	P42/nmc (no. 137)	91,6	$a = 3,6023$ ; $c = 5,176$	2.219
Баделеїт	$m\text{-ZrO}_2$	P21/c (no. 14)	8,4	$a = 5,1463$ ; $b = 5,2135$ ; $c = 5,311$ ; $\beta = 99.2^\circ$	1.423

Виходячи з результатів РФА, можна припустити, що зразок має високу в'язкість руйнування завдяки тому, що фаза  $t\text{-ZrO}_2$  має тенденцію трансформуватися в моноклінну модифікацію, яка краще здатна поглинати енергію руйнування тріщин і, таким чином, пригнічувати їх поширення [111]. Також існує думка [112], що об'ємне розширення, яке супроводжує перехід із тетрагональної фази у моноклінну, здатне створювати в тріщині стискаючу напругу, що також перешкоджає її розповсюдженню.

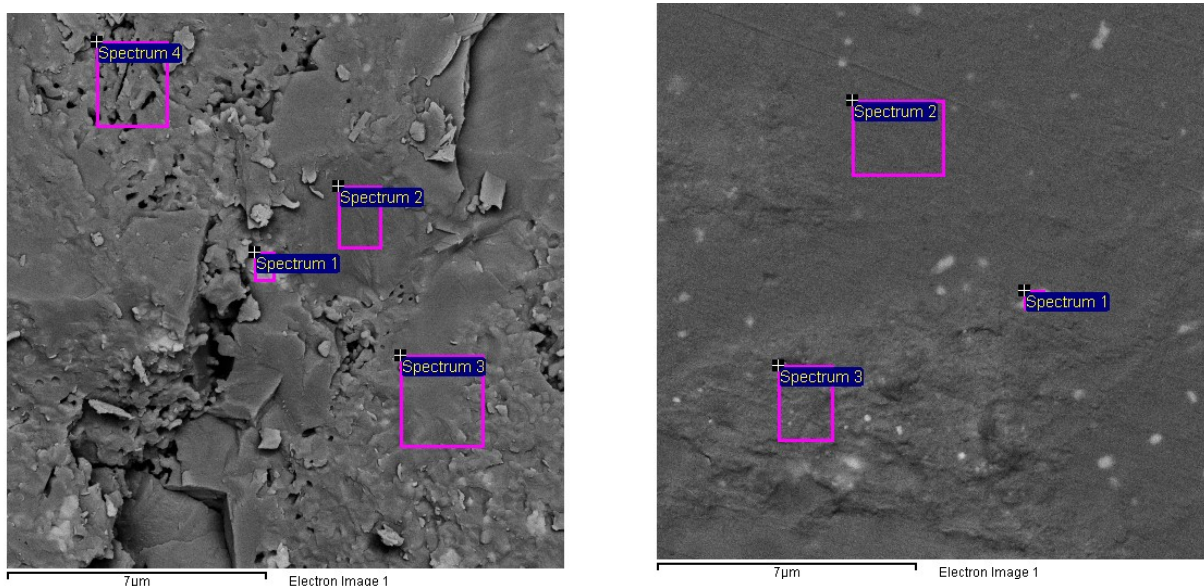
Отже великий вміст фази  $t\text{-ZrO}_2$ , що легко трансформується, сприятиме гальмуванню поширення тріщини при експлуатації кераміки.

#### 4.1.2 Консолідація трикомпонентної композиційної кераміки на основі $\text{Al}_2\text{O}_3$ з додаванням синтезованого порошку $\text{ZrO}_2$

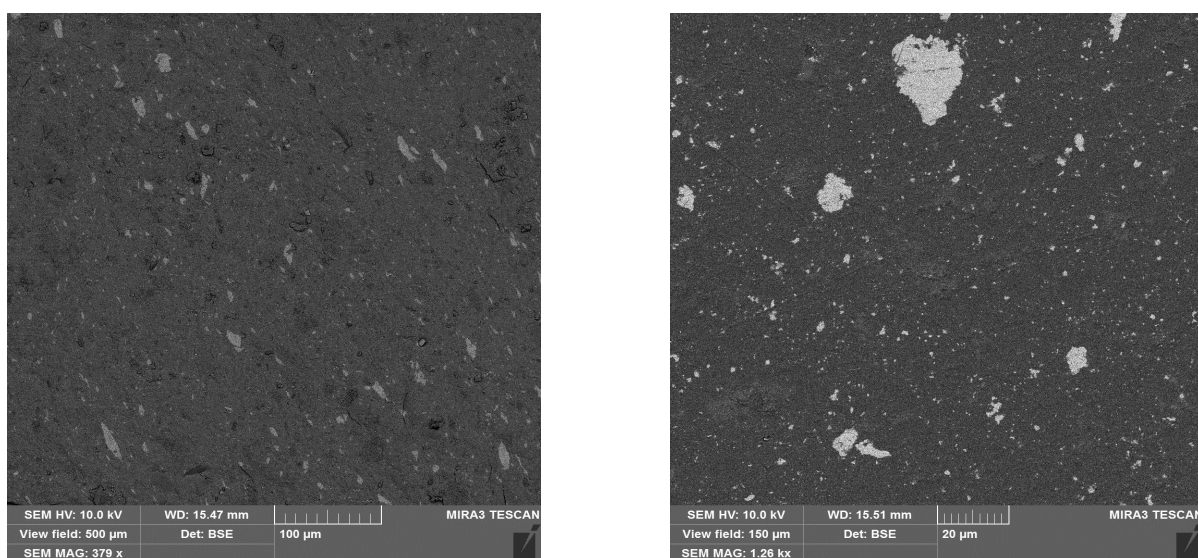
Відмінною особливістю спікання композиційних керамічних матеріалів методом гарячого пресування при прямому пропусканні постійного струму є локальний нагрів вихідного порошку, що дозволяє генерувати додаткову температуру, сприяє досягненню необхідної температури консолідації за короткий проміжок часу та гальмує ріст зерен [113-114]. При цьому густина продукту спікання наближається до теоретичної вже за температури  $1400\text{ }^\circ\text{C}$  і тривалості витримки 2 хв.

В роботі досліджували вплив режимів консолідації керамічних композитів для визначення можливості зниження температури спікання. На рис. 4.4. і в табл. 4.4 представлено результати EDX-аналізу композитів складу  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--}20\text{ мол.\% SiO}_2\text{--}10\text{ мол.\%ZrO}_2$ , одержаних за різних режимів спікання.

Як видно з мікрофотографій поверхні досліджених композитів, частинки цирконію виглядають як більш яскрава фаза, в той час як частинки оксиду алюмінію виглядають темнішими, що пояснюється вищим атомним номером цирконію у порівнянні з Al. Частинки  $\text{ZrO}_2$ , представлені у вигляді агломератів на кордонах зерен оксиду алюмінію, можуть викликати мікроструктурні дефекти. Вочевидь, в процесі спікання відбувається агломерація частинок  $\text{ZrO}_2$  за рахунок чого знижується їхня вільна поверхнева енергія.



*Ділянки зразків, обрані для EDX-аналізу*



*Мікрофотографії сколів зразків*

а)

б)

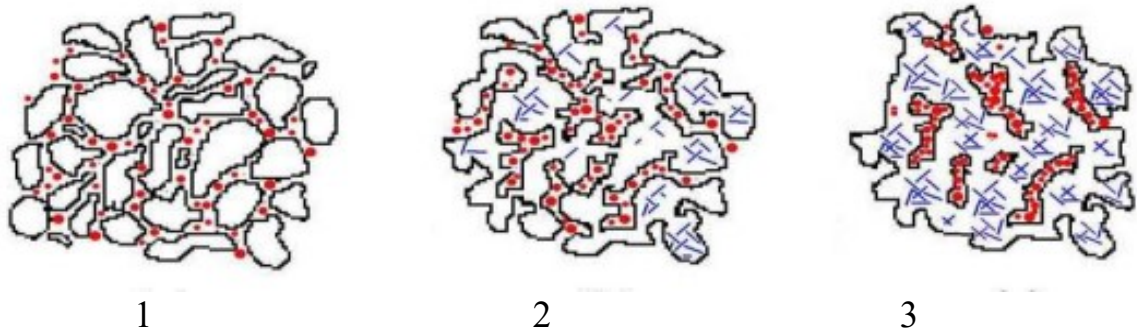
а)  $T=1400^{\circ}\text{C}$ ,  $t_{\text{cnik.}}=5$  хв.; б)  $T=1600^{\circ}\text{C}$ ,  $t_{\text{cnik.}}=3$  хв

Рисунок 4.4 – Результати EDX-аналізу зразків композитів складу  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 20 мол.%  $\text{SiO}_2$  – 10 мол.%  $\text{ZrO}_2$ , одержаних за різних умов консолідації

Відомо, що низька в'язкість залишкового скла і поверхнева кристалізація аморфних частинок посилюють агломерацію частинок діоксиду цирконію при формуванні слюдяної склокераміки методом спікання без тиску. Схематично таку поведінку ілюструє рис. 4.5 [115].

Таблиця 4.4 – Результати EDX-аналізу зразків складу  $\text{Al}_2\text{O}_3$ –20 мол.%  $\text{SiO}_2$ –10 мол.%  $\text{ZrO}_2$ , одержаних методом гарячого пресування за різних режимів консолідації

Weight %					Atomic %				
Умови спікання зразків: температура T=1400°C, тривалість витримки $t_{\text{cник}} = 5$ хв									
<i>Spectrum</i>	<i>O</i>	<i>Al</i>	<i>Si</i>	<i>Zr</i>	<i>Spectrum</i>	<i>O</i>	<i>Al</i>	<i>Si</i>	<i>Zr</i>
Spectrum 1	26.52	12.90	0.32	60.25	Spectrum 1	59.04	17.03	0.41	23.52
Spectrum 2	42.59	57.41	0.00	0.00	Spectrum 2	55.58	44.42	0.00	0.00
Spectrum 3	35.31	28.33	36.36	0.00	Spectrum 3	48.48	23.07	28.45	0.00
Spectrum 4	34.16	58.90	6.94	0.00	Spectrum 4	46.77	47.82	5.41	0.00
Умови спікання зразків: температура T=1600°C, тривалість витримки $t_{\text{cник}} = 3$ хв									
<i>Spectrum</i>	<i>O</i>	<i>Al</i>	<i>Si</i>	<i>Zr</i>	<i>Spectrum</i>	<i>O</i>	<i>Al</i>	<i>Si</i>	<i>Zr</i>
Spectrum 1	29.55	18.12	2.37	49.96	Spectrum 1	58.62	21.31	2.68	17.8
Spectrum 2	36.46	50.28	13.27	0.00	Spectrum 2	49.38	40.38	10.24	0.00
Spectrum 3	35.46	32.51	32.04	0.00	Spectrum 3	48.58	26.41	25.01	0.00



1 – сира компактна маса з частинок слюдяного скла і діоксиду цирконію,  
2 – менш шорстка структура, 3 – більш шорстка структура

Рисунок 4.5 – Схематична ілюстрація агломерації в процесі спікання [115]

Можна припустити, що для зразка композиту, одержаного за температури  $1400^\circ\text{C}$  впродовж 3 хв.,  $\text{ZrO}_2$ , імовірно, представлений частинками діоксиду цирконію тетрагональної модифікації, які інкорпоровані в  $\text{Al}_2\text{O}_3$  під час міграції меж зерен [116].



Результати РФА композиту складу  $\text{Al}_2\text{O}_3$ –20мол.% $\text{SiO}_2$ –10мол.%  $\text{ZrO}_2$ , одержаного за температури  $T=1400^\circ\text{C}$  впродовж 5 хв, представлені на рис. 4.6 і в табл. 4.5.

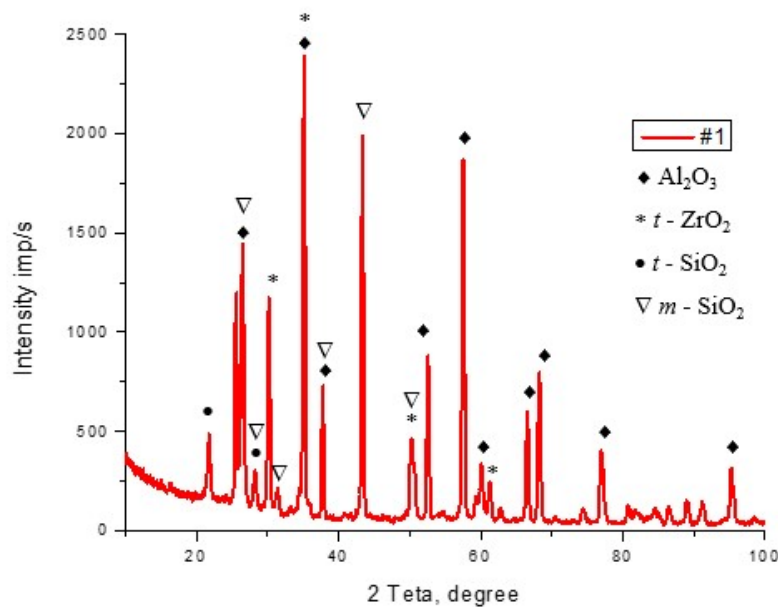


Рисунок 4.6 – Дифрактограма зразка  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 20мол.% $\text{SiO}_2$  – 10мол.% $\text{ZrO}_2$ , одержаного спіканням за температури  $T=1400^\circ\text{C}$  впродовж 5 хв

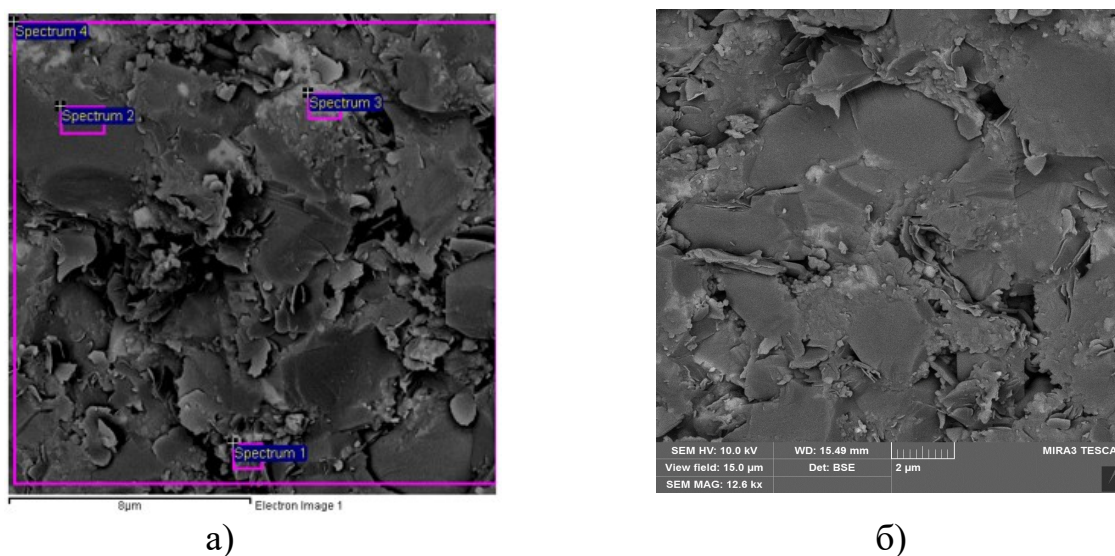
Відмінною особливістю композиційних матеріалів, що складаються з двох або більше фаз, є поєднання різних властивостей фазових складових кераміки, що забезпечують варіативність характеристик шляхом зміни їхнього співвідношення.

Таблиця 4.5 – РФА аналіз зразка  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 20мол.% $\text{SiO}_2$  – 10мол.% $\text{ZrO}_2$ , одержаного за температури  $T=1400^\circ\text{C}$ , час витримки  $t=5$  хв.

Назва фази	Формула	Просторова група	Вміст мас. %	Параметри кристалічної решітки, Å	d, Å
Корунд	$\text{Al}_2\text{O}_3$	R-3c (no. 167)	80,2	a = 4,7554 c = 12,991	1,8643
Діоксид цирконію	$\text{ZrO}_2$	P42/nmc (no. 137)	2,5	a = 3,598; c = 5,185	2,1943
Кристобаліт	$\text{SiO}_2$	P41212 (no. 92)	1,6	a = 4,997 c = 7,07	3,6210

Так, у випадку композиту складу  $\text{Al}_2\text{O}_3$ –15мол.%  $\text{SiO}_2$ –10 мол.%  $\text{ZrO}_2$ , матриця  $\text{Al}_2\text{O}_3$  забезпечує міцність і зносостійкість, а  $\text{SiO}_2$  виступає сполучною складовою та забезпечує міцність і цілісність кераміки. В свою чергу  $\text{ZrO}_2$ , який відіграє роль зміцнюючої складової, підвищує міцність кераміки при розтягненні та ударі [117-118].

Результати досліджень мікроструктури зразків композиту складу  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 15мол.% $\text{SiO}_2$ –10мол.% $\text{ZrO}_2$  представлені на рис. 4.7 і в табл. 4.6.



а) виділені для аналізу ділянки зразка; б) мікрофотознімки зламу зразка  
Рисунок 4.7 – Результати EDX-аналізу композиту складу  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 15мол.%  $\text{SiO}_2$  – 10мол.%  $\text{ZrO}_2$ , одержаного за температури  $T=1600^\circ\text{C}$  і тривалості витримки 3 хв

Таблиця 4.6 – Аналіз хімічного складу виділених ділянок композиту  $\text{Al}_2\text{O}_3$ –15 мол.%  $\text{SiO}_2$ –10 мол.%  $\text{ZrO}_2$ , отриманого за температури  $T=1600^\circ\text{C}$ , час витримки  $t=3$  хв

Weight%							Atomic%						
<i>Spectrum</i>	<i>C</i>	<i>N</i>	<i>O</i>	<i>Al</i>	<i>Si</i>	<i>Zr</i>	<i>Spectrum</i>	<i>C</i>	<i>N</i>	<i>O</i>	<i>Al</i>	<i>Si</i>	<i>Zr</i>
Spectrum 1	25.71	27.56	15.48	2.97	14.99	13.29	Spectrum 1	36.49	33.55	16.50	1.87	9.10	2.48
Spectrum 2	20.37	-	43.53	35.79	0.32	0.00	Spectrum 2	29.47	-	47.28	23.05	0.20	0.00
Spectrum 3	29.10	-	16.68	2.63	3.09	48.50	Spectrum 3	57.62	-	24.80	2.32	2.62	12.65
Spectrum 4	23.41	10.68	31.46	20.86	9.71	3.87	Spectrum 4	33.38	13.06	33.67	13.24	5.92	0.73



Зображення зламу (див. рис. 4.7б) демонструє його міжзеренний характер: помітні характерні ступінчасті лінії, що відповідають границям різних фазових складових кераміки. Такий характер зламу поєднує ознаки крихкого і в'язкого руйнування. Відомо, що розмір частинок і їхній розподіл у керамічному виробі впливають на характер зламу кераміки [119-120]. Так, розміри зерен для частинок  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  та  $\text{ZrO}_2$  зразка, одержаного за температури  $T=1600\text{ }^\circ\text{C}$  і тривалості витримки  $t_{\text{сник.}} = 3$  хв, становлять відповідно близько 5–10 мкм, 1–2 мкм і 0,5–1 мкм. Гладка поверхня зламу, яка характеризується утворенням характерних клиноподібних тріщин, відповідає крихкому механізму руйнування частинок глинозему. Далі, у міру поширення тріщин, вступає в дію в'язка деформація фазових складових  $\text{SiO}_2$  і  $\text{ZrO}_2$ , що призводить до утворення ступінчастої поверхні, характерної для пластичного зламу.

Аналогічні дослідження проведені для композиту складу  $\text{ZrO}_2$ –10 мас.%  $\text{Y}_2\text{O}_3$ –20 мас.%  $\text{SiC}$ , одержаного за температури  $1600\text{ }^\circ\text{C}$  і різної тривалості витримки (рис. 4.8, табл. 4.7). SEM-зображення композиту, одержаного за цієї температури із витримкою впродовж 3 хв (див. рис. 4.8а), свідчить, що розмір зерна становить близько 3 нм. Також спостерігається об'єднання зерен в агломерати розміром до 900 нм. Зразок, одержаний за цієї ж температури із тривалістю витримки 5 хв, характеризується досить однорідною структурою із середнім розміром зерна  $\sim 2$  мкм.

В структурі композиту можна також помітити наявність дрібних пор розміром до 1 мкм, які розташовані між зернами. Пори часто називають інгібіторами розтріскування: і вважається, що вони виконують функцію обмежувачів тріщин і в такий спосіб збільшують стійкість кераміки до термічного удару [121]. Однак основна роль пористості полягає в істотному зменшенні пружної енергії, яка запасається під час руйнування. Тріщини можуть відхилятися або блокуватися порами, оскільки пори можуть поглинати частину термічних ударних напружень [122].

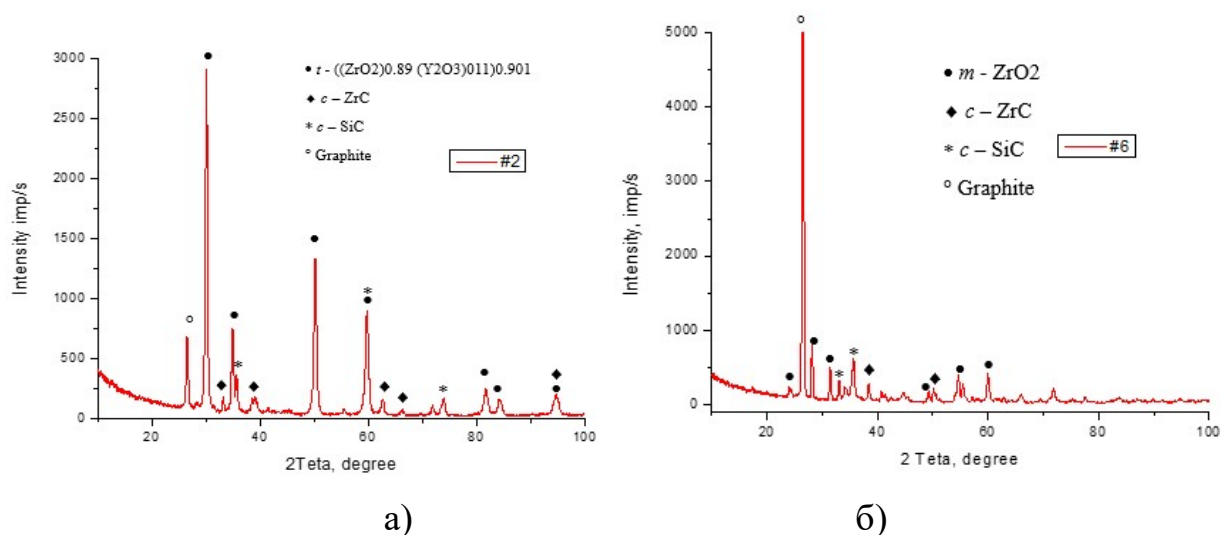


Таблиця 4.7 – Результати EDX-аналізу виділених ділянок композиту складу  $\text{ZrO}_2$  – 10 мас.%  $\text{Y}_2\text{O}_3$  – 20 мас.% SiC, отриманого за температури  $T=1600^\circ\text{C}$  та різної тривалості витримки

Weight %						Atomic %									
Умови спікання зразків: 1600 °C, $t_{\text{спік}} = 3$ хв															
<i>Spectrum</i>	<i>C</i>	<i>O</i>	<i>Si</i>	<i>Y</i>	<i>Zr</i>	<i>Spectrum</i>	<i>C</i>	<i>O</i>	<i>Si</i>	<i>Y</i>	<i>Zr</i>				
Spectrum 1	42.89	11.49	1.24	4.34	40.03	Spectrum 1	74.06	14.90	0.92	1.01	9.10				
Spectrum 2	59.09	7.12	21.66	0.00	12.12	Spectrum 2	78.48	7.10	12.30	0.00	2.12				
Spectrum 3	35.11	17.25	1.49	5.19	40.97	Spectrum 3	64.08	23.63	1.16	1.28	9.85				
Spectrum 4	49.63	14.10	22.66	1.28	12.32	Spectrum 4	69.22	14.76	13.52	0.24	2.26				
Spectrum 5	54.41	5.47	26.47	1.76	11.89	Spectrum 5	75.95	5.73	15.80	0.33	2.19				
Умови спікання зразків: 1600 °C, $t_{\text{спік}} = 5$ хв															
<i>Spectrum</i>	<i>C</i>	<i>O</i>	<i>Si</i>	<i>Fe</i>	<i>Ni</i>	<i>Y</i>	<i>Zr</i>	<i>Spectrum</i>	<i>C</i>	<i>O</i>	<i>Si</i>	<i>Fe</i>	<i>Ni</i>	<i>Y</i>	<i>Zr</i>
Spectrum 1	25.89	13.16	0.25	-	-	10.30	50.39	Spectrum 1	58.98	22.49	0.25	-	-	3.17	15.11
Spectrum 2	98.35	-	1.65	-	-	-	-	Spectrum 2	99.29	0.71	-	-	-	-	-
Spectrum 3	37.29	2.55	47.30	3.65	5.66	2.10	1.44	Spectrum 3	60.29	3.10	32.70	1.27	1.87	0.46	0.31
Spectrum 4	49.23	7.41	19.27	-	-	3.93	20.16	Spectrum 4	74.34	8.40	12.44	-	-	0.80	4.01
Spectrum 5	54.20	4.41	37.01	-	-	1.46	2.92	Spectrum 5	73.32	4.48	21.41	-	-	0.27	0.52

Результаті досліджень фазового складу зразків композиту складу  $\text{ZrO}_2$  – 10 мас.%  $\text{Y}_2\text{O}_3$  – 20 мас.% SiC, отриманих за температури  $T=1600^\circ\text{C}$  за різної тривалості витримки, надані на рис. 4.9 і в табл. 4.8.

Аналіз рентгенограм зразків, отриманих за температури  $1600^\circ\text{C}$  методом гарячого пресування з пропусканням високоамперного струму при різних умовах консолідації, показав, що із збільшенням часу витримки з 3 до 5 хв за максимальної температури спікання спостерігається утворення різних модифікацій  $\text{ZrO}_2$ , що має позитивно позначитись на властивостях розробленої кераміки (в першу чергу на міцності, тріщиностійкості і термостійкості). Кристалографічна структура фази ZrC, присутня в спектрі двох зразків, добре уточнюється з використанням кубічної просторової групи Fm-3m в області  $30\text{--}80^\circ 2\theta$ . Кристалічні параметри цієї фази (див. табл. 4.5) відповідають опублікованим даним структурних досліджень [124-126].



а)  $t = 3$  хв; б)  $t = 5$  хв.

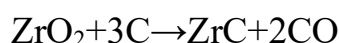
Рисунок 4.9 – Дифрактограми зразків композитів складу  $ZrO_2$ –10мас.% $Y_2O_3$ –20 мас.% SiC, отриманих за температури  $T=1600^\circ C$  при різній тривалості витримки

Таблиця 4.8 – Фазовий склад зразків композиту  $ZrO_2 - 10 \% Y_2O_3 - 20 \% SiC$ , отриманих за температури випалу  $T=1600^\circ C$  та різної тривалості витримки

Назва фази	Формула	Просторова група	Вміст, мас.%	Параметри кристалічної решітки, Å	d, Å
Умови консолідації зразків: $T=1600^\circ C$ , $t = 3$ хв					
Оксид цирконію-оксид ітрію	$ZrO_2)_{0.89} (Y_2O_3)_{0.11})_{0.901}$	P42/nmc (no. 137)	89,00	$a = 3,6297$ , $c = 5,1394$	1,6576
Карбід цирконію	ZrC	Fm-3m (no. 225)	3,5	$a = 4,672$	1,3603
Муасаніт-3C	SiC	F-43m (no. 216)	3,3	$a = 4,348$	1,7676
Графіт	C	P63/mmc (no. 194)	4,2	$a = 2,464$ , $c = 6,711$	3,2555
Умови консолідації зразків: $T=1600^\circ C$ , $t = 5$ хв					
Баделейт	$ZrO_2$	P21/c (no. 14)	67,5	$a = 5,1463$ ; $b = 5,2135$ , $c = 5,311$ $\beta=99,2^\circ$	2,5703
Муасаніт-3C	SiC	F-43m (no. 216)	4,3	$a = 4.3585$	2,0287
Графіт	C	P63/mmc (no. 194)	11,7	$a = 2.4617$ , $c = 6.7106$	2,4492
Карбід цирконію	ZrC	Fm-3m (no. 225)	16,5	$a = 4.6828$	2.5225

Оскільки кисень легко розчиняється і заміщується в решітці ZrC з утворенням оксикарбіду  $ZrO_xC_y$  зі зв'язком Zr-O на поверхні частинки, а сила зв'язку Zr-O сильніша, ніж у Zr-C, причинами виникнення великого значення параметра решітки фази, яку ми розглядаємо, можна пояснити анаеробним середовищем під час електроконсолідації та достатній захист графіто-вуглецевого покриття шихти, що спікається [127].

Структурний перехід  $ZrO_2$  з частковим утворенням ZrC, який спостерігається в обох випадках, може бути описаний рівнянням [128]



Можливість вище зазначеної трансформації, а також наявність рефлексів графітованого вуглецю на поверхні композиту може бути пов'язана з особливістю оснащення установки для гарячого пресування, а саме прес-форми, при виготовленні якої використовується високоміцний графіт [129].

#### 4.2 Механічні властивості одержаних матеріалів

Механічні властивості кераміки, зокрема твердість і пластичність, визначаються багаторівневим характером впливу таких чинників, як текстура, розмір зерна, пористість, наявність добавок, межових сегрегацій і включень, залишкових напруг і природи границь [130]. Так, згідно з теорією Гріффітса [131] міцність кераміки залежить від кількості наявних дефектів, а у випадку керамічних матеріалів, пропорційна розміру зерна. Характерні фізичні та механічні властивості компактних наноматеріалів багато в чому зумовлені масштабними ефектами, що виникають через малий розмір зерна і, відповідно, значну об'ємну частку границь поділу, зокрема границь зерен [132].

Розподіл показників мікротвердості за площею зразка характеризує однорідність властивостей матеріалу, рівномірність розподілу густини та якість спікання кераміки. На рис. 4.10 представлено результати досліджень мікротвердості зразків композитів  $Al_2O_3-20\%_2-SiO_2-10\%ZrO_2$  і  $ZrO_2$  –

5%CeO<sub>2</sub> – 20% SiC, отриманих за температури T=1400 °C із однаковою витримкою t= 5 хв. Збільшення мікротвердості зі зменшенням діаметра зразка пов'язане з тим, що із зменшенням діаметру зразка збільшується частка межі розділу між матрицею і зміцнюючою фазою.

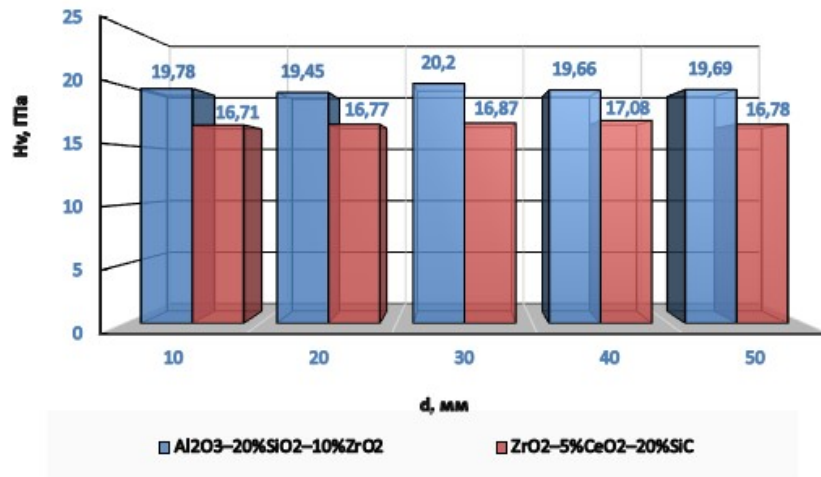


Рисунок 4.10 – Розподіл мікротвердості за діаметром зразка для композитів складів Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–20%SiO<sub>2</sub>–10%ZrO<sub>2</sub>, б) ZrO<sub>2</sub>–5%CeO<sub>2</sub>–20%SiC

Визначення показників мікротвердості дослідних композитів відбувалось за даними вимірювань 10 зразків. Умови навантаження при проведенні вимірювань, а також зображення поверхні зразків надано на рис. 4.19.

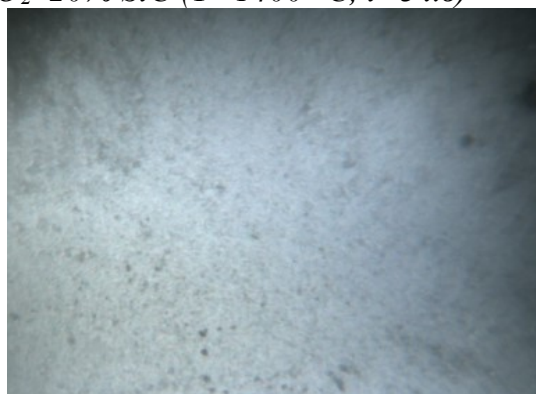
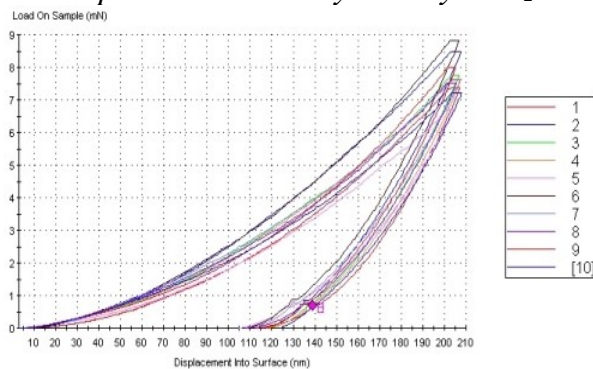
Як видно з рис. 4.11, композит складу ZrO<sub>2</sub>–5% CeO<sub>2</sub>–20% SiC відрізняється наявністю вм'ятин і тріщин неправильної форми навколо відбитку, тоді як для зразка Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>– 20%SiO<sub>2</sub>– 10%ZrO<sub>2</sub> помітне лише утворення тріщин Палмквіста [133], які виникають при вершинах відбитка.

Оскільки на процес утворення і розповсюдження тріщин впливає характер структури матеріалу, припускається, що в однорідних матеріалах довжина тріщин, що виникають при вершинах відбитку алмазної пірамідки під час вимірювань твердості за Віккерсом, залишається практично однаковою [134].

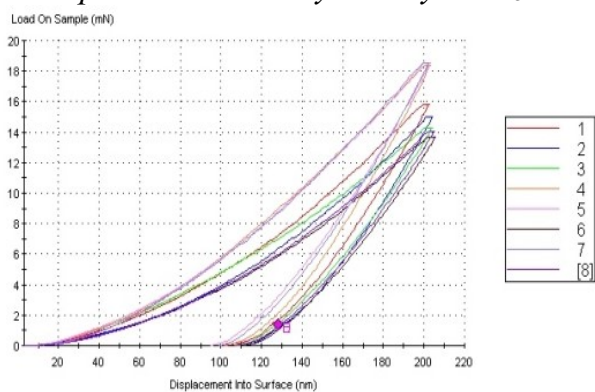
Характер відбитків алмазної пірамідки при вимірюванні мікротвердості за Віккерсом для дослідних композитів за однакового навантаження (10 Н) ілюструє рис. 4.12.



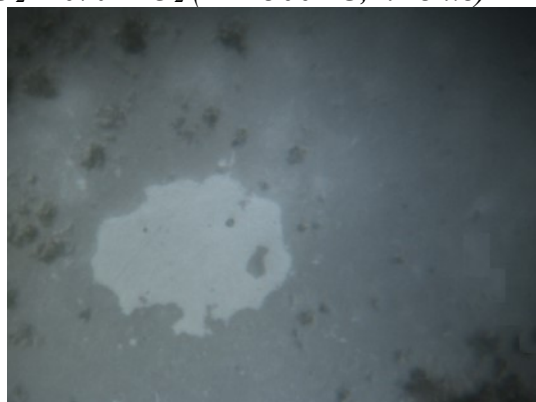
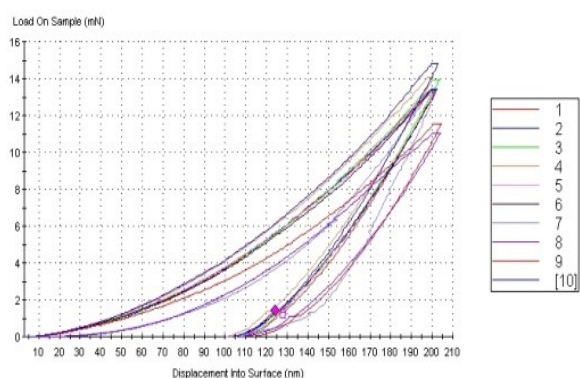
*Зразок композиту складу  $ZrO_2$ –5%  $CeO_2$ –20%  $SiC$  ( $T=1400$  °C,  $t=3$  хв)*



*Зразок композиту складу  $Al_2O_3$ –20%  $SiO_2$ –10%  $ZrO_2$  ( $T=1400$  °C,  $t=3$  хв)*



*Зразок композиту складу  $Al_2O_3$ –20%  $SiO_2$ –10%  $ZrO_2$  ( $T=1300$  °C,  $t=3$  хв)*



*Зразок композиту складу  $ZrO_2$ –10%  $Y_2O_3$  ( $T=1400$  °C,  $t=3$  хв)*

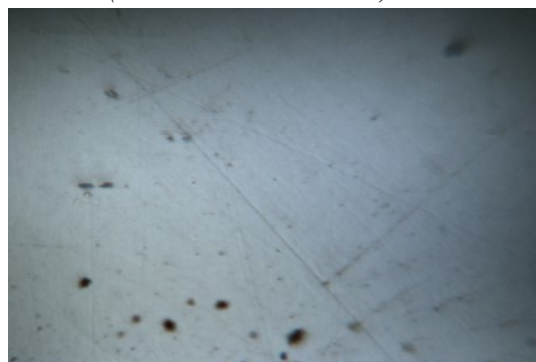
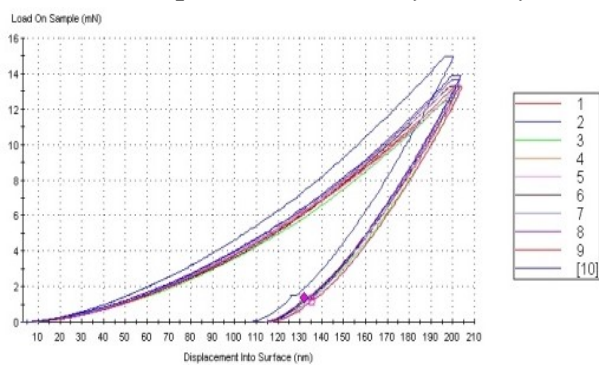
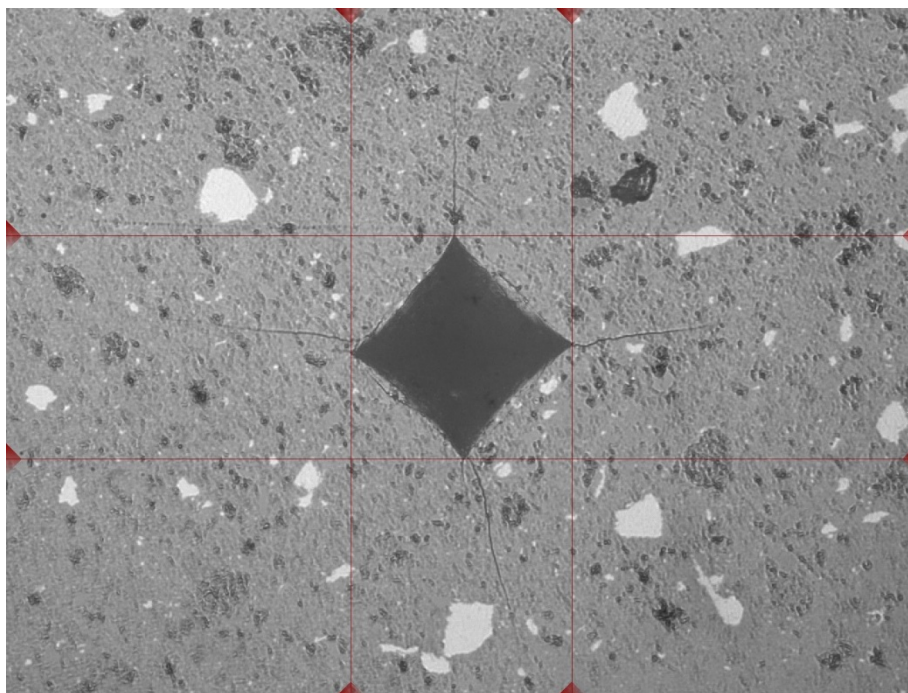
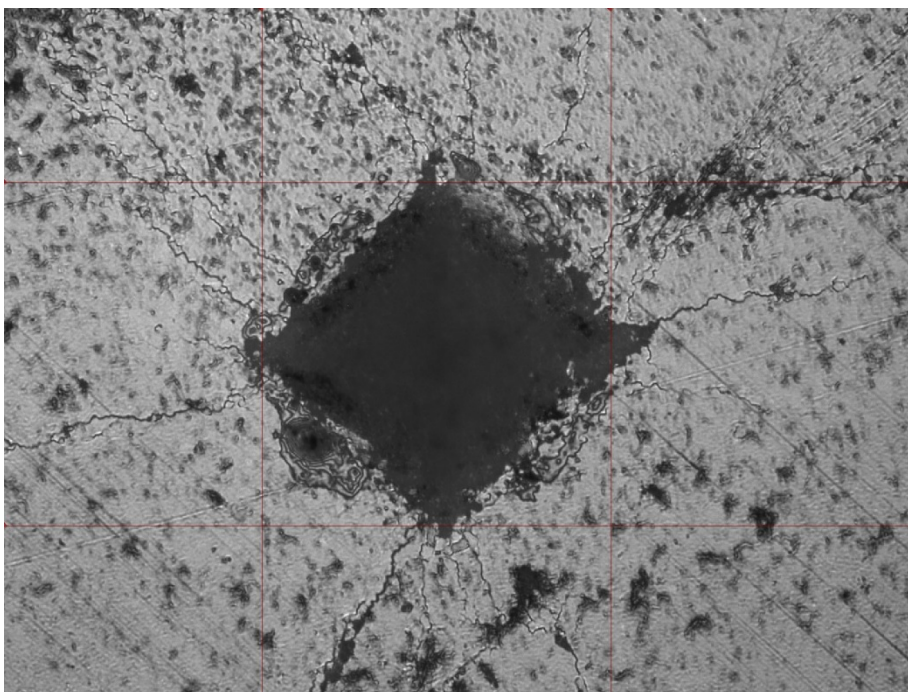


Рисунок 4.11 – Діаграми навантаження та мікроснімки поверхні зразків композитів ( $\times 2000$ )



а)



б)

а) зразок  $\text{Al}_2\text{O}_3$ – 20% $\text{SiO}_2$ – 10% $\text{ZrO}_2$ , б)  $\text{ZrO}_2$ – 5% $\text{CeO}_2$ – 20% $\text{SiC}$

Рисунок 4.12 – Вигляд відбитка алмазної пірамідки і характер поширення тріщин при його вершинах (навантаження 10 Н)

Також, у роботі [135] повідомляється про очевидну залежність між морфологією вихідних шихт і характером поширення тріщин: у керамічному матеріалі складу  $\text{ZrO}_2$ –10%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , виготовленому з порошку зі сферичною



формою часток, спостерігається стримування утворення тріщин, тоді як для кераміки, яка складається з порошоків фрагментарної морфології з лускатою формою часток, тріщини виникають при всіх вершинах відбитка.

За даними досліджень [136] механічні властивості кераміки  $\text{CeO}_2\text{--ZrO}_2$  сильно залежать від вмісту  $\text{CeO}_2$ , мікроструктури та частки тетрагонально-моноклінного перетворення, викликаного напругами. Так, твердість за Віккерсом кераміки  $\text{Ce-TZP}$  значно знижується зі зменшенням вмісту  $\text{CeO}_2$  і розміру зерна, і лінійно зменшується зі збільшенням кількості моноклінної фази, що утворюється внаслідок трансформації, викликані напругами. В свою чергу Ханнінк зі співавторами [135] повідомили, що твердість знижується зі збільшенням ступеня трансформації, спричиненої напругами, через зону пластичної деформації, що утворюється навколо відбитка. Це дозволяє припустити, що пластична деформація, викликана трансформацією під напругою, відповідальна за зниження твердості поверхні.

Дослідження залежності механічних властивостей від складу композицій системи  $\text{CeO}_2\text{--Y}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2$  [136] показало існування оптимальної області складів, що містять 6,5–7,0 мол.%  $\text{CeO}_2$  і 2,25–3,0 мол.%  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , використання якої дозволяє одержати стійку до низькотемпературної деструкції кераміку з високими механічними властивостями ( межа міцності на стиск 750–900 МПа, тріщиностійкість 10–17 МПа<sup>1/2</sup>). У нашому випадку, показник тріщиностійкості для зразка композиту  $\text{ZrO}_2\text{--}5\%\text{CeO}_2\text{--}20\%\text{SiC}$  становить  $K_{\text{IC}} = 13,19 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$ , в той час як, згідно з роботою [137] при вмісті  $\text{CeO}_2$  10–12 мол.% можна отримати більш високу тріщиностійкість ( $K_{\text{IC}} = 16\text{--}17 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$ ). Тому можна припустити, що підвищення механічних властивостей, зокрема, тріщиностійкості композиту складу  $\text{ZrO}_2\text{--}5\%\text{CeO}_2\text{--}20\%\text{SiC}$ , може бути досягнуто шляхом збільшення вмісту  $\text{CeO}_2$ . Однак, згідно з дослідженнями [138], збільшення добавки  $\text{CeO}_2$  понад 5,0 мас. % призводить до зниження твердості за Віккерсом, що пов'язано з утворенням підвищеної кількості вторинної фази ( $\text{CeAl}_{11}\text{O}_{18}$ ) у керамічному композиті складу  $\text{ZTA--CeO}_2$ .

Результати досліджень механічних властивостей розроблених нами композитів узагальнені в табл. 4.9.

Таблиця 4.9 – Результати вимірювань механічних властивостей дослідних композитів

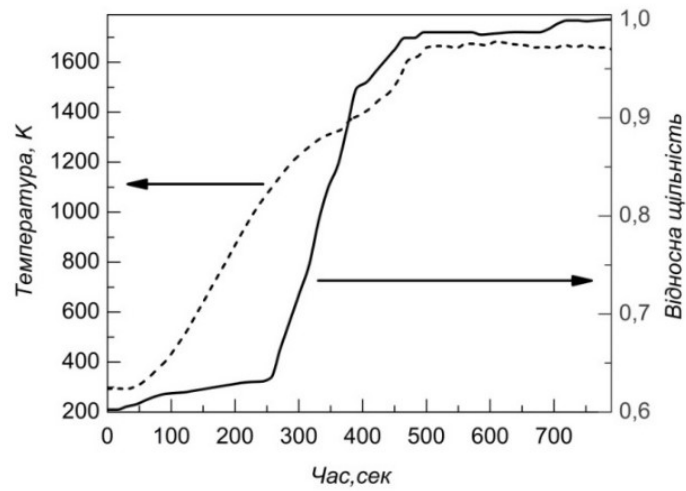
Склад зразка	Параметри гарячого пресування $T_{\text{сп.}}^{\circ}\text{C} / t_{\text{втр.}}, \text{хв}$	Модуль пружності $E, \text{GPa}$	Твердість за Віккерсом $H_V, \text{GPa}$
$\text{ZrO}_2\text{--}5\%\text{CeO}_2\text{--}20\%\text{SiC}$	1400 / 3	$152\pm 12$	$9,2\pm 0,8$
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{--}20\%\text{SiO}_2\text{--}10\%\text{ZrO}_2$	1400 / 3	$299\pm 43$	$22,6\pm 4$
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{--}20\%\text{SiO}_2\text{--}10\%\text{ZrO}_2$	1300 / 3	$256\pm 26$	$18,4\pm 2$
$\text{ZrO}_2\text{--}10\%\text{Y}_2\text{O}_3$	1400 / 3	$270\pm 12$	$17,6\pm 1$

Аналіз значень твердості і модуля пружності в матриці та включеннях для деяких зразків показав, що режим спікання в інтервалі температур 1300–1400°C дозволяє одержати керамічні композити, які демонструють високі характеристики міцності, зіставні з раніше опублікованими результатами досліджень: так наприклад, для кераміки складу ZTA – 5мас.%  $\text{CeO}_2$ , одержаної методом гарячого ізостатичного пресування, досягнуті наступні механічні властивості:  $H_V=1838,3 \text{ HV}$  і тріщиностійкість  $K_{\text{IC}}=8,92 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$  [138].

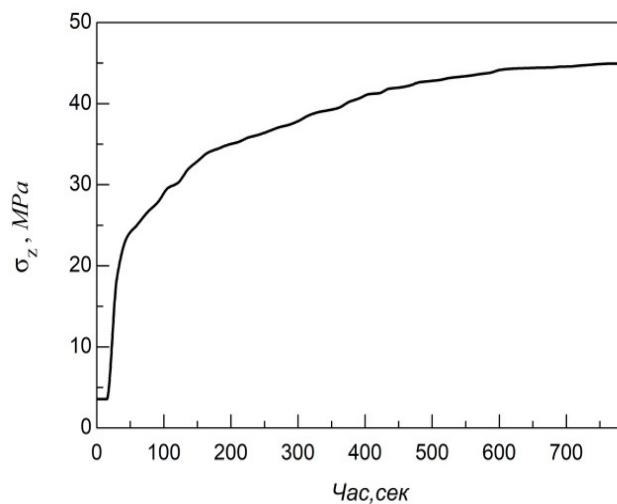
#### 4.3 Визначення параметрів моделі ущільнення кераміки складу 90% $\text{ZrO}_2$ – 10% $\text{CeO}_2$ в умовах електроконсолідації

Визначення параметрів моделі Скорохода-Олевського-Штерна ущільнення порошкових зразків на основі  $\text{ZrO}_2$  при електроконсолідації з подальшим використанням визначених параметрів при моделювання ущільнення із суміші зі складом 90%  $\text{ZrO}_2$  – 10%  $\text{CeO}_2$  дозволило експериментальним шляхом отримати залежності температури та відносної густини зразків від тривалості процесу спікання (рис. 4.13). В процесі електроконсолідації зразків на основі оксиду цирконію нагрівання до температури спікання і витримки 1600–1700 К відбувається впродовж 500 с (рис. 4.13а), після чого витримка триває ще 300 с. Від початку нагрівання до

зразка прикладається механічне зусилля, яке характеризує графік осьового навантаження, наданий на рис. 4.13б.



а)



б)

а) залежності температури і щільності зразка від тривалості спікання;

б) залежність осьового напруження від тривалості спікання

Рисунок 4.13 – Параметри спікання композиту складу 90%  $ZrO_2$ –10%  $CeO_2$  в умовах електроконсолідації

В подальшому за допомогою комп'ютерної програми для кожного  $n = 1,0; 1,2; 1,5$  визначено величини коефіцієнта  $A_0$  і енергії активації повзучості  $Q_{cr}$  при осьовому напруженні  $\sigma_z = 35$  МПа (середнє значення для всього процесу спікання) із використанням експериментальних даних зміни температури та відносної щільності для процесу високошвидкісного

спікання під тиском (ВШСТ). Для побудови графіків обрано часовий інтервал (280–470 с). Отримані значення  $A_0$  і  $Q_{cr}$  наведені в табл. 4.7.

Таблиця 4.7– Значення параметрів для моделі ущільнення зразків зі складом 90%  $ZrO_2$ +10%  $CeO_2$

$n$	$A_0, K \cdot Pa^{-n} \cdot s^{-1}$	$Q_{cr}, kJ/mol$
1,00	0,0427	130
1,10	0,0878	138
1,15	0,1259	141

Для кожної комбінації параметрів  $n$ ,  $A_0$  і  $Q_{cr}$  при  $n = 1; 1,2; 1,5$  виконано моделювання процесу ущільнення. Отримані графіки зміни в часі відносної щільності та експериментальні дані наведено на рис. 4.14.

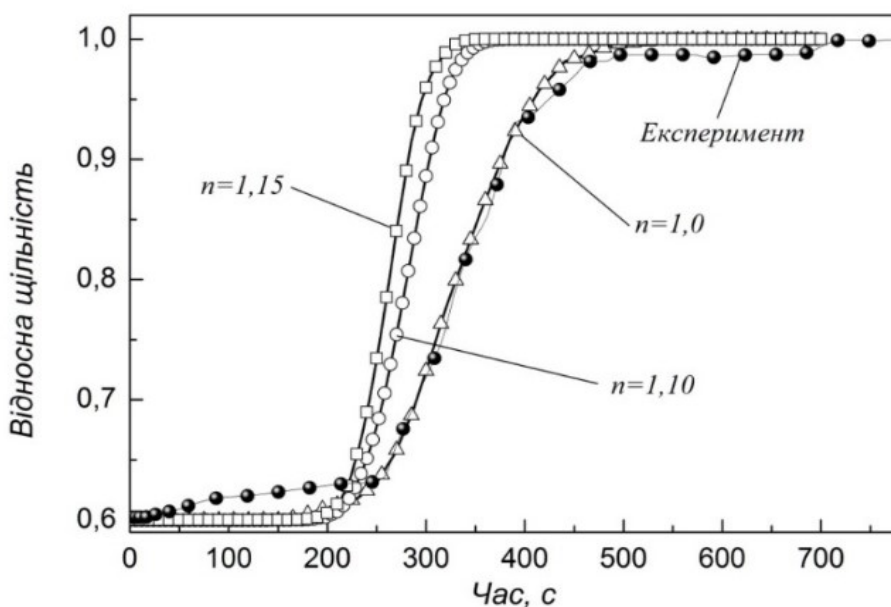


Рисунок 4.14 – Результати експериментальних досліджень та моделювання зміни в часі відносної щільності зразка 90% $ZrO_2$ –10% $CeO_2$  в процесі електроконсолідації для різних значень показника еквівалентних напружень  $n$

Звідси видно, що найближчим до експериментальної кривої є графік моделювання ущільнення при  $n = 1$ . Тому для моделі ущільнення зразків із суміші 90%  $ZrO_2$ –10%  $CeO_2$  потрібно вибрати наступну комбінацію параметрів:

$n = 1$ ,  $A_0 = 0,0427 \text{ К} \cdot \text{Па}^{-n} \cdot \text{с}^{-1}$ ,  $Q_{cr} = 130 \text{ кДж/моль}$ . У проведених експериментах по спіканню зразків композитів із використанням суміші 90%  $\text{ZrO}_2$ –10%  $\text{CeO}_2$  середній діаметр зерна збільшувався від початкового середнього розміру 70 нм до 180 нм.

Для моделювання росту зерна використано рівняння

$$\dot{G} = \frac{k_0 \exp\left(-\frac{Q_g}{RT}\right)}{G^r}, \quad (4.1)$$

де  $r = 2$ ,  $k_0 = 1,20 \cdot 10^{-4} \text{ м}^3/\text{с}$ ,  $Q_g = 615 \text{ кДж/моль}$ .

Результати моделювання наведено на рис. 4.14.

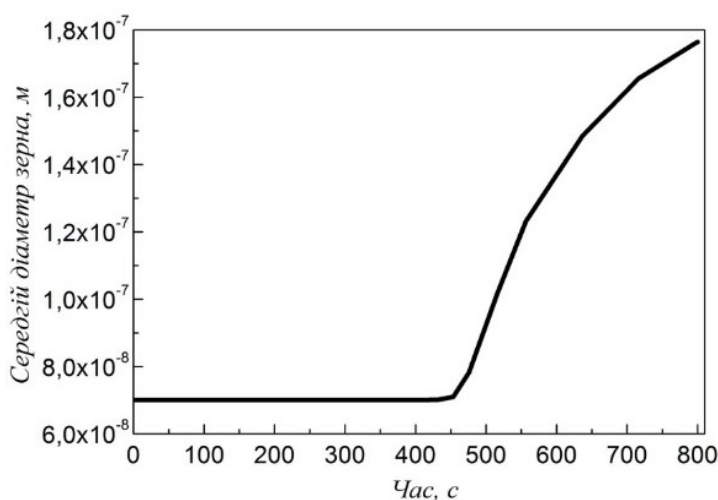


Рисунок 4.15 – Результати моделювання залежності середнього розміру зерна композиту складу 90% $\text{ZrO}_2$ –10% $\text{CeO}_2$  в процесі гарячого вакуумного пресування

Залежність зміни середнього розміру зерна від тривалості спікання має характерний вигляд, що узгоджується з даними роботи [137]. Із рис. 4.13а бачимо, що процес різкого зростання розміру зерен починається з моменту досягнення температури витримки. Як видно з рис. 4.13а, на цей момент відносна густина матеріалу зразка сягає 98–99 %. Як показали результати проведених чисельних експериментів, ріст зерна практично не впливає на ущільнення зразка. Можливо, це пов'язано із тим, що, як зазначено вище,

ущільнення зразка практично завершується ще до початку росту зерен.

Таким чином, на прикладі моделювання процесу ущільнення розроблених порошкових матеріалів показано, що результати моделювання зміни щільності синтезованих порошків з використанням електроконсолідації композитів добре узгоджуються з експериментальними даними.

#### 4.4 Висновки до розділу 4

В результаті досліджень встановлено, що поліпшення механічних властивостей композиційних керамік може бути досягнуто шляхом модифікації їхньої мікроструктури за допомогою використання зміцнюючої добавки нанорозмірних неметалевих порошків. Ефекти, зумовлені внеском більших і подовжених зерен, істотно впливають на механізми руйнування. Транскристалітні або міжкристалітні механізми руйнування роблять внесок у підвищення тріщиностійкості, а міжзеренні тріщини, що поширюються навколо зерен, побічно подовжуючи шляхи тріщин, сприяють підвищенню міцності матеріалу.

Консолідація керамічних композитів за різних режимів дозволила визначити раціональні параметри спікання зразків, що забезпечують високі механічні властивості композитів. Електроконсолідація в температурному інтервалі  $T=1400\text{--}1600\text{ }^{\circ}\text{C}$  і тривалості спікання  $t=3\text{--}5$  хв є найбільш прийнятною з огляду на аспекти енергоефективності процесу і підвищення механічних властивостей.

Встановлено, що композит складу  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--}20\%\text{SiO}_2\text{--}10\%\text{ZrO}_2$ , одержаний за температури  $T=1400\text{ }^{\circ}\text{C}$  та тривалості витримки  $t = 5$  хв, характеризується показниками мікротвердості  $H_V = 19,76$  ГПа та тріщино-стійкості  $K_{\text{IC}} = 13,19$  МПа $\cdot\text{м}^{1/2}$ , тоді як для композиту складу  $\text{ZrO--}5\%\text{CeO}_2\text{--}20\%\text{SiC}$ , консолідованого за температури  $T=1600\text{ }^{\circ}\text{C}$  та тривалості витримки  $t_{\text{спік.}} = 5$  хв, відповідні механічні властивості складають:  $H_V = 16,84$  ГПа і  $K_{\text{IC}} = 15,19$  МПа $\cdot\text{м}^{1/2}$ .

Комп'ютерне моделювання для визначення параметрів процесу

електроконсолідації для спікання сумішей на основі діоксиду цирконію показало, що у випадку помітного росту зерна для отримання високої щільності композиту композиції, близької до теоретичної, необхідно збільшити тривалість витримки. Також показано, що однією з альтернатив збільшення тривалості витримки є збільшення робочого тиску. Описана комп'ютерна модель процесу ущільнення може бути використана для прогнозування щільності спечених зразків та їх характеристик міцності.

## РОЗДІЛ 5

### ЕКСПЛУАТАЦІЙНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ РОЗРОБЛЕНИХ МАТЕРІАЛІВ

#### 5.1 Дослідження конструкційних властивостей матеріалів

Розробка зносостійких матеріалів для сопел різноманітного застосування є актуальною, у зв'язку з тим, що вони працюють у досить важких навантажених умовах, швидко зношуються і потребують часткої зміни. З огляду на економічні чинники, це призводить до значного подорожчання обробленої продукції, особливо у випадку гідроабразивних сопел. Але якщо звичайні піскоструминні та гідроабразивні сопла працюють за відносно невисоких температур, то в термообробних соплах нагрівання може бути вище 1000 °С, що робить їх схожими з ріжучими керамічними матеріалами. Однак, для таких сопел існують особливості: якщо ріжучі матеріали являють собою цільні плиточки, що безперервно контактують з оброблюваним матеріалом по передній і задній кромці, то в разі термобразивної обробки безліч абразивних частинок, які мають велику кінетичну енергію, ковзають поверхнею внутрішнього діаметру сопла по всій її довжині. Нагріті до певної температури, кожна з абразивних частинок являє собою мікрорізець, що рухається за певною траєкторією внутрішньої поверхні сопла. Це створює значні термомеханічні напруження в соплі, що призводить до його швидкого зносу. Від матеріалу сопла вимагається не тільки висока твердість і міцність, але також термостійкість. Тому оксид цирконію, поєднуючи високу твердість і термічну міцність, найбільше підходить як матеріал для гідроабразивного сопла.

Вибір відповідних технологічних параметрів виробництва композиційних матеріалів з метою оптимізації процесу обробки здатен подолати такі обмеження різання, як утворення конусності пропилу, розшарування та шорсткість поверхні оброблюваного матеріалу, та заглиблення абразиву, що зменшують якість виготовлюваних деталей [140]. Відомо, що тиск струменя та тип абразиву є найбільш значущими



параметрами, які впливають на процес шорсткості поверхні оброблюваної поверхні та конусності різу відповідно [141].

Наразі найбільш широко використовуваними в галузі високошвидкісного різання є керамічні різальні інструменти з оксиду алюмінію та нітриду кремнію, які дають змогу знизити вартість обробки та поліпшити якість продукції й ефективність виробництва [142]. Однак, низька міцність і висока крихкість такої кераміки вимагають інноваційних підходів у технології виготовлення керамічних різальних інструментів. До таких, наприклад, можна віднести керамічні інструменти з TiN/TiAN покриттям, кермети на основі Ti (C, N) [143] та армовані ріжучі інструменти [144].

Зношування насадок визначається такими параметрами, як робочий тиск, конструкційні характеристики та матеріал форсунки. Так, у [145] показано, що характеристики зношування форсунок занадто сильно залежать від умов експлуатації. При цьому повідомляється, що вміст сполучної речовини є найбільш важливим параметром, що впливає на твердосплавні насадки; чим вищий вміст сполучної речовини, тим менший знос насадки. У роботі [146] термоабразивні сопла з каналом Вентурі з карбіду бору та карбіду вольфраму діаметром Ø6,5 мм, Ø8,0 мм, Ø9,5 мм удосконалили шляхом зміни конструкції, а саме пошуком максимально можливого отвору горловини сопла.

Встановлено, що продуктивність очищення горловини сопла з діаметром Ø32мм збільшується у 2-3 рази за рахунок збільшення потужності на 15% з одночасним дотриманням необхідної рівномірної шорсткості оброблюваної поверхні. Автори [147] повідомляють про зміну конструкції сопла з метою поліпшення температурних умов напилення полімерних матеріалів. Зменшення довжини сопла зі 100 до 40 мм дало змогу підтримувати температуру полімерного матеріалу на рівні 230 °C, необхідну для якісного покриття, при цьому тиск повітря знижено з 0,5 МПа до 0,02 МПа. У роботі [148] проведено аналіз впливу робочих параметрів (робочого тиску і робочої швидкості) на зношування сопел різного складу (табл. 5.1). Як правило, найбільш зносостійкою виявилася нержавіюча сталь, за нею в

порядку спадання зносостійкості йдуть полімер і латунь. Після закінчення випробувань збільшення витрат у разі використання наконечників із нержавіючої сталі завжди було меншим, ніж у разі використання наконечників із полімеру. При використанні одного і того ж матеріалу наконечники форсунок з меншою пропускною спроможністю зношувалися набагато швидше, ніж форсунки з більшою пропускною спроможністю. За будь-якої продуктивності форсунок середній час використання наконечників із нержавіючої сталі до збільшення витрати на 10% був у 6,5 і 2,5 рази більшим, ніж латунних і полімерних наконечників відповідно. Відсоткове збільшення витрат для всіх наконечників з латуні, полімеру і нержавіючої сталі прямо пропорційне квадратному кореню часу використання.

Таблиця 5.1 – Дані, що відображають вплив робочого тиску і робочої швидкості на зношування сопел різного складу

Наконечник сопла, матеріал	Номінальна витрата л/хв	Тривалість використання, год	Збільшення об'єму потoku, %
ТР 8002 латунь	0.76	24	18.7
ТР 8002 VP полімер	0.76	36	16.2
XR 8002 VP полімер	0.76	36	14.2
ТР 8002 VS нержавіюча сталь	0.76	40	9.2
ТР 8008 латунь	3.04	280	18.9
ТР 8008 VP полімер	3.04	355	10.8
XR 8008 VP полімер	3.04	355	9.2
ТР 8008 VS нержавіюча сталь	3.04	355	7.6

У [149] повідомляють про підвищення зносостійкості сопла за рахунок

оптимізації її конструкції. Умови виробництва керамічних виробів відіграють важливу роль на ряду зі складом ріжучих інструментів. Так, наприклад, функціонально-градієнтні керамічні інструменти, виготовлені шляхом вакуумного спікання та азотування поверхні [150], перевищують термін служби інструменту з градієнтної кераміки приблизно в 1-2 рази вище, ніж в інструменту з цементованого карбіду YS10.

Таблиця 5.2 – Результати абразивно-струменевої обробки різних матеріалів

Матеріал сопла	Абразив	Оброблюваний матеріал	Параметри обробки
WC	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , SiC, синтетичний алмаз 5–25 мкм	ZrO <sub>2</sub> , Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Тривалість обробки: 10 с. Швидкість потоку абразива: 2 г/м Тиск: 0,3 МПа Діаметр сопла: 0,6 мм
WC	SiC 70 мкм	Пластик, армований скловолокном	Діаметр сопла: 1,2, 1,5, 2,3 мм Зазор (SOD): 8, 10, 12 мм
Сапфір	SiC, пісок 50–90 мкм	Скло	Тиск: 4, 4.3, 4.6, 4.8, 5.2 бар Діаметр сопла: 1.5 мм
WC	SiC 60 мкм	Епоксидний скловолоконний композит	Діаметр сопла: 3 , 4 , 5 мм Тиск: 4,6,8 Па SOD: 6, 8, 10 мм
WC	SiC 50–90 мкм	Скло	Тиск: 7, 7.5, 8 бар SOD: 6, 8 , 10 мм
Сапфір	SiC	армований вуглецевим волокном пластиковий композит	Тиск: 4, 6, 8 Па Швидкість потоку абразиву: 3.5, 4.5, 5.5 г/см Діаметр сопла: 3, 4, 5 мм SOD: 6, 8, 10 мм

Табл. 5.2 відображає деякі результати досліджень з абразивно-струменевої обробки різних матеріалів [151-156]. Згідно з проведеними дослідженнями, діаметр сопла має найбільш значний вплив на параметри

процесу обробки, а швидкість зняття матеріалу (MRR) залежить від розміру абразиву і тиску. Оптимальний розмір діаметра сопла становить 4-6 мм.

Оптимізація умов роботи піскоструменевої обробки забезпечується параметрами шорсткості. При перетворенні базової поверхні піскоструминною обробкою досягається максимальна шорсткість, відповідна до максимальної адгезії; вища шорсткість поверхні досягається за кута  $90^\circ$  [157].

Керамічні інструменти мають такі обмеження, як в'язкість руйнування і стійкість до термічного удару. Термін служби ріжучих інструментів може скоротитися через високу теплову енергію, оскільки температура перевищує допустимий рівень ріжучих інструментів. У [158] повідомляється, що під час використання змащувально-охолоджувальних рідин, утворюється «шар опору зсуву», що дає змогу уникнути приварювання стружки до передньої поверхні різальних інструментів.

У [159] повідомляється про синтез струменево-формуваньних сопел методом радіального магнітно-імпульсного ущільнення і спікання слабоагрегованих нанопорошків оксиду алюмінію. З досліджених складів найкращими механічними властивостями і структурними характеристиками володіє гомогенна кераміка, спечена з порошку  $Al_2O_3$ , легованого 15 мас.% AlMg. Відносна густина цієї кераміки становила 0,97, мікротвердість каналів - 18-20 ГПа, шорсткість поверхні каналів 0,7 мкм, розмір кристалів до 1 мк.

Абразивне та ерозійне зношування сопла, яке призводить до збільшення його діаметра, є головним критерієм, що визначає якість і точність оздоблення. Методи контролю зносу сопла можна поділити на прямі та непрямі: метод прямого моніторингу полягає у вимірюванні діаметра сопла або шляхом вимірювання втрат матеріалу [160-161], а непрямі методи засновані на зміні діаметра струменя на виході з сопла або зміні нормальної сили заготовки під час удару об поверхню. у випадку методу машинного зору вимірювання діаметру струменя здійснюється за допомогою лінійної камери, а у випадку методу машинного зору використано штучні нейронні мережі для моніторингу зносу сопла, у яких як вхідні дані використовують акустичні

мережі, а у випадку методу машинного зору – штучні нейронні мережі, які використовують акустичні мережі [162-163].

Комп'ютерне моделювання конструкції сопла, що звужується, завдовжки 50 мм [164] показало, що швидкість модифікованої форсунки становить 33,46 м/с, що збільшує швидкість повітря та абразивних частинок усередині розробленої форсунки, а максимальна експортна швидкість абразиву SiC становить 79,93 м/с.

Піскоструминні випробування сопла з внутрішнім діаметром 8 мм і довжиною 30 мм, виготовленого з керамічного матеріалу складу  $\text{Al}_2\text{O}_3$ –20 мас.% $\text{SiO}_2$ –10 мас.% $\text{ZrO}_2$  проводили на піскоструминному верстаті ГС-6 (виробництва Китай). Тиск стисненого повітря дорівнював 0,4 МПа. В табл. 5.3 подано результати випробувань розробленої системи.

Таблиця 5.3 – Порівняльні характеристики деяких сопел

Склад композиту	В'язкість руйнування, МПа·м <sup>1/2</sup>	Межа міцності при вигині, МПа	Твердість, ГПа	Тривалість роботи, хв
$\text{Al}_2\text{O}_3$ –45об.%(W,Ti)C	4,9	850	21,5	180
$\text{B}_4\text{C}$	2,52	350	32,4	350
$\text{Al}_2\text{O}_3$ –20мас.% $\text{SiO}_2$ –10%мас. $\text{ZrO}_2$	5,2	940	23,0	210

Розроблена трикомпонентна кераміка  $\text{Al}_2\text{O}_3$ –20мас.% $\text{SiO}_2$ –10%мас. $\text{ZrO}_2$  являє собою конкурентний продукт, виготовлення якого має перевагу в більш економічному виробництві з широко відомими методами [165].

## 5.2 Аналіз відповідності розроблених матеріалів вимогам міжнародних стандартів

*ISO 5167-3:2022*. Метрологічне забезпечення щодо виготовлення сопел представлено у відповідних стандартах Міжнародної організації зі стандартизації. Так, *ISO 5167-3:2022* «Вимірювання витрати рідини за допомогою пристроїв перепаду тиску, вставлених у заповнені трубопроводи круглого перерізу», визначає вимоги до геометрії та умов використання

(встановлення і експлуатації) форсунок і сопел Вентурі, які вставляються в заповнений трубопровід для визначення витрати рідини [166].

Цей документ також надає вихідну інформацію для розрахунку витрат і застосовний у поєднанні з вимогами, наведеними в ISO 5167-1. Цей документ може бути застосований до сопел і сопел Вентурі, у яких потік залишається дозвуковим упродовж усієї вимірювальної секції і де рідину можна розглядати як однофазну. Крім того, кожен із пристроїв можна використовувати тільки в певних межах розміру труби і числа Рейнольдса. Він не застосовується для вимірювання пульсуючого потоку, а також не поширюється на використання сопел і сопел Вентурі в трубах діаметром менше ніж 50 мм або більше ніж 630 мм, або в тих випадках, коли числа Рейнольдса в трубах нижчі за 10 000.

*ISO 13356:2015.* Міжнародний стандарт «Імпланти для хірургії – Керамічні матеріали на основі стабілізованого ітрієм тетрагонального діоксиду цирконію (Y-TZP)» встановлює вимоги та відповідні методи випробувань для біосумісного та біостабільного керамічного кісткозамінного матеріалу на основі стабілізованого ітрієм тетрагонального діоксиду цирконію (полікристал ітрію тетрагонального цирконію, Y-TZP) для використання в якості матеріалу для хірургічних імплантатів. Згідно з вимогами, крім визначення загальної специфікації матеріалів, для підтвердження відповідності специфікації матеріалу необхідно провести такі випробування твердості, модуля Юнга, втомної міцності, кількості моноклінної фази та радіоактивності [167]. Вимоги для властивостей матеріалу наведено в табл. 5.4.

*ISO 6474-2:2019(E).* Документ «Імпланти для хірургії – Керамічні матеріали. Частина 2: Композиційні матеріали на основі високочистої алюмооксидної матриці з армуванням діоксидом цирконію» встановлює характеристики та відповідні методи випробувань біостабільного керамічного кісткозамінного матеріалу на основі матричного композиту з високочистого глинозему, армованого діоксидом цирконію, для використання як компонентів ортопедичних протезів суглобів.

Таблиця 5.4 – Вимоги до властивостей матеріалу, згідно з ISO 13356:2015

Характеристика	Одиниця вимірювання	Тестова категорія	Вимоги	Посилання
1	2	3	4	5
Насипна густина	г/см <sup>3</sup>	1	≥ 6,00	ISO 18754, EN 623–2
Хімічний склад				
ZrO <sub>2</sub> +HfO <sub>2</sub> +Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>a</sup>	% масової частки	1	≥ 99,0	
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			> 4,5 to ≤ 6,0	
HfO <sub>2</sub>			≤ 5	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			≤ 0,5	
Інші оксиди			≤ 0,5	
Мікроструктура та властивості				
Розмір зерна	μм	1	Intercept distance ≤ 0,4 Standard deviation < 0,2	ISO 13383-1 ASTM E112
Вміст моноклінної фази	% молярної частки	2	≤ 20	Див. розділ ISO 13356:2015 «Кількість моноклінної фази»
Міцність: опціонально 1) або 2)				
1a) Двовісний згин	МПа	1	≥ 500	ASTM C1499
1b) Модуль Вейбулла		1	≥ 8	ISO 20501, EN 843–5, ASTM C1239

## Продовження таблиці 5.4

1	2	3	4	5
Модуль Юнга	ГПа	2	$\geq 200$	ISO 17561, EN 843-2, ASTM C1198, ASTM C1259, ASTM C1331
Міцність	ГПа	2	$\geq 11,8$	ISO 14705, EN 843-4, ASTM C1327
Втомна міцність при $10^6$ циклах	МПа	2	$\geq 320$	ISO 22214
Радіоактивність <sup>b</sup>	Вк/кг	2	$\leq 200$	
Прискорюване старіння				
Максимальне значення вмісту моноклінної фази після прискорюваного старіння	% молярної частки	1	$\leq 25$	Див. розділ ISO 13356:2015 «Кількість моноклінної фази»
Залишкова двовісна міцність на вигин після прискорюваного старіння	МПа	2	$\geq 500$ , and decrease not more than 20 %	Див. розділ ISO 13356:2015 «Двовісна міцність на вигин»
Залишкова 4-точкова міцність на вигин після прискорюваного старіння	МПа	2	$\geq 800$ , and decrease not more than 20 %	-



Цей документ призначений для композиційних матеріалів, основою яких є глиноземна матриця, тобто глинозем як домінуюча фаза в композиті з масовою часткою  $>60\%$ , розширений за рахунок певної кількості діоксиду цирконію та інших певних інгредієнтів [168]. матеріали поділено на два типи: керамічні матеріали типу X призначено для застосувань, де потрібна надвисока міцність матеріалу (наприклад, тонкостінні підшипники для заміни кульшового або колінного суглоба), а керамічні матеріали типу S призначено для використання в якості компонентів ортопедичних протезів суглоба, а також в якості компонентів протезів. Випробування, що проводяться над матеріалами, поділяють на дві категорії: перша регулює випробування періодичного виробничого контролю, а друга категорія містить необхідні випробування, характерні для загальної специфікації матеріалу. Дані за характеристиками для двох категорій наведено в табл. 5.5.

Згідно зі стандартом, виготовлення зразків має бути аналогічним звичайному виробництву імплантатів. Застосовують ту саму сировину і порівнювану технологію формоутворення (наприклад, осьове пресування, ізостатичне пресування), високотемпературний процес (наприклад, спікання, гаряче ізостатичне пресування) і жорстку механічну обробку (наприклад, шліфування, полірування). Формування та обробка поверхні зразків повинні проводитися відповідно до вимог випробування.

### 5.3 Виготовлення виробів з керамічних і композиційних матеріалів на основі нанопорошку $ZrO_2$ для біоінженерії

Цікавість у вивченні керамічних систем на основі  $ZrO_2$  пов'язана з тим, що біоінертність і змочуваність кераміки на основі нанопорошків  $ZrO_2$ ,  $Al_2O_3$  та  $Al_2O_3-ZrO_2$ , крім її механічних властивостей, дають змогу впроваджувати ці системи в тканинну інженерію. Нанокремнезем ( $nSiO_2$ ) відіграє значну роль у кальцифікації кісткової тканини на ранніх стадіях і в рості твердих тканин та їхній біологічній активності [169], а також має апатітоутворюючу здатність при осадженні неорганічних речовин [170].

Таблиця 5.5 – Характеристики матеріалів згідно з ISO 6474-2:2019(E)

Характеристика	Одиниця вимірювання	Тестова категорія	Вимоги		Посилання
			Тип X	Тип S	
1	2	3	4	5	6
Середня відносна насипна вага	%	1	≥99	≥99	ISO 18754, EN 623-2
Хімічний склад:					
Глинозем, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	% масова частка	1	60 до 90	60 до 90	ISO 12677
Оксид цирконію, ZrO <sub>2</sub> + HfO <sub>2</sub>	% масова частка	1	10 до 30	10 до 30	
Вміст HfO <sub>2</sub> в ZrO <sub>2</sub>	% масова частка	1	≤5	≤5	
Цільові добавки	% масова частка	1	≤10	≤10	
Загальна кількість добавок	% масова частка	1	≤0,2	≤0,2	
Лінійний розмір зерна оксиду алюмінію	µм	1	≤1,5	≤1,5	
Відносне стандартне відхилення лінійного розміру зерна оксиду алюмінію	%	1	≤25	≤25	
Лінійний розмір зерна оксиду цирконію	µм	1	≤0,6	≤0,6	
Відносне стандартне відхилення лінійного розміру зерна оксиду цирконію	%	1	≤40	≤40	
Міцність матеріалу; опціонально 1) або 2):					
1 а) Середнє значення двовісного згину	МПа	1	≥600	≥450	ASTM C1499

## Продовження таблиці 5.5

1	2	3	4	5	6
1 b) Модуль Вейбулла		1	$\geq 8$	$\geq 8$	ISO 20501, EN 843-5, ASTM C1239
2 а) Середнє значення 4-точкової міцності на вигин	МПа	1	$\geq 1\,000$	$\geq 750$	ISO 14704, EN 843-1 ASTM C1161
2 b) Модуль Вейбулла		1	$\geq 8$	$\geq 8$	ISO 20501, EN 843-5 ASTM C1239
Радіоактивність (вимірюється на сирих матеріалах):					
Цирконій Інші призначені добавки	Бк/кг	2	$\leq 200$	$\leq 200$	ISO 13356
В'язкість до руйнування, Опціонально 1) - 3)					
SEVNB метод випробування однокромкової балки з надрізом	МПа м <sup>1/2</sup>	2	$\geq 4,0$	$\geq 3,5$	ISO 23146 CEN/TS 14425-5
SEPB метод одностороннього стрижня, що попередньо розтріскався	МПа м <sup>1/2</sup>	2	$\geq 4,0$	$\geq 3,5$	ISO 15732
3) SCF метод поверхневої тріщини при вигині	МПа м <sup>1/2</sup>	2	$\geq 4,0$	$\geq 3,5$	ISO 18756 ASTM C1421
Міцність по Віккерсу HV1	ГПа	2	$\geq 16,0$	$\geq 15,5$	ISO 14705, EN 843-4
Модуль Юнга	ГПа	2	$\geq 320$	$\geq 320$	ISO 17561, EN 843-2, ASTM C1331, ASTM C1198 ASTM C1259
Циклічна втома: 4-точкова міцності при згині Циклічне навантаження при 4-точковому згині, 10 <sup>7</sup> циклів		2	Відсутність відмов при 400 МПа	Відсутність відмов при 300 МПа	ISO 22214

## Продовження таблиці 5.5

1	2	3	4	5	6
Прискорюване старіння: 10 год в автоклаві (0,2 МПа, 134 °С) після автоклавування:					
Міцність		2	Деградація $\leq 20\%$ у порівнянні зі значенням перед автоклавуванням і 6.10.2 відповідність значенням, наведеним у таблиці 1		Див. розділ ISO 6474-2:2019(E) «Властивості міцності»
Циклічне навантаження при 4-точковому вигині, 10 <sup>7</sup> циклів		2	Немає відмов при 320 МПа	Немає відмов при 240 МПа	Див. розділ ISO 6474-2:2019(E) «Циклічна втома»
Знос		2	Збільшення $\leq 20\%$ в порівнянні зі значенням «Знос» до автоклавування		ISO 14242-1 ISO 14243-1 або інші тести

Біокерамічний матеріал на основі T-ZrO<sub>2</sub>, стабілізований оксидами ітрію та церію (Y, Ce-TZP) розроблений в Інституті матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України [171]. Автори повідомляють, що виготовлені керамічні голівки для ендопротезування кульшового суглоба діаметром 28 мм із шорсткістю R<sub>a</sub> сферичної поверхні менше ніж 0,02 мм та відхиленням від сферичності 1 мм відповідають технічним характеристикам і параметрам, які висувають міжнародні стандарти, та є співставними за якістю з відомими аналогами.

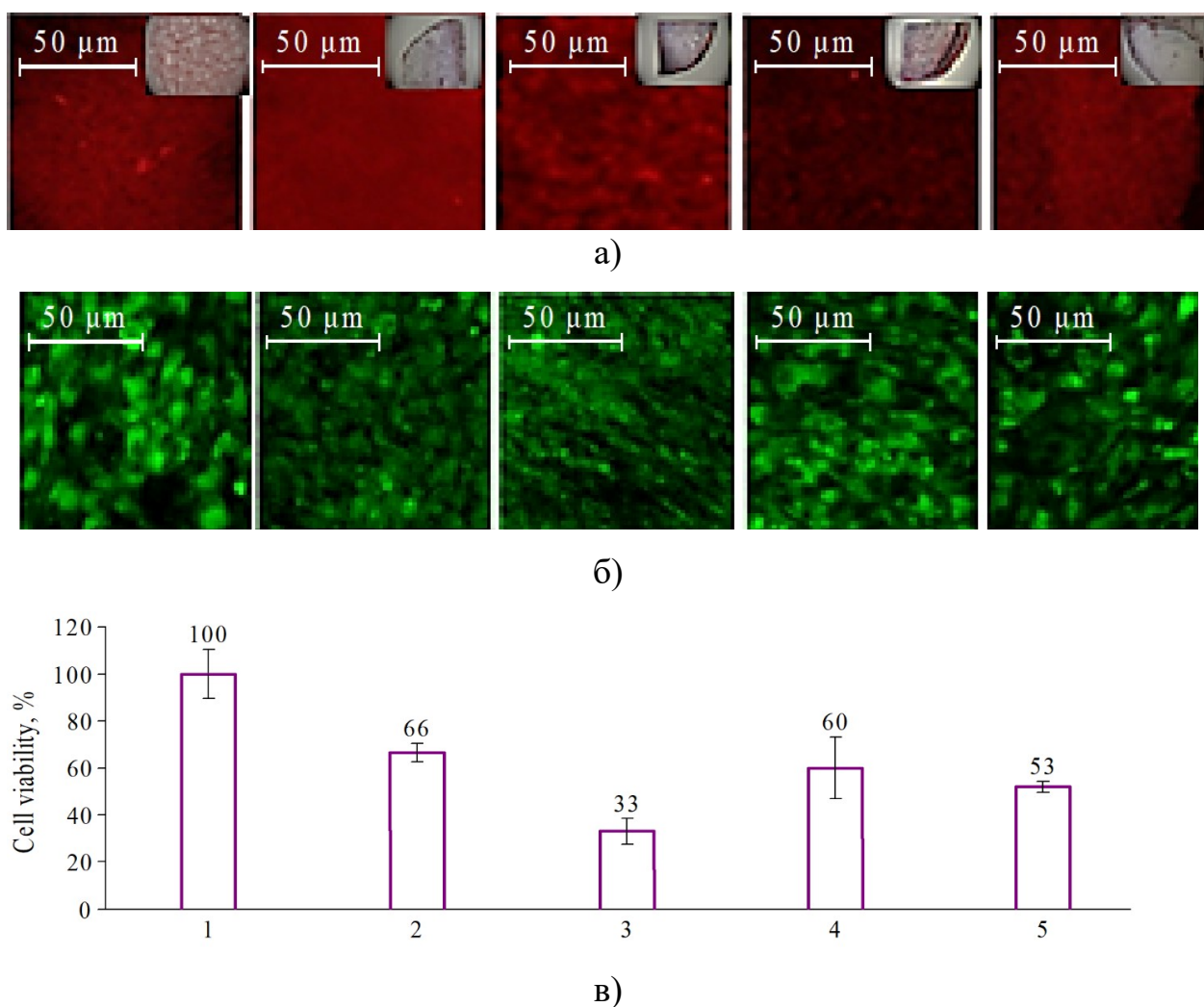
У табл. 5.6 представлено дані про склад і параметри пресування розроблених нами керамічних виробів на основі частково стабілізованого нанопорошку діоксиду цирконію.

Таблиця 5.6 – Режими гарячого пресування керамічних і композиційних виробів для різних порошкових сумішей

№	Склад матеріалу	T, °C	t, хв	P, МПа
1	ZrO <sub>2</sub> -5%CeO <sub>2</sub> -10%SiC	1300	10	35
2	ZrO <sub>2</sub> -5%CeO <sub>2</sub>	1300	3	35
3	ZrO <sub>2</sub> -5%CeO <sub>2</sub>	1400	3	35
4	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -20%SiO <sub>2</sub> -10%ZrO <sub>2</sub>	1600	5	35

#### 5.4 Дослідження біосумісності матеріалів для біоінженерії

Дослідження біосумісності керамічних виробів проводили шляхом культивування клітинної лінії MG-63 (лінія остеосаркоми людини) на поверхні зразків. Для того щоб перевірити здатність різних матеріалів підтримувати відкладення позаклітинного матриксу, схожого на кістковий, у клітинній лінії остеобластів людини MG-63, кальцієві відкладення забарвлювали червоним Alizarin S після 28-денного культивування *in vitro*. [172]. Усі значення абсорбції (Ab) були нормовані на контрольну підкладку з полістиролу (Ab зразка \*100/ Ab контролю). Результати досліджень ілюструє рис. 5.1.



а) флуоресцентна візуалізація відкладення кальцію в екстрацелюлярному матриксі MG-63 (вставка, кольоровий огляд матеріалів і клітин, забарвлених червоним Alizarin S); б) жива візуалізація флуоресцентно мічених клітин MG-63; в) рівень метаболічної активності клітин MG-63

1 – полістирол; 2 –  $\text{ZrO}_2$ -5% $\text{CeO}_2$ -10% $\text{SiC}$  ( $T=1300\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $t=10\text{ хв}$ ); 3 – кераміка  $\text{ZrO}_2$ -5% $\text{CeO}_2$  ( $T=1300\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $t=\text{хв}$ ); 4 – кераміка  $\text{ZrO}_2$ -5% $\text{CeO}_2$ ,  $T=1400\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $t=3\text{ хв}$ ); 5 – композит  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -20% $\text{SiO}_2$ -10% $\text{ZrO}_2$  ( $T=1600\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $t=5\text{ хв}$ )

Рисунок 5.1 – результати дослідження життєздатності клітин MG-63 після 28 днів культивування на різних матеріалах

На рис. 5.1,(а) видно, що зразок складу  $\text{ZrO}_2$ -5мас.%  $\text{CeO}_2$ , консолідований при  $1400^\circ\text{C}$  та часі витримки 3 хв, показав найменшу кількість кальцифікованого матриксу, однак, живі клітини, забарвлені в

зелений колір (рис. 5.1б), покривають поверхню матеріалу з метаболічною активністю 60% порівняно з полістиролом (рис. 5.1в). Таким чином, цей матеріал добре підтримує проліферацію клітинної лінії MG-63, але не індукує клітини до утворення кістки.

Ці результати, а також можливість підтримувати остеогенну здатність клітинної лінії остеобластів людини MG-63, засвідчили, що кераміки складу  $\text{ZrO}_2\text{--}5\%\text{CeO}_2\text{--}10\%\text{SiC}$ , консолідовані за  $T=1300\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $t=10\text{ хв.}$ , та  $\text{ZrO}_2\text{--}5\%\text{CeO}_2$ , одержані за температури  $T=1400\text{ }^\circ\text{C}$  впродовж  $t=3\text{ хв.}$ , можуть бути корисними для поліпшення біосумісності клітин MG-63 *in vitro*.

Характер змочуваності відіграє важливу роль в оцінці osteointegraції медичних імплантатів у кісткову тканину [173]. Гідрофільність, вимірювана як функція контактного кута води (WCA), вважається одним з основних чинників, що впливають на абсорбцію білка і клітинне прикріплення фібробластів ясен людини до абатментів імплантатів [174-175].

Змочуваність спечених керамічних та композиційних матеріалів оцінювали шляхом вимірювання крайового кута краплі дистильованої води. Відомо, що на змочуваність поверхні впливають три сили: поверхневий натяг рідини, поверхневий натяг твердого тіла (тобто поверхнева вільна енергія) і міжфазний натяг між твердим тілом і рідиною. У роботі [176] повідомляється, що кераміка на основі  $\text{ZrO}_2$ , яка використовується для виготовлення абатментів, демонструє певну гідрофобну поведінку, при цьому крайові кути іноді перевищують гідрофільний поріг у  $40^\circ$  більш ніж удвічі. Гідрофільні поверхні медичних керамік сприятливі для адгезії первинної культури фібробластів ясен людини (HGF), що передбачає формування хорошого ущільнення м'яких тканин навколо абатмента [177].

Основними параметрами, що впливають на контактний кут, є [178]: структура поверхні (шорсткість) і склад твердого тіла, склад розплавленого металу і його чистота, вид газового середовища (глибокий вакуум, атмосфера інертного газу або кисню), температура і час контакту.

Атмосферно-плазмова обробка здатна змінити властивості поверхні

матеріалу шляхом очищення та зміни кристалічності, не спричиняючи структурні зміни та регулюючи гідрофобність та гідрофільність поверхні зматеріалів з метою розширення їх функціональності.

Вимірювання кута змочування здійснювали за кімнатної температури за методом сидячої краплі дистильованої води, плазмову обробку було проведено протягом 1 хв за 0.4 мБар за атмосфери  $O_2$ ; повторне вимірювання величини крайового кута проводили одразу після вилучення зразків із плазмової камери. Величина і вид кута змочування досліджуваних зразків до і після плазмової обробки представлені в табл. 5.7 і на рис. 5.2 відповідно. SEM-знімки поверхні зразків розроблених керамічних та композиційних матеріалів надані на рис. 5.3.

Як показали дослідження, усі дослідні зразки проявили гідрофільний характер, причому режим плазмової обробки спричиняє значне зменшення величини кута змочування. Таким чином, плазмова обробка керамічних систем є надзвичайно ефективною в поліпшенні поверхневих властивостей матеріалу без шкоди для об'ємних властивостей, таких як механічна жорсткість і міцність.

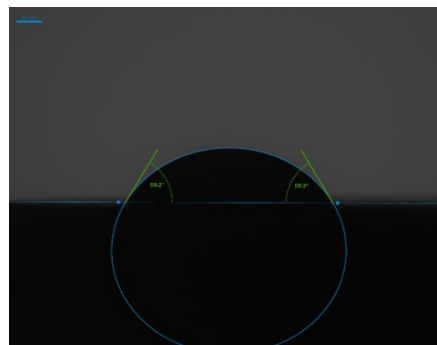
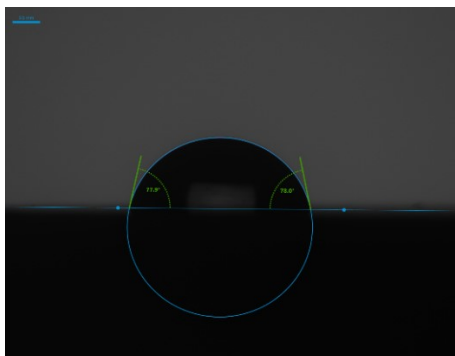
Сформована кераміка має ущільнену структуру із середнім розміром зерна близько 3мкм. Розроблений лабораторний спосіб синтезу композиційних нанопорошків дає змогу підвищити дисперсність внесених компонентів, запобігти розшаруванню та забезпечити рівномірний розподіл частинок у кераміці.

Таблиця 5.7 – Величина і кут змочування досліджуваних зразків до і після плазмової обробки.

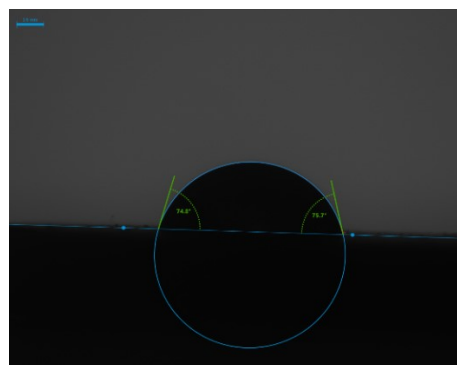
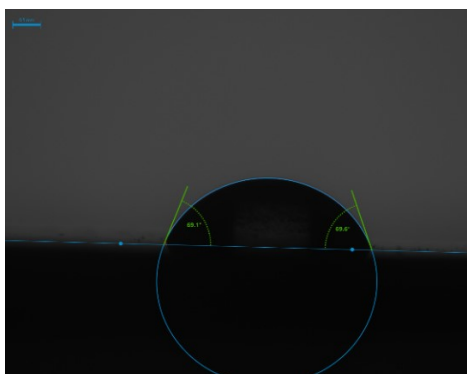
Зразок	WCA, °	st.dev.	WCA після плазмової обробки, °	st.dev.
$ZrO_2-5\%CeO_2-10\%SiC$	78,12	4,95	58	1,92
$ZrO_2-5\%CeO_2, 1300^\circ C$	74,11	4,87	73,61	5,59
$ZrO_2-5\%CeO_2, 1400^\circ C$	72,34	1,75	70,48	6,25
$Al_2O_3-20\%SiO_2-10\%ZrO_2$	71,97	3	66,65	1,97



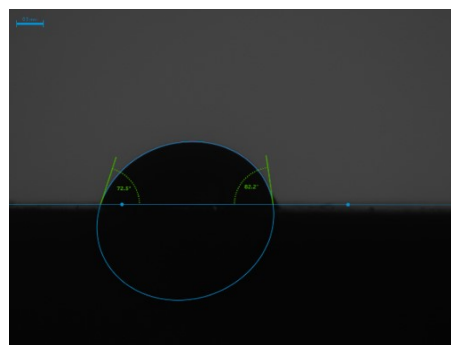
$ZrO_2-5\%CeO_2-10\%SiC$



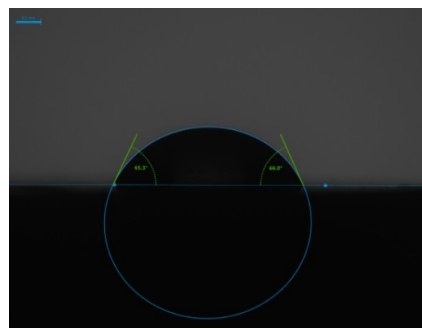
$ZrO_2-5\%CeO_2$  ( $T_{cnik.}=1300\text{ }^\circ\text{C}$ )



$ZrO_2-5\%CeO_2$  ( $T_{cnik.}=1400\text{ }^\circ\text{C}$ )



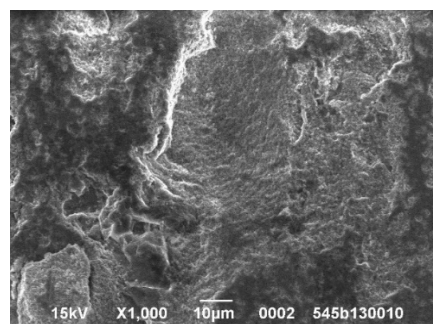
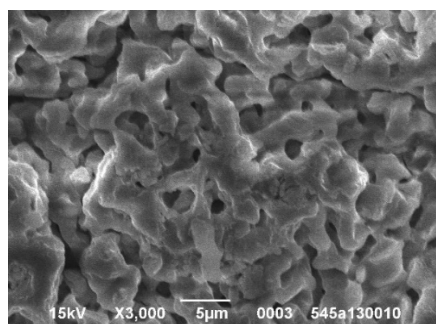
$Al_2O_3-20\%SiO_2-10\%ZrO_2$



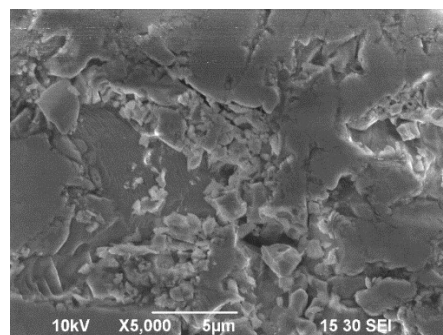
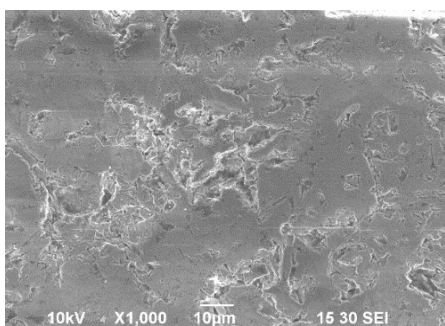
а)

Б)

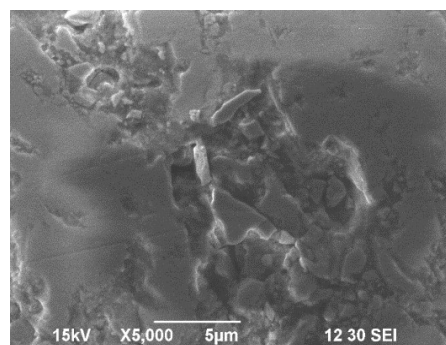
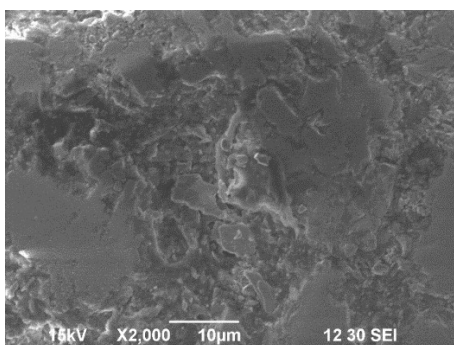
Рисунок 5.2 – Зовнішній вигляд краплі дистильованої води, що сидить на поверхні зразків до (а) і після плазмової обробки (б)



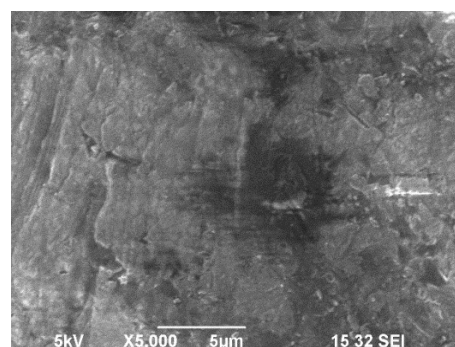
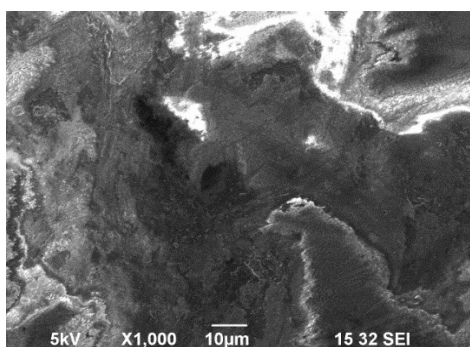
a)



б)



в)



г)

- a)  $\text{ZrO}_2$ -5% $\text{CeO}_2$ -10%SiC, б)  $\text{ZrO}_2$ -5% $\text{CeO}_2$ , 1300°C,  
 в)  $\text{ZrO}_2$ -5% $\text{CeO}_2$ , 1400°C; г)  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -20% $\text{SiO}_2$ -10% $\text{ZrO}_2$

Рисунок 5.3 – SEM-знімки поверхні зразків оптимального складу

### 5.5 Висновки до розділу 5

Піскоструминні випробування показали, що сопло з внутрішнім діаметром 8 мм і довжиною 30 мм, виготовлене з керамічного композиту  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--}20\%\text{SiO}_2\text{--}10\%\text{ZrO}_2$ , витримує роботу при тиску 0.4 МПа. В ході випробувань тривалість роботи цього сопла становила 240 хв, що на 16 % більше у порівнянні з іншими матеріалами.

Дослідження життєздатності клітин MG-63 дозволило встановити, що керамічний матеріал складу  $\text{ZrO}_2\text{--}5\%\text{CeO}_2$ , консолідований за температури 1400 °C впродовж 3 хв, здатний підтримувати проліферацію клітин, проте не стимулює їх до активного утворення кісткової тканини. Композитний матеріал складу  $\text{ZrO}_2\text{--}5\%\text{CeO}_2\text{--}10\%\text{SiC}$ , консолідований за температури 1300°C впродовж 10 хв, показав високі показники біосумісності та здатність підтримувати остеогенну активність клітин MG-63. Такий матеріал має потенціал для застосування в галузі регенеративної медицини завдяки здатності стимулювати зростання тканин та підтримувати клітинну активність. Дослідження змочуваності керамічних матеріалів показало, що всі зразки дослідних матеріалів і виявляють гідрофільний характер після плазмової обробки, що покращує їхню адгезію до клітин, тим самим підвищуючи їх біосумісність.

## ВИСНОВКИ

В дисертаційній роботі вирішено важливу науково-практичну задачу розробки складів і технології одержання двохкомпонентних керамік ( $\text{ZrO}_2\text{--Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2\text{--CeO}_2$ ) та композитів ( $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2\text{--ZrO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2\text{--Y}_2\text{O}_3\text{--SiC}$ ) з покращеними механічними характеристиками для використання як матеріалів інструментального і біонженерного призначення.

1 Методом осадження з фторидних розчинів синтезовано нанопорошки  $\text{ZrO}_2$  з розміром сферичних часток рентгеноаморфного прекурсору 10-18 нм, які утворюють агломерати із середнім розміром 5 – 7 мкм. Одержані в результаті відпалу продуктів синтезу нанопорошки відповідають вимогам ISO 13356:2015.

2 Визначено характер впливу термообробки прекурсору та добавки полівінілового спирту на фазовий склад продуктів синтезу, морфологію часток і розміри новоутворень. Визначені оптимальні технологічні параметри синтезу нанопорошків діоксиду цирконію, які забезпечують формування дрібнодисперсних сферичних часток: концентрація цирконію у фосфатному розчині 0,02–0,04 моль/л, масове співвідношення  $m(\text{Zr}) : m(\text{PVS}) = 1,0 : 0,1$  та відпал прекурсору за температури 800 °С. Вказані умови ведення процесу забезпечують формування баделетів у продуктах синтезу та сприяють зменшенню розмірів агломератів, що може бути пов'язане з поступовим формуванням дальнього порядку розташування атомів у структурі тетрагонального  $\text{ZrO}_2$ .

3 Встановлені раціональні умови компактування керамічних і композиційних матеріалів шляхом електроконсолідації з пропусканням змінного струму синтезованих порошків  $\text{ZrO}_2$  із оксидами-стабілізаторами ( $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CeO}_2$ ) та добавками  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{SiC}$ , а саме: температура спікання 1400–1500 °С із витримкою 3–5 хв (залежно від складу композиції) за постійного тиску 45 МПа. Встановлено параметри моделі ущільнення нанорозмірних порошків на основі  $\text{ZrO}_2$  для процесу електроконсолідації, які добре узгоджуються з даними експериментів.

4 З використанням сумішей на основі синтезованих нанопорошків частково стабілізованого  $\text{ZrO}_2$  шляхом електроконсолідації отримано керамічні і композиційні матеріали з підвищеними фізико-механічними властивостями. Встановлено, що композити оптимального складу ( $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--}20\%\text{SiO}_2\text{--}10\%\text{ZrO}_2$  та

$\text{ZrO}_2\text{--}5\%\text{CeO}_2\text{--}20\%\text{SiC}$ ), характеризуються високими показниками мікротвердості та тріщиностійкості:  $H_V = 19,76$  ГПа;  $K_{IC} = 13,19$  МПа $\cdot\text{м}^{1/2}$  та  $H_V = 16,84$  ГПа;  $K_{IC} = 15,19$  МПа $\cdot\text{м}^{1/2}$  відповідно.

5 Дослідження мікроструктури одержаних матеріалів показали, що використання запропонованих технологічних рішень, забезпечує високу дисперсність вихідних компонентів, рівномірність їх розподілу, що виключає розшарування виробів при спіканні та сприяє підвищенню показників міцності, твердості і тріщиностійкості. Результати статистичного аналізу механічних властивостей ( $\sigma_{зг}$ ,  $H_V$ ) з використанням двопараметричного розподілу Вейбулла свідчать про високу надійність розроблених керамічних матеріалів.

6 З використанням розроблених матеріалів виготовлено сопла та проведено їх випробування. Визначено технологічні параметри піскоструминної обробки керамічного сопла з внутрішнім діаметром 8 мм і довжиною 30 мм, виготовленого з композиту складу  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--}20\%\text{SiO}_2\text{--}10\%\text{ZrO}_2$  та встановлено підвищення ефективності роботи сопла на 16% при обробці сталевих труб для видалення іржі перед нанесенням захисної фарби.

7 За результатами досліджень біосумісності одержаних керамічних композитів шляхом культивування клітинної лінії MG-63 (лінія остеосаркоми людини) на поверхні зразків встановлено, що кераміка складу  $\text{ZrO}_2\text{--}5\%\text{CeO}_2\text{--}10\%\text{SiC}$ , одержана методом електроконсолідації за температури 1300 °C впродовж 10 хв, має показник біосумісності 66 % та підтримує остеогенну активність клітин MG-63. Показано ефективність дії плазмової обробки керамічних матеріалів на гідрофільність поверхні, що позитивно впливає на адгезію до клітин.

8 За результатами експериментальних досліджень встановлено можливість використання розроблених композитів як функціональних матеріалів інструментального призначення з покращеними властивостями, а також матеріалів біоінженерного призначення, що підтверджено результатами їх випробувань (Додатки Б і В). Результати роботи впроваджені у навчальний процес (Додаток Д).

9 Розроблено рецептурно-технологічні параметри для забезпечення повного циклу виготовлення цирконієвих керамічних та композиційних матеріалів на основі вітчизняної сировини з використанням енергоефективних сучасних методів синтезу та консолідації нанорозмірних порошків.

## СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ ІНФОРМАЦІЇ

1. Bocanegra-Bernal M. H., de la Torre S. D. Phase transitions in zirconium dioxide and related materials for high performance engineering ceramics. *Journal of Materials Science*. 2002. Vol. 37. P. 4947–4971 (2002). URL: <https://doi.org/10.1023/A:1021099308957>.
2. Subbarao E. C., Maiti H. S., Srivastava K. K. Martensitic transformation in zirconia. *Physica Status Solidi (a)*. 1974. Vol. 21, no. 1. P. 9–40. URL: <https://doi.org/10.1002/pssa.2210210102>.
3. Haines J., Leger J. M., Atouf A. Crystal structure and equation of state of cotunnite-type zirconia. *Journal of the American Ceramic Society*. 1995. Vol. 78, no. 2. P. 445–448. URL: <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1995.tb08822.x>.
4. Saridag S., Tak O., Alniacik G. Basic properties and types of zirconia: An overview. *World Journal of Stomatology*. 2013. Vol. 2, no. 3. P. 40–47. URL: <https://doi.org/10.5321/wjs.v2.i3.40>.
5. Zirconia based dental ceramics: structure, mechanical properties, biocompatibility and applications / C. Gautam et al. *Dalton Transactions*. 2016. Vol. 45, no. 48. P. 19194–19215. URL: <https://doi.org/10.1039/c6dt03484e>.
6. Saridag S., Tak O., Alniacik G. Basic properties and types of zirconia: An overview. *World Journal of Stomatology*. 2013. Vol. 2, no. 3. P. 40–47. URL: <https://doi.org/10.5321/wjs.v2.i3.40>.
7. Nanostructured Pure and Doped Zirconia: Synthesis and Sintering for SOFC and Optical Applications / M. Prakasam et al. *Sintering Technology – Method and Application*. 2018. URL: <https://doi.org/10.5772/intechopen.81323>.
8. Tani E., Yoshimura M., Somiya S. Revised Phase Diagram of the System ZrO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub> Below 1400°C. *Journal of the American Ceramic Society*. 1983. Vol. 66, no. 7. P. 506–510. URL: <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1983.tb10591.x>.

9. Kwaśny J., Balcerzak W. Characteristics of selected methods for the synthesis of nanometric zirconium oxide – critical review. *Czasopismo Techniczne*. 2017. Vol. 2. P. 109–122. URL: <https://doi.org/10.4467/2353737xct.17.021.6214>.
10. Lamnini, S., Pugliese, D., Baino, F. Zirconia-based ceramics reinforced by carbon nanotubes: a review with emphasis on mechanical properties. *Ceramics*. 2023. no. 6, P.1705–1734. URL: <https://doi.org/10.3390/ceramics6030105>.
11. Garibay'Alvarado J. A., Reyes-López S. Y. Sol–Gel Ceramics for SEIRAS and SERS Substrates. *Crystals*. 2021. Vol.11, no. 4. P.439. URL: <https://doi.org/10.3390/cryst11040439>.
12. Silva D. G., Vasconcelos W. L. Effect of sol-gel processing parameters on structure of zirconia. *Ceramica*. 2019. Vol.65, suppl 1. P. 17–21. URL: <https://doi.org/10.1590/0366-6913201965s12606>.
13. Piticescu R., Monty C., Millers D. Hydrothermal synthesis of nanostructured zirconia materials: Present state and future prospects. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2005. Vol.109, no. 1. P. 102–106. URL: <https://doi.org/10.1016/j.snb.2005.03.092>.
14. Synthesis and characterization of nanocrystalline zirconia by hydrothermal method / K. G. Kanade et al. *Materials Research Bulletin*. 2008. Vol. 43, no. 3. P. 723–729.
15. Behbahani A., Rowshanzamir S., Esmailifar A. Hydrothermal Synthesis of Zirconia Nanoparticles from Commercial Zirconia. *Procedia Engineering*. 2012. Vol. 42. P. 908–917. URL: <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2012.07.483>.
16. Szepesi C. J., Adair J. H. High yield hydrothermal synthesis of Nano-Scale zirconia and YTZP. *Journal of the American Ceramic Society*. 2011. Vol. 94, no. 12. P. 4239–4246. URL: <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2011.04806.x>.
17. Malik M. A., Wani M. Y., Hashim M. A. Microemulsion method: A novel route to synthesize organic and inorganic nanomaterials. *Arabian Journal of Chemistry*. 2012. Vol. 5, no. 4. P. 397–417. URL: <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2010.09.027>.

18. Fabrication of yttria stabilized zirconia nanoparticles by the reverse microemulsion method for SOFC applications / S. Vatansever et al. *Materials Science – Poland*. 2010. Vol. 28, no. 1. P. 85–91.
19. Green synthesis of  $\text{ZrO}_2$  nanoparticles and nanocomposites for biomedical and environmental applications: a review / T. V. Tran et al. *Environmental Chemistry Letters*. 2022. Vol. 20, no. 2. P. 1309–1331. URL: <https://doi.org/10.1007/s10311-021-01367-9>.
20. Shanthi S., Sri Nisha Tharani S. Green Synthesis of Zirconium Dioxide ( $\text{ZrO}_2$ ) Nano Particles Using Acalypha Indica Leaf Extract. *International Journal of Engineering and Applied Sciences*. 2016. Vol. 3, no. 4. P. 23–25.
21. Synthesis of  $\text{ZrO}_2$  and its composite with activated carbon for lead adsorption and antibacterial applications / Alhan S. et al. *Hybrid Advances*. Vol. 7, no. 100321. URL: <https://doi.org/10.1016/j.hybadv.2024.100321>.
22. Controlled Synthesis of  $\text{ZrO}_2$  Nanoparticles with Tailored Size, Morphology and Crystal Phases via Organic/Inorganic Hybrid Films / A. Bumajdad et al. *Scientific Reports*. 2018. Vol. 8. Article 3695. URL: <https://doi.org/10.1038/s41598-018-22088-0>.
23. Аналітична хімія. Хімічні методи аналізу: навчальний посібник / Л.П.Циганок, Т.О.Бубель, А.Б.Вишнікін, О.Ю.Вашкевич; За ред. проф. Л.П.Циганок - Дніпропетровськ: ДНУ ім. О.Гончара, 2014. 252 с.
24. Ammonia-induced precipitation of zirconyl chloride and zirconyl–yttrium chloride solutions under industrially relevant conditions./ Carter, G. A. et al. *Powder Technology*. Vol. 188, no. P. 222–228. URL: <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2008.04.087>.
25. Synthesis of  $\text{TiO}_2$  nanoparticles out of fluoride solutions / D. Sofronov et al. *Journal of Materials Research and Technology*. 2022. Vol. 17. P. 2267–2279. URL: <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2022.02.002>.
26. A Study on the Formation and Sintering of Powders Synthesized from  $\text{ZrO}_2$  Micro- and Nanoparticles from Fluoride Solutions / E. S. Gevorkyan et al.



*Journal of Superhard Materials*. 2023. Vol. 45, no. 1. P. 31–45. URL: <https://doi.org/10.3103/S1063457623010057>.

27. Preparation of nano-sized 6MgO–2Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–ZrO<sub>2</sub> powders by a combined co-precipitation and high-energy ball milling process / H. Qiu et al. *Ceramics International*. 2022. Vol. 48, no. 13. P. 19166–19173. URL: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.03.207>.

28. Zhang Y. F., Wang K. J., Hu J. Effect of Ball Milling on the Properties of Zirconia Powder Prepared by Alcohol-Aqueous Coprecipitation Method. *Key Engineering Materials*. 2013. Vol. 544, P. 34–37. URL: <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/kem.544.34>.

29. Goyal R., Deshpande S. P., Singare S. S. Synthesis of ZrO<sub>2</sub> Nanopowder using High Energy Ball Mill and Characterization. *Journal of Materials Science & Surface Engineering*. 2016. Vol. 4, no. 2. P. 360–363.

30. Gaffet E., Le Caër G. Mechanical Milling. *Nanomaterials and Nanochemistry*. Berlin, Heidelberg, 2007. P. 455–471. URL: [https://doi.org/10.1007/978-3-540-72993-8\\_19](https://doi.org/10.1007/978-3-540-72993-8_19).

31. Method of producing nanoscale powders by quenching of vapors : patent 5788738 United States. Published on 04.08.1998. URL: <https://www.freepatentsonline.com/5788738.html>.

32. Anselmi-Tamburini U. Spark Plasma Sintering. *Encyclopedia of Materials: Technical Ceramics and Glasses*. 2019. URL: <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-803581-8.11730-8>.

33. Synthesis of nanostructured Al–Mg–SiO<sub>2</sub> metal matrix composites using high-energy ball milling and spark plasma sintering / J. Bhatt et al. *Journal of Alloys and Compounds*. 2012. Vol. 536, suppl. 1. P. S35–S40. URL: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2011.12.062>.

34. Properties of Cu-based nanocomposites produced by mechanically-activated self-propagating high-temperature synthesis and spark-plasma sintering / J. S. Kim et al. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. 2010. Vol. 10, no. 1. P. 252–257. URL: <https://doi.org/10.1166/jnn.2010.1523>.

35. Singh A., Harimkar S. P. Spark plasma sintering of in situ and ex situ iron-based amorphous matrix composites. *Journal of Alloys and Compounds*. 2010. Vol. 497, no. 1–2, P. 121–126. URL: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.03.081>.
36. Challenges and Opportunities for Spark Plasma Sintering: A Key Technology for a New Generation of Materials / M. Suarez et al. *Sintering Applications*. 2013. URL: <https://doi.org/10.5772/53706>.
37. Hennicke J., Kessel T., Raethel J. Enhancements on Fast Sintering Systems Promote Transfer from the Lab to Industrial Applications. *Advanced Processing and Manufacturing Technologies for Nanostructured and Multifunctional Materials III*. Hoboken, NJ, USA, 2017. P. 11–20. URL: <https://doi.org/10.1002/9781119321736.ch2>.
38. Non-traditional processing of materials using spark plasma sintering / A. Nisar et al. *Ceramics*. 2021. Vol. 4, no. 1. P. 20–39. URL: <https://doi.org/10.3390/ceramics4010003>.
39. Warm dynamic compaction of Al6061/SiC nanocomposite powders / G. Majzoobi et al. *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part L: Journal of Materials: Design and Applications*. 2015. Vol. 230, no. 2. P. 375–387. URL: <https://doi.org/10.1177/1464420714566628>.
40. Wojtaszek M., Dudek P. Influence of closed-die hot compaction parameters on selected properties of pm Al-Si-Fe-Cu materials. *Metallurgy and Foundry Engineering*. 2010. Vol. 36, no. 2. P. 91–96. URL: <https://doi.org/10.7494/mafe.2010.36.2.91>.
41. Spark plasma sintered Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–YSZ–TiO<sub>2</sub> composites: Processing, characterization and in vivo evaluation / O. Ormanci et al. *Materials Science and Engineering: C*. 2014. Vol. 40. P. 16–23. URL: <https://doi.org/10.1016/j.msec.2014.03.041>.
42. Sintered nanocomposites ZrO<sub>2</sub>-WC obtained with field assisted hot pressing / E. Gevorkyan et al. *Composite Structures*. 2021. Vol. 259. Article 113443. URL: <https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2020.113443>.

43. Mebrahitom Asmelash G., Mamat O., Faiz Ahmad. Toughening mechanisms of  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2\text{--ZrO}_2$  composite materials. *Ceramics – Silikáty*. 2012. Vol. 56, no. 4. P. 360–366.
44. Peculiarities of the Phase Formation during Electroconsolidation of  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2\text{--ZrO}_2$  Powders Mixtures / Z. Krzysiak et al. *Materials*. 2022. Vol. 15, no. 17. Article 6073. URL: <https://doi.org/10.3390/ma15176073>
45. Corrosion behavior of  $\text{ZrO}_2\text{--SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3$  refractories in lead silicate glass melts / R. A. Rahimi et al. *Journal of the European Ceramic Society*. 2011. Vol. 31, no. 5. P. 715–721. URL: <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2010.11.022>.
46. Thermal shock and fatigue behavior of pressureless sintered  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2\text{--ZrO}_2$  composites / G. Mebrahitom Asmelash et al. *Journal of Advanced Ceramics*. 2015. Vol. 4, no. 3. P. 190–198. URL: <https://doi.org/10.1007/s40145-015-0146-0>.
47. Dense mullite zirconia composites obtained from the reaction sintering of milled stoichiometric alumina zircon mixtures by SPS / N. M. Rendtorff et al. *Ceramics International*. 2014. Vol. 40, no. 3. P. 4461–4470. URL: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.08.119>.
48. Вогнезахисні покриття на основі наповнених оксидними компонентами силіційорганічних сполук / М. М. Гивлюд та ін. *Пожарна безпека*. 2009. № 14. С. 44–49.
49. Bacterial colonization of zirconia ceramic surfaces: An in vitro and in vivo study / L. Rimondini et al. *The International Journal of Oral & Maxillofacial Implants*. 2002. Vol. 17, no. 6. P. 793–798.
50. Comparison of zirconia and titanium implants after a short healing period. A pilot study in minipigs / B. Stadlinger et al. *International Journal of Oral and Maxillofacial Surgery*. 2010. Vol. 39, no. 6. P. 585. URL: <https://doi.org/10.1016/j.ijom.2010.01.015>.
51. Radiopacity of zirconia-based all-ceramic crown systems / F. Martinez-Rus et al. *The International Journal of Prosthodontics*. 2010. Vol. 24, no. 2. P. 144–146.

52. Biocompatibility and resorption of a radiopaque premixed calcium phosphate cement / J. Aberg et al. *Journal of Biomedical Materials Research Part A*. 2012. Vol. 100, no. 5. P. 1269–1278. URL: <https://doi.org/10.1002/jbm.a.34065>.
53. Radiopacity and cytotoxicity of Portland cement containing zirconia doped bismuth oxide radiopacifiers / Chen C. et al. *Journal of Endodontics*. 2014. Vol. 40, no. 2. P. 251–254. URL: <https://doi.org/10.1016/j.joen.2013.07.006>.
54. Afzal A. Implantable zirconia bioceramics for bone repair and replacement: A chronological review. *Materials Express*. 2014. Vol. 4, no. 1. P.1–12. URL: <https://doi.org/10.1166/mex.2014.1148>.
55. Bona A. D., Pecho O. E., Alessandretti R. (2015). Zirconia as a Dental Biomaterial. *Materials (Basel)*. 2015. Vol. 8, no. 8. P. 4978–4991. URL: <https://doi.org/10.3390/ma8084978>.
56. Reliability and properties of ground Y-TZP-zirconia ceramics / R. G. Luthardt et al. *Journal of Dental Research*. 2002. Vol. 81, no. 7. P. 487–491. URL: <https://doi.org/10.1177/154405910208100711>.
57. Influence of CAD-CAM diamond bur deterioration on surface roughness and maximum failure load of Y-TZP-based restorations / P. H. Corazza et al. *The American Journal of Dentistry*. 2015. Vol. 28, no. 2. P. 95–99.
58. Denry I., Kelly J. R. State of the art of zirconia for dental applications. *Dental Materials*. 2008. Vol. 24, no 3. P. 299–307. URL: <https://doi.org/10.1016/j.dental.2007.05.007>.
59. Liu D., Matinlinna J. P., Pow E. H. N. Insights into porcelain zirconia bonding. *Journal of Adhesion Science and Technology*. 2012. Vol. 26, no. 8–9. P. 1249–1265. URL: <https://doi.org/10.1163/156856111X593586>.
60. Christensen R. P., Ploeger B. J. A clinical comparison of zirconia, metal and alumina fixed-prosthesis frameworks veneered with layered or pressed ceramic: A three-year report. *The Journal of the American Dental Association*. 2010. Vol. 141, no. 1. P. 1317–1329. URL: <https://doi.org/10.14219/jada.archive.2010.0076>.

61. Five-year clinical results of zirconia frameworks for posterior fixed partial dentures / I. Sailer et al. *The International Journal of Prosthodontics*. 2007. Vol. 20, no. 4. P. 383–388.
62. Influence of hot isostatic pressing on ZrO<sub>2</sub>–CaO dental ceramics properties / A. Gionea et al. *International Journal of Pharmaceutics*. 2016. Vol. 510, no. 2. P. 439–448. URL: <https://doi.org/10.1016/j.ijpharm.2015.10.044>.
63. Influence of hot isostatic pressing on ZrO<sub>2</sub>–CaO dental ceramics properties / A. Gionea et al. *International Journal of Pharmaceutics*. 2016. Vol. 510, no. 2. P. 439–448. URL: <https://doi.org/10.1016/j.ijpharm.2015.10.044>.
64. Cytotoxicity and bonding property of dental ceramics / M. Uo et al. *Dental Materials*. 2003. Vol. 19, no. 6. P. 487–492. URL: [https://doi.org/10.1016/s0109-5641\(02\)00094-5](https://doi.org/10.1016/s0109-5641(02)00094-5).
65. Chevalier J. What future for zirconia as a biomaterial? *Biomaterials*. 2006. Vol. 27, no. 4. P. 535–543. URL: <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2005.07.034>.
66. The tetragonal monoclinic transformation in zirconia: lessons learned and future trends/ J. Chevalier et al. *Journal of the American Ceramic Society*. 2009. Vol. 92, no. 9. P. 1901–1920. URL: <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2009.03278.x>.
67. In vitro evaluation of lowtemperature aging effects and finishing procedures on the flexural strength and structural stability of Y-TZP dental ceramics / H. P. Papanagiotou et al. *Journal of Prosthetic Dentistry*. 2006. Vol. 96, no. 3. P. 154–164. URL: <https://doi.org/10.1016/j.prosdent.2006.08.004>.
68. Biaxial flexure strength and low temperature degradation of Ce-TZP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocomposite and Y TZP as dental restoratives / S. Ban et al. *Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials*. 2008. Vol. 87, no. 2. P. 492–498. URL: <https://doi.org/10.1002/jbm.b.31131>.
69. Denry I. L., Peacock J. J., Holloway J. A. Effect of heat treatment after accelerated aging on phase transformation in 3Y-TZP. *Journal of Biomedical*

*Materials Research Part B: Applied Biomaterials*. 2010. Vol. 93, no. 1. P. 236–243. URL: <https://doi.org/10.1002/jbm.b.31580>.

70. Hydrothermal degradation of a 3Y-TZP translucent dental ceramic: a comparison of numerical predictions with experimental data after 2 years of aging / M. Cattani-Lorente et al. *Dental Materials*. 2016. Vol. 32, no. 3. P. 394–402. URL: <https://doi.org/10.1016/j.dental.2015.12.015>.

71. Keuper M., Berthold C., Nickel K. G. Long-time aging in 3 mol.% yttria-stabilized tetragonal zirconia polycrystals at human body temperature. *Acta Biomaterialia*. 2014. Vol. 10, no. 2. P. 951–959. URL: <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2013.09.033>.

72. ISO 13356:2015. Implants for surgery – Ceramic materials based on yttria-stabilized tetragonal zirconia (Y-TZP). [Effective from 09.2015]. Official edition. 2015. 13 p. URL: <https://www.iso.org/standard/62373.html>.

73. Critical effect of cubic phase on aging in 3mol% yttria-stabilized zirconia ceramics for hip replacement prosthesis / J. Chevalier et al. *Biomaterials*. 2004. Vol. 25, no. 24. P. 5539–5545. URL: <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2004.01.002>.

74. Özcan M., Volpato C. A. M., Fredel M. C. Artificial Aging of Zirconium Dioxide: An Evaluation of Current Knowledge and Clinical Relevance. *Current Oral Health Reports*. 2016. Vol. 3. P. 193–197. URL: <https://doi.org/10.1007/s40496-016-0096-9>.

75. Effect of sintering temperature on microstructure and properties of zirconia ceramics for the needs of nuclear energy/ Chernov I. *East European Journal of Physics*. 2024. Vol. 4. P. 208–214. URL: <https://doi.org/10.26565/2312-4334-2024-4-20>.

76. Deville S., Chevalier J., Gremillard L. Influence of surface finish and residual stresses on the ageing sensitivity of biomedical grade zirconia. *Biomaterials*. 2006. Vol. 27, no. 10. P. 2186–2192. doi: URL: <https://doi.org/10.1007/10.1016/j.biomaterials.2005.11.021>.

77. The Tetragonal-Monoclinic Transformation in Zirconia: Lessons Learned and Future Trends / J. Chevalier et al. *Journal of the American Ceramic Society*. 2009. Vol. 92, no. 9. P. 1901–1920. URL: <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2009.03278.x>.
78. Szutkowska M. Fracture resistance behavior of alumina–zirconia composites. *Journal of Materials Processing Technology*. 2004. Vol. 153–154. P. 868–874. URL: <https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2004.04>.
79. Synthesis of TiO<sub>2</sub> nanoparticles out of fluoride solutions / D. Sofronov et al. *Journal of Materials Research and Technology*. 2022. Vol. 17. P. 2267–2279. URL: <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2022.02.002>.
80. Formation of TiO<sub>2</sub> particles during thermal decomposition of Ti(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>, TiOF<sub>2</sub> and TiOSO<sub>4</sub> / D. Sofronov et al. *Journal of Materials Research and Technology*. 2020. Vol. 9, no. 6. P. 12201–12212. URL: <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2020.08.115>.
81. Нові керамічні композиційні матеріали інструментального призначення: монографія / Р. В. Вовк та ін. Харків: ХНУ ім. В. Н. Каразіна, 2018. 205 с.
82. Composite material for instrumental applications based on micro powder Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> with additives nano-powder SiC / E. S. Gevorkyan et al. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 2019. Vol. 82. P. 336–339. URL: <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2019.05.010>.
83. Examination of patterns in obtaining porous structures from submicron aluminum oxide powder and its mixtures / E. Gevorkyan et al. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*. 2020. Vol. 6, no. 6. P. 41–49. URL: <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2020.216733>.
84. Revealing specific features of structure formation in composites based on nanopowders of synthesized zirconium dioxide / E. Gevorkyan et al. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*. 2021. Vol. 5, No. 12. P. 6–19. URL: <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2021.242503>.

85. Feasibility of cobalt-free nanostructured WC cutting inserts for machining of a TiC/Fe composite / E. Gevorkyan et al. *Materials*. 2021. Vol. 14, no. 12. Article 3432. URL: <https://doi.org/10.3390/ma14123432>.

86. Analysis of the electroconsolidation process of fine-dispersed structures out of hot pressed  $\text{Al}_2\text{O}_3$ –WC nanopowders / E. Gevorkyan et al. *Materials*. 2021. Vol. 14, no. 21. Article 6503. URL: <https://doi.org/10.3390/ma14216503>.

87. Oliver W. C., Pharr G. M. An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments. *Journal of Materials Research*. 1992. Vol. 7, no. 6. P. 1564—1583. URL: <https://doi.org/10.1557/JMR.1992.1564>.

88. Моделювання ущільнення керамічних матеріалів на основі карбіду бору при високошвидкісному спіканні під тиском / В. А. Дутка та ін. *Надтверді матеріали*. 2024. № 5. С. 24–37.

89. A predictive model to reflect the final stage of spark plasma sintering of submicronic  $\alpha$ -alumina / C. Maniere et al. *Ceramics International*. 2016. Vol. 42, no. 7. P. 9274-9277. URL: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.02.048>.

90. Mechanical properties of ceramic composites based on  $\text{ZrO}_2$  co-stabilized by  $\text{Y}_2\text{O}_3$ – $\text{CeO}_2$  reinforced with  $\text{Al}_2\text{O}_3$  platelets for dental implants / C. D. Santos et al. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*. 2021. Vol. 116. Article 104372. URL: <https://doi.org/10.1016/j.jmbbm.2021.104372>.

91. A Study on the Formation and Sintering of Powders Synthesized from  $\text{ZrO}_2$  Micro- and Nanoparticles from Fluoride Solutions / E. S. Gevorkyan et al. *Journal of Superhard Materials*. 2023. Vol. 45, no. 1. P. 31–45. URL: <https://doi.org/10.3103/S1063457623010057>.

92. Ex-Situ Synthesis of Polyvinyl alcohol(PVA)-coated  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  Nanoparticles by Coprecipitation-Ultrasonication Method / I. I. Riva et al. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. 2018. Vol. 299. Article 012065. URL: <https://doi.org/10.1088/1757-899x/299/1/012065>.



93. Goel A., Rani N. Effect of PVP, PVA and POLE surfactants on the size of iridium nanoparticles. *Open Journal of Inorganic Chemistry*. 2012. Vol. 2, no. 3. P. 67–73. URL: <https://doi.org/10.4236/ojic.2012.23010>.
94. ZrO<sub>2</sub> thin film deposition on TiN by plasma enhanced atomic layer deposition Using cyclopentadienyltris(dimethylamino)zirconium / A. Salaun et al. *ECS Journal of Solid State Science and Technology*. 2014. Vol. 3, no. 3. P. N39–N45.
95. Mallick S., Rana S. Parida K. A facile method for the synthesis of copper modified amine-functionalized mesoporous zirconia and its catalytic evaluation in C–S coupling reaction. *Dalton Trans.* 2011. Vol 40, no. 36. P. 9169–9175. URL: <https://doi.org/10.1039/C1DT10951K>.
96. Mirzaei A. A., Shaterian H. R., Kaykhani M. The X-ray photoelectron spectroscopy of surface composition of aged mixed copper manganese oxide catalysts. *Applied Surface Science*. 2005. Vol. 239, no. 2. P. 246–254.
97. Controlled Synthesis of ZrO<sub>2</sub> Nanoparticles with Tailored Size, Morphology and Crystal Phases via Organic/Inorganic Hybrid Films / A. Bumajdad et al. *Scientific Reports*. 2018. Vol. 8. Article 3695. URL: <https://doi.org/10.1038/s41598-018-22088-0>.
98. Rouquerol F., Rouquerol J., Sing K. Adsorption by powders and porous solid: principle, methodology, and applications. 1999. URL: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-598920-6.X5000-3>.
99. Joseph E., Singhvi G. Multifunctional nanocrystals for cancer therapy: a potential nanocarrier. *Nanomaterials for Drug Delivery and Therapy*. Amsterdam : Elsevier, 2019. P. 91–116. URL: <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-816505-8.00007-2>.
100. Effect of dopants and sintering temperature on microstructure and low temperature degradation of dental Y-TZP-zirconia / L. Hallmann et al. *Journal of the European Ceramic Society*. 2012. Vol. 32. P. 4091–4104. URL: <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2012.07.032>.
101. An analytical review on Spark Plasma Sintering of metals and alloys from processing window phase transformation and property perspective / M. Abedi et al.

*Critical Reviews in Solid State and Material Sciences*. 2022. Vol. 48, no. 2. P. 169–214. <https://doi.org/10.1080/10408436.2022.2049441>.

102. Fracture Mechanics of Ceramics / ed. by R. C. Bradt et al. Boston, MA : Springer US, 2002. URL: <https://doi.org/10.1007/978-1-4757-4019-6>.

103. Гончарук В. А. Вплив структурних факторів на механічні властивості високоміцних композиційних матеріалів на основі тугоплавких сполук : дис. ... канд. фіз.-мат. наук: 01.04.07. Київ, 2021. 139 с.

104. Писаренко Г. Г. Прочность пьезокерамики. Киев: Наукова Думка, 1987. 232 с.

105. Нові матеріали та технології їх отримання : підручник / Е. С. Геворкян та ін. Харків, 2015. 344 с.

106. Properties of P/M processed particle reinforced metal matrix composites specified by reinforcement concentration and matrix-to-reinforcement particle size ratio / A. Slipenyk et al. *Acta Materialia*. – 2006. – Vol.54, issue 1. – P.157-166.

107. Светличный Е. А. Получение керамики  $ZrO_2 - 3\% Y_2O_3$  из наноразмерного порошка и изучение ее свойств. *Збірник наукових праць ПАТ «УкрНДІвогнетривів ім. А. С. Бережного»*. 2013. № 113. С. 53-57

108. Матеріалознавство : навч. посіб. / А. В. Галико та ін. Кіровоград, 2015. 168 с.

109. Thermophysical and mechanical properties of cubic, tetragonal and monoclinic  $ZrO_2$  / X. Song et al. *Journal of Materials Research and Technology*. 2023. Vol. 23, P. 648-655. URL: <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2023.01.040>.

110. Mamivand M., Asle Zaeem M., El Kadiri H. Phase field modeling of stress-induced tetragonal-to-monoclinic transformation in zirconia and its effect on transformation toughening. *Acta Materialia*. 2014. Vol. 64, P. 208–219. URL: <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2013.10.031>.

111. Composite material for instrumental applications based on micro powder  $Al_2O_3$  with additives nano-powder  $SiC$  / E. S. Gevorkyan et al. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 2019. Vol. 82. P. 336–339. URL: <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2019.05.010>.

112. Aluminum oxide nanopowders sintering at hot pressing using direct current / E. S. Gevorkyan et al. *Modern Scientific Researches*. 2020. No. 14, part 1. P. 12–18. URL: <https://doi.org/10.30889/2523-4692.2020-14-01-002>.

113. Montazerian M., Zannotto E. D. Tough, strong, hard, and chemically durable enstatite - zirconia glass - ceramic. *Journal of the American Ceramic Society*. 2020. Vol. 103, no. 9. P. 5036–5049. URL: <https://doi.org/10.1111/jace.17268>.

114. Salma U., Rafferty A., Hasanuzzaman M. Microstructural development for optimum fracture toughness of  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -3YSZ composites. *Advances in Materials and Processing Technologies*. 2022. Vol. 8, no. 4. URL: <https://doi.org/10.1080/2374068X.2022.2050572>.

115. Preparation of  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{ZrO}_2$ - $\text{SiO}_2$  ceramic composites by high-gravity combustion synthesis / G. Liu et al. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 2013. Vol. 41. P. 622–626. URL: <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2013.04.015>.

116. Microstructure and mechanical properties of  $\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  nanocomposites prepared by spark plasma sintering / S. Li et al. *Particuology*. 2012. Vol. 10, no. 3. P. 345–351. URL: <https://doi.org/10.1016/j.partic.2011.05.002>.

117. Significantly improved mechanical properties of mullite ceramics by adding  $\text{AlOOH}$  with different sizes and morphologies / L. Teng et al. *International Journal of Applied Ceramic Technology*. 2024. Vol. 21, no. 5. P. 3501–3515. URL: <https://doi.org/10.1111/ijac.14804>.

118. High-entropy ceramics: Present status, challenges, and a look forward / H. Xiang. *Journal of Advanced Ceramics*. 2021. Vol. 10. P. 385–441. URL: <https://doi.org/10.1007/s40145-021-0477-y>.

119. El-Bary M. A. M., El-Shafei M. A., El-Sheikh M. A. Influence of particle size and distribution on the fracture toughness of  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$ - $\text{ZrO}_2$  ceramics. *Ceramics International*. 2016. Vol. 42, no. 13. P. 14304–14312.

120. Riyad M. F., Mahmoudi M., Minary-Jolandan M. Manufacturing and Thermal Shock Characterization of Porous Ytria Stabilized Zirconia for Hydrogen

Energy Systems. *Ceramics*. 2022. Vol. 5, no. 3. P. 472–483. URL: <https://doi.org/10.3390/ceramics5030036>.

121. Das D, Kayal N. Thermal Shock Resistance of Porous Silicon Carbide Ceramics Prepared Using Clay and Alumina as Additives. *Transactions of the Indian Ceramic Society*. 2019. Vol. 78, no. 3. P. 165–171. URL: <https://doi.org/10.1080/0371750x.2019.1665478>.

122. Correction: Towards a mechanistic understanding of the sol–gel syntheses of ternary carbides / J. Siebert et al. *Inorganic Chemistry Frontiers*. 2022. No. 7. URL: <https://doi.org/10.1039/D2QI90018A>.

123. Synthesis and Evolution of Zirconium Carbide via Sol-Gel Route: Features of Nanoparticle Oxide-Carbon Reactions / C. Ang et al. *Journal of the American Ceramic Society*. 2013. Vol. 96, no. 4. P. 1099–1106. URL: <https://doi.org/10.1111/jace.12260>.

124. Zhou Y. Phase formation and thermal conductivity of zirconium carbide : Doctoral Dissertations. Rolla, 2021. 111 p. URL: [https://scholarsmine.mst.edu/doctoral\\_dissertations/3026](https://scholarsmine.mst.edu/doctoral_dissertations/3026) (date of access: 07.02.2025).

125. Synthesis of zirconium carbide (ZrC) nanoparticles covered with graphitic “windows” by pulsed plasma in liquid / L. Chen et al. *RSC Advances*. 2011. Vol. 1, no. 6. P. 1083–1086. URL: <https://doi.org/10.1039/c1ra00194a>.

126. Preparation of ZrC@Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@Carbon composite aerogel with excellent high temperature thermal insulation performance / H. Suo et al. *SN Applied Sciences*. 2019. Vol. 1, no. 5. URL: <https://doi.org/10.1007/s42452-019-0478-4>.

127. Нові керамічні композиційні матеріали інструментального призначення : монографія / Р.В.Вовк та ін. Харків : ХНУ ім. В. Н. Каразіна, 2018. 200 с.

128. Куцова В. З., Котова Т. В., Аюпова Т. А. Наноматеріали та нанотехнології : навч. посібник. У 2 ч. Дніпропетровськ : НМетАУ, 2013. 103 с.

129. Griffith A. A. The phenomena of rupture and flow in solids. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A, Containing*

*Papers of a Mathematical or Physical Character*. 1921. Vol. 221, no. 582-593. P. 163–198. URL: <https://doi.org/10.1098/rsta.1921.0006>.

130. Шевченко С. В., Стеценко Н. Н. Наноструктурные состояния в металлах, сплавах и интерметаллических соединениях: методы получения, структура, свойства. *Успехи физики металлов*. 2004. Т. 5, № 2. С. 219–255.

131. Determination of fracture toughness using the area of micro-crack tracks left in brittle materials by Vickers indentation test / A. Moradkhani et al. *Journal of Advanced Ceramics*. 2013. Vol. 2, P. 87–102. URL: <https://doi.org/10.1007/s40145-013-0047-z>.

132. In-situ elongated aluminium borate grains toughening WC- 1.87 wt %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - 4.13 wt% $\text{ZrO}_2$  composite via spark plasma sintering / J. Li et al. *Ceramics International*. 2019. Vol. 45, no. 16. URL: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.06.208>.

133. Revealing specific features of structure formation in composites based on nanopowders of synthesized zirconium dioxide / E. Gevorkyan et al. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*. 2021. Vol. 5, no. 12. P. 6–19. URL: <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2021.242503>.

134. Functionally Graded  $\text{Al}_2\text{O}_3$ –CTZ Ceramics Fabricated by Spark Plasma Sintering / E. Bodis et al. *Materials*. 2022. Vol. 15, no. 5. P. 1860. URL: <https://doi.org/10.3390/ma15051860>.

135. Correlation among composition, microstructure and mechanical properties of  $\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)/\text{Al}_2\text{O}_3$  composite ceramics / M. J. Abden et al. *International Journal of Materials Engineering Innovation*. 2015. Vol. 6, no. 2–3. P. 170–184. URL: <https://doi.org/10.1504/ijmatei.2015.072206>.

136. Hannink R. H. J., Swain M. V. A mode of deformation in partially stabilized zirconia. *Journal of Materials Science*. 1981. Vol. 16, no. 5. P. 1428–1431. URL: <https://doi.org/10.1007/bf01033867>.

137. Khajavi P., Hendriksen P. V., Frandsen H. L. High-temperature degradation of tetragonal zirconia in solid oxide fuel and electrolysis cells: A critical challenge for long-term durability and a solution. *Journal of the European Ceramic*

*Society*. 2024. Vol. 44, no. 1. P. 6527–6539. URL: <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2024.04.042>.

138. Hardness and toughness enhancement of CeO<sub>2</sub> addition to ZTA ceramics through HIPping technique / N. A. Rejab et al. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 2017. Vol. 69. P. 60–65. URL: <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2017.08.002>.

139. Reproducibility of Properties of the Zirconia-Based Composites / E. Hevorkian et al. 2024 *11th International Workshop on Metrology for AeroSpace (MetroAeroSpace)*, Lublin, Poland, 3–5 June 2024. Lublin, 2024. URL: <https://doi.org/10.1109/metroaerospace61015.2024.10591561>.

140. Thakur R. K., Singh K. K. Experimental investigation and optimization of abrasive water jet machining parameter on multi-walled carbon nanotube doped epoxy/carbon laminate. *Measurement*. 2020. Vol. 164. Article 108093. URL: <https://doi.org/10.1016/j.measurement.2020.108093>.

141. Karakurt I., Aydin G., Aydiner K. A study on the prediction of kerf angle in abrasive waterjet machining of rocks. *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part B: Journal of Engineering Manufacture*. 2012. Vol. 226, no. 9. P. 1489–1499. URL: <https://doi.org/10.1177/0954405412454395>.

142. Li L., Li Y. Development and trend of ceramic cutting tools from the perspective of mechanical processing. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*. 2017. Vol. 94 : 2017 3rd International Conference on Energy, Environment and Materials Science (EEMS 2017) 28–30 July 2017, Singapore. 012062. URL: <https://doi.org/10.1088/1755-1315/94/1/012062>.

143. Research progress of Ti(C,N)-based cermets composite / W. H. Wu et al. *Hot Working Technology*. 2016. No. 45. P. 12–14.

144. Gevorkyan E. S., Nerubatskyi V. P., Kislitsa M. V. Composite materials based on alumina and silicon carbide : monograph. Kharkiv: VoskhodPrint, 2022. 92 p.

145. Basak A. K., Pramanik A. Abrasive wear during machining of hard nanostructured cermet coatings. *Machining and Tribology : Processes, Surfaces,*

*Coolants, and Modeling*. Amsterdam : Elsevier, 2022. P. 93–112. (Tribology and Surface Engineering). URL: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-819889-6.00001-0>.

146. Забеліна Н. В., Мельнікова К. Д. Спосіб поліпшення термоабразивної обробки. *Science, society, education: topical issues and development prospects* : The 1 st International scientific and practical conference, Kharkiv, 16–17 Dec 2019. Kharkiv, 2019. P. 210–213.

147. Гайдамак О. Л, Кучеренко Ю. С. Дослідження та модернізація газодинамічного напилувального пристрою для створення полімерних функціональних покриттів. *Віб्राції в техніці та технологіях*. 2022. № 3. С. 64–71. URL: <https://doi.org/10.37128/2306-8744-2022-3-9>.

148. Kecskés-Nagy E., Koszel M., Sztachó-Pekáry I. Effect of working pressure, travel speed and nozzle wear rate on spray quality of different flat fan nozzles. *Progress in Agricultural Engineering Sciences*. 2011. Vol. 7, no. 1. P. 17–31. URL: <https://doi.org/10.1556/progress.7.2011.2>.

149. Theoretical Basis of Abrasive Jet / Z. Huang et al. *Abrasive Water Jet Perforation and Multi-Stage Fracturing*. Cambridge : Elsevier, 2018. P. 1–62. URL: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-812807-7.00001-7>.

150. Preparation and cutting performance of Ti CNbased functionally gradient cermets / S.W. Tang et al. *Journal of Functional Materials*. 2014. Vol. 13. P. 13126–13130.

151. Wakuda, M., Yamauchi, Y., Kanzaki, S. Effect of workpiece properties on machinability in abrasive jet machining of ceramic materials. *Journal of the International Societies for Precision Engineering and Nanotechnology*. 2002. Vol. 26. P. 193–198.

152. Mahajan, G. A study of effect of various process parameters on abrasive jet machining using silicon carbide as abrasive material. *International journal of engineering development and research*. 2014. Vol. 3, no. 1. P. 25–31.

153. B. Rout, I.S. Panigrahi, K., B. Pradhan. Effect of Pressure on Material Removal Rate on Glass Using Abrasive Jet Machining. *International Journal of Engineering Research & Technology*. 2014 Vol. 3 no. 4. P. 2278-0181.

154. D.V. Srikanth, M.S. Rao. Machining of FRP Composites by Abrasive Jet Machining Optimization Using Taguchi. *International Journal of Mechanical and Mechatronics Engineering*. 2014. Vol. (8), no.3. P. 632–636.
155. , Desta, G., Das, S., & Haldar, B. (2019). Abrasive Jet Machining: Drilling of Porcelain Tiles and Soda Lime Glass / T. Ghara, et al. *Advances in Materials, Mechanical and Industrial Engineering*. 2019. P. 189–208. URL: [https://doi:10.1007/978-3-319-96968-8\\_9](https://doi:10.1007/978-3-319-96968-8_9).
156. Abrasive jet system and its various applications in abrasive jet machining, erosion testing, shot-peening, and fast cleaning / B. Haldar et al. *Materials Today: Proceedings*. Vol. 5, no. 5. P.13061–13068. URL: <https://doi:10.1016/j.matpr.2018.02.293>.
157. Present status and some critical issues of abrasive jet materials processing: a review / B. Haldar et al. *Procedia Manufacturing*. 2018. Vol. 20. P. 523–529. URL: <https://doi.org/10.1016/j.promfg.2018.02.078>.
158. Application of coolants during tool-based machining – A review / K. Zheng Yang et al. *Ain Shams Engineering Journal*. 2023. Vol. 14, no. 1. Article 101830. URL: <https://doi.org/10.1016/j.asej.2022.101830>.
159. Kaygorodov A. S., Khrustov V. R. The influence of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+Al powders stirring time on the quality of alumina based ceramics. *Epitoanyag – Journal of Silicate Based and Composite Materials*. 2010. Vol. 62, no. 4. P. 116–118. URL: <https://doi.org/10.14382/epitoanyag-jsbcm.2010.21>.
160. Kovacevic R. Sensor for detecting the nozzle wear in abrasive waterjet cutting systems. *Invention disclosure*. New York, 1988.
161. Kovacevic R. A new sensing system to monitor abrasive waterjet nozzle wear. *Journal of Materials Processing Technology*. 1991. Vol. 28, no. 1–2. P. 117–225.
162. Wear analysis of abrasive waterjet nozzle using suprathreshold stochastic resonance technique / A. Kumar et al. *Journal of Process Mechanical Engineering* 2021. Vol. 235, no. 2 : Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part E. P. 499–504. URL: <https://doi.org/10.1177/0954408920968354>.



163. Syazwani, H., Mebrahitom, G., & Azmir, A. A review on nozzle wear in abrasive water jet machining application. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. 2016. Vol. 114, no. 1. Article 012020. URL: <https://doi.org/10.1088/1757-899x/114/1/012020>.

164. Balasubramanian M., Madhu S., Murali S. Augmenting the design of a nozzle used in abrasive jet machining process with computational fluid dynamics. *Materials Today: Proceedings*. 2021. Vol. 46, part 9. P. 3521–3525. URL: <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.11.991>.

165. ISO 5167-3:2022. Measurement of fluid flow by means of pressure differential devices inserted in circular cross-section conduits running full – Part 3: Nozzles and Venturi nozzles. [Effective from 10.2022]. Official edition. 2022. 42 p. URL: <https://www.iso.org/standard/84845.html>.

166. ISO 13356:2015. Implants for surgery – Ceramic materials based on yttria-stabilized tetragonal zirconia (Y-TZP). [Effective from 09.2015]. Official edition. 2015. 13 p. URL: <https://www.iso.org/standard/62373.html>.

167. ISO 6474-2:2019. Implants for surgery – Ceramic materials – Part 2: Composite materials based on a highpurity alumina matrix with zirconia reinforcement. [Effective from 03.2019]. Official edition. 2019. 12 p. URL: <https://www.iso.org/standard/72592.html>.

168. An overview of chitin or chitosan/nano ceramic composite scaffolds for bone tissue engineering / S. Deepthi et al. *International Journal of Biological Macromolecules*. 2016. Vol. 93, Pt. B. P. 1338–1353. URL: <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2016.03.041>.

169. Collagen - alginate - nano - silica microspheres improved the osteogenic potential of human osteoblast - like MG - 63 cells / N. Khatami et al. *Journal of Cellular Biochemistry*. 2019. Vol. 120, no. 9. P. 15069–15082. URL: <https://doi.org/10.1002/jcb.28768>.

170. Lashneva V. V., Shevchenko A. V., Dudnik E. V. Bioceramic based on zirconium dioxide. *Glass and Ceramics*. 2009. Vol. 66. P. 140–143. URL: <https://doi.org/10.1007/s10717-009-9148-0>.

171. Collagen - alginate - nano - silica microspheres improved the osteogenic potential of human osteoblast - like MG - 63 cells / N. Khatami et al. *Journal of Cellular Biochemistry*. 2019. Vol. 120, no. 9. P. 15069–15082. URL: <https://doi.org/10.1002/jcb.28768>.

172. Baila D.-I., Catalin Z., Oana-Catalina M. Contact Angle Measurements at the Interface of Co-Cr Alloy Sintered by DMLS and Coated with Hydroxyapatite. *Tehnicki vjesnik – Technical Gazette*. 2020. Vol. 27, no. 2. URL: <https://doi.org/10.17559/tv-20170624152700>.

173. Barberi J, Spriano S. Titanium and Protein Adsorption: An Overview of Mechanisms and Effects of Surface Features. *Materials*. 2021. Vol. 14, no. 7. Article 1590. URL: <https://doi.org/10.3390/ma14071590>.

174. Surface properties correlated with the human gingival fibroblasts attachment on various materials for implant abutments: A multiple regression analysis / Kim Y.-S et al. *Acta odontologica Scandinavica*. 2015. Vol. 73, no. 1. P. 38–47. URL: <https://doi.org/10.3109/00016357.2014.949845>.

175. Fibroblast Growth on Zirconia Ceramic and Titanium Disks After Application with Cold Atmospheric Pressure Plasma Devices or with Antiseptics / R. Matthes et al. *The International Journal of Oral and Maxillofacial Implants*. 2019. Vol. 34, no. 4. P. 809–818.

176. The Effect of UV Treatment on Surface Contact Angle, Fibroblast Cytotoxicity, and Proliferation with Two Types of Zirconia-Based Ceramics / V. Rutkunas et al. *International Journal of Environmental Research and Public Health* 2022. Vol. 19, no. 17. Article 11113. URL: <https://doi.org/10.3390/ijerph191711113>.

177. Wettability in metal matrix composites / M. Malaki et al. *Metals*. 2021. Vol. 11, no. 7. Article 1034. URL: <https://doi.org/10.3390/met11071034>.

178. Tailoring surface wettability of TZP bioceramics by UV picosecond laser micro-fabrication / T. Yan et al. *Applied Physics A*. 2018. Vol. 124. Article 97. URL: <https://doi.org/10.1007/s00339-017-1534-9>.

## ДОДАТОК А

### СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА

*Наукові праці, які відображають основні наукові результати дисертації*  
статті у наукових виданнях, проіндексованих у базах даних Web of Science Core Collection та/або Scopus:

1. Gevorkyan, E. S., Nerubatskyi, V. P., Chyshkala, V. O., Morozova, O.M. Revealing specific features of structure formation in composites based on nanopowders of synthesized zirconium dioxide. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, 2021. – Vol. 5/12 , № 113. P. 6–19. (Scopus, Україна).
2. Gevorkyan E.S., Mamalis A., Vovk R.V., Semiatkowski Z., Morozow D., Nerubatskyi V.P., Morozova O.M. Special features of manufacturing cutting inserts from nanocomposite material  $Al_2O_3$ -SiC. *Journal of Instrumentation*. Volume 16, October 2021. P.1 – 18. (Scopus, Велика Британія).
3. Gevorkyan, E. S., Nerubatskyi, V. P., Chyshkala, V. O., Gutsalenko, Y. H., Morozova, O.M. Determining the influence of ultra-dispersed aluminum nitride impurities on the structure and physical-mechanical properties of tool ceramics. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*. 2023. № 6. P. 40–52. (Scopus, Україна).
4. Gevorkyan, E.S., Sofronov D.S., Nerubatskyi V.P., Chyshkala V.O., Morozova O. M., Lebedynskyi O. M. , Mateychenko P. V. A Study on the Formation and sintering of powders synthesized from  $ZrO_2$  micro- and nanoparticles from fluoride solutions. *Journal of Superhard Materials*. 2022. V.45, №1. P.31 – 45. (Scopus, Україна).
5. Mamalis A.G., Hevorkian E.S., Nerubatskyi V.P., Krzysiak Z., Morozova O.M., Chalko L. Peculiarities of obtaining nanostructured materials compacted by the method of hot pressing due to the passage of direct electric current. *Nanotechnology Perceptions*. 2023. Vol.20. No.1. P. 61–71. (Scopus, Ніделанди)

6. Nerubatskyi V. P., Gevorkyan E. S., Vovk R. V., Krzysiak Z., Nazyrov Z. F., Morozova O. M., Hordiienko D. A. Peculiarities of obtaining nanocomposites with organic additives and consolidated nanomaterials with given properties. *Fizika Nizkikh Temperatur*. 2023. Vol. 49, No. 11. P. 1411–1416. (Scopus, Україна)

7. Mamalis A.G., Hevorkian E.S., Nerubatskyi V.P., Rucki M., Krzysiak Z., Morozova O.M. Effect of nanoadditives on the properties of partially stabilized zirconia. *Nanotechnology Perceptions*. 2023. No.3. P. 26–4617. (Scopus, Нідерланди)

8. Gevorkyan E.S., Nerubatskyi V.P., Vovk R.V., Chyshkala V.O., Lytovchenko S.V., Morozova O.M., Latosińska J.N.. Features of synthesis of  $Y_2Ti_2O_7$  ceramics for the purpose of obtaining dispersion-strengthened steels. *Acta Physica Polonica A*. 2022. Vol. 142(4). P. 529-538. (Scopus, Польща)

9. Mamalis A.G., Hevorkian E.S., Nerubatskyi V.P., Krzysiak Z., Morozova O.M., Chalko L. Peculiarities of obtaining nanostructured materials compacted by the method of hot pressing due to the passage of direct electric current. *Nanotechnology Perceptions*. 2023. Vol.19. N.3. P. 26-46. (Scopus, Нідерланди).

10. Hevorkian E.S., Morozova O.M., Nerubatskyi V.P., Chyshkala, V.O., Sofronov D.S., Moya S., Barrategi A.A., Arnaiz B., Bondarenko M.A., Vovk R.V. Composite material based on zirconium dioxide partially stabilised with cerium oxide and aluminium oxide for bioengineering applications *Funct. Mater.* 2024. Vol. 31. №. 3. P. 351-358. (Scopus, Web of Science, Україна).

*Статті у наукових фахових виданнях України :*

11. Морозова О.М., Федоренко О.Ю., Геворкян Е.С. Використання статистики Вейбулла в описі механічних властивостей керамічних матеріалів. *Вчені записки Таврійського національного університету імені В.І. Вернадського*. Серія: Технічні науки 36 (75), № 1, 2025. С. 211–216. (Б).

*Інші публікації:*

12. Композиційний матеріал на основі карбіду кремнію (SiC) з добавками нанопорошків частково стабілізованого оксидом ітрію, діоксиду цирконію ( $\text{ZrO}_2$ -3 мас.%  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ) з високими фізико-механічними властивостями : пат. на винахід 128233 Україна: C04B35/577, C04B35/577. № а202101693; заявл. 01.04.2021; опубл. 15.05.2024, Бюл. № 20/2024. 1 с.

13. Спосіб отримання композиційного керамічного матеріалу: пат. на винахід 128222 Україна: C04B 35/117, C04B 35/626; заявл. 24.12.2021; опубл. 03.08.2022, бюл. № 31. 4с.

14. Спосіб виготовлення композиційного матеріалу на основі карбіду кремнію добавками нанопорошків частково стабілізованого оксидом ітрію, діоксиду цирконію з високими фізико-механічними властивостями: пат. на корисну модель 150179 Україна: C04B35/565, B82Y40/00; заявл. 01.04.2021; опубл. 12.01.2022, бюл. № 2/2022. 4 с.

15. Спосіб отримання композиційного керамічного матеріалу на основі діоксиду цирконію, частково стабілізованого до 5 мас.%  $\text{CeO}_2$  карбіду кремнію з високими термомеханічними властивостями: пат. на винахід 127821 Україна: C04B35/565 ,C04B35/488, C04B35/575, C04B35/632, C04B35/645, B82Y30/00; заявл. 21.09.2021; опубл. 10.01.2024, бюл. № 2/2024. 2 с.

*Опубліковані праці апробаційного характеру:*

16. Морозова О.М., Федоренко О.Ю., Геворкян Е.С. Порівняльний аналіз властивостей композиту на основі оксиду хрому, отриманого гарячим пресуванням. *XVIII Міжнародна науково-практична конференція магістрантів та аспірантів «Теоретичні та практичні дослідження молодих вчених»*, 19–22 листопада 2024 року, м. Харків, – С.622-623.

17. Hevorkian E.S., Jozwik J., Rucki M., Kolodnitskyi V.M., Morozova O.M., Dziedzic K.. Reproducibility of properties of the zirconia-based composites.

2024 *11th International Workshop on Metrology for AeroSpace (MetroAeroSpace)*, Lublin, Poland, 2024, pp. 484–489 (Scopus).

18. Hevorkian E.S., Morozova O.M., Chyshkala V.O., Nerubatskyi V.P.. Nanostructured materials compacted via hot pressing method by direct current transmission. *8th International Materials Science Conference HighMatTech-2023*. October 2-6, 2023 Kyiv, Ukraine.-P. 38.

19. Mamalis A., Hevorkian E.S., Nerubatskyi V.P., Rucki M., Krzysiak Z., Morozova O.M. Effect of nanoadditives on the properties of partially stabilized zirconia. *Twelfth Japanese-Mediterranean Workshop on Applied Electromagnetic Engineering for Magnetic, Superconducting, Multifunctional and Nanomaterials (JAPMED '12)*. 17-20 July 2023, Batumi, Georgia. - PP.66 - 67.

20. Gevorkyan E. S., Morozova O.M., Nerubatskyi V.P., Chyshkala V.O. Features of structure formation in composites based on synthesized nanopowder of  $ZrO_2$ . *III International Conference "Condensed Matter & Low Temperature Physics 2023" (CM&LTP 2023)*, 5-11 June 2023, Kharkiv. – P.167

21. Morozova O. M. Nerubatskyi V. P.. The hot pressing of the zirconium oxide ceramic for bioengineering purpose. *ISIC-2021: [International Scientific Interdisciplinary Conference for medical students and young scientists, Kharkiv, (20–21 September, 2021): abstract book / KNMU. – Kharkiv, 2021. – P. 25–26.*

22. Gevorkyan E. S., Morozova O. M., Sofronov D. S., Chyshkala V. A., Nerubatskyi V. P. Composite material based on synthesized zirconium oxide nanopowders with enhanced mechanical properties. *Functional materials for technical and biomedical applications: International workshop for young scientists (ISMA – 2021)*, 6–10 September, 2021, Kharkiv : abstracts book. – Kharkiv, 2021. – P. 29.

23. Gevorkyan E. S., Vovk V R., Sofronov D. S., Nerubatskyi V. P., Morozova O. M. The composite material based on synthesized zirconium oxide nanopowder for structural appliance. *17th Edition of Advanced Nano Materials*, Aveiro, Portugal, 22–24 July 2021 : Book of Abstracts. [S. l.], 2021. – P. 267.

24. Gevorkyan E. S., Morozova O. M., Sofronov D. S., Nerubatskyi V. P., Ponomarenko N. S.. The formation of  $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ -nanoparticles from fluoride solutions. *II International Advanced Study Conference Condensed Matter and Low Temperature Physics 2021* (6–12 June 2021, Kharkiv): Conference Program and Book of Abstracts. – Kharkiv : FOP Brovin O.V., 2021. – P. 190.

25. Morozova O.M., Gevorkyan E.S.. Current state of appliance zirconium dioxide in bioengineering. *Technology Transfer: Fundamental Principles and Innovative Technical Solutions:materials of the 4th Annual Conference*. Tallinn, 26 November 2020. – Tallinn, 2020. – P. 39–42.

## ДОДАТОК Б

**"ЗАТВЕРДЖУЮ"**

**ООО «КЕРАМТЕХ» ЛТД**

**"\_26\_" \_11\_ 2024 р.**

### АКТ ВИПРОБУВАНЬ

**Термоабразивних керамічних сопел ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ – 70 мас.%;  $\text{SiO}_2$ -20 мас. %;  $\text{ZrO}_2$ -10 мас. %) при обробці поверхонь для фарбування.**

У науково-виробничому підприємстві ТОВ «Керамтех» ЛТД проведено випробування термоабразивних сопел, виготовлених в НТУ «Харківський політехнічний інститут» аспіранткою О.М. Морозовою, з керамічного матеріалу, що складається з таких основних фаз, як  $\text{Al}_2\text{O}_3$ (мікро),  $\text{ZrO}_2$ (нано),  $\text{SiO}_2$ (нано), та отриманого методом електроконсолідації. Для випробувань були представлені термоабразивні сопла з внутрішнім робочим діаметром 8 мм. Для порівняльного аналізу працездатності термоабразивних сопел використовувались сопла з твердого сплаву (ВК8), виготовлені в Інституті надтвердих матеріалів НАН України. В результаті проведених випробувань встановлено, що термоабразивні сопла, розроблені в НТУ «Харківський політехнічний інститут», можуть ефективно примінятися при обробці поверхонь сталевих труб в процесі ремонтних робіт для зняття іржі та підготовки поверхні для нанесення захисного шару фарби. Основними перевагами є висока термічна стабільність: сопло має високу термічну стабільність, здатний витримувати високі температури без значних змін своїх фізичних і хімічних властивостей. Це робить його корисним для застосування також у високотемпературних умовах, таких як промислові печі та високотемпературні реактори. Сопло з оксиду алюмінію, оксиду кремнію та оксиду цирконію має високу міцність і твердість. Це дає йому змогу бути міцним і стійким до зносу і тріщин, що корисно в різних застосунках, включно з виробництвом інструментів і компонентів для промислового використання.



Розроблене сопло має низьку теплопровідність, що може бути корисним у деяких застосуваннях. Наприклад, як теплоізоляційний матеріал, який запобігає передачі тепла від однієї області до іншої. Дане сопло з оксиду алюмінію, оксиду кремнію та оксиду цирконію має високу хімічну інертність, що означає, що воно хімічно стабільне і не реагує з більшістю хімічно активних речовин. Це робить його корисним для застосування в агресивних середовищах, таких як кислоти і луги.

Розроблені термабразивні сопла відповідають вимогам міжнародного стандарту ISO 8501-1 «Підготовка сталюї поверхні перед нанесенням фарб і продуктів, що до них відносяться. Візуальна оцінка чистоти поверхні. Частина 1. Ступені іржі та ступені підготовки непокритої сталюї поверхні і сталюї поверхні після повного видалення попередніх покриттів». Ресурс роботи розроблених в НТУ «Харківський політехнічний інститут» сопел складає 240 хвилин замість 140 хв. для сопел з твердого сплаву BK8 (92%WC -8% Co), що використовувалися раніше.

Директор ТОВ «Керамтех ЛТД»

к.т.н., ст.н.співр.

М.М.Прокопів



## ДОДАТОК В

Харківський національний медичний  
університет  
Кафедра  
медичної та біологічної фізики  
і медичної інформатики  
" 21 " \_\_\_\_\_ 11 \_\_\_\_\_ 2024 р.

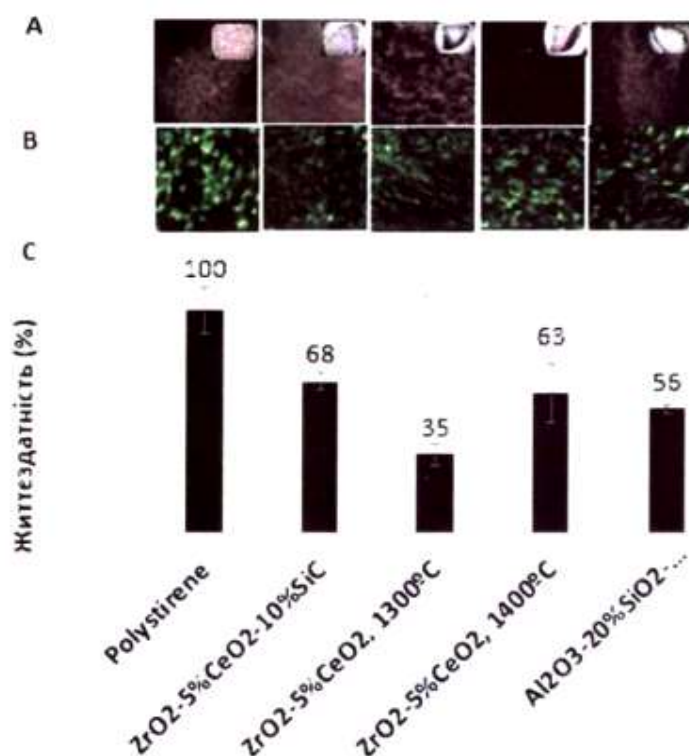
### АКТ

За результатами дослідження біосумісності керамічних виробів, розроблених у рамках дисертаційного дослідження Морозової Оксани Миколаївни

На дослідження було представлено керамічні матеріали складу  $\text{ZrO}_2$ -5% $\text{CeO}_2$ -10% $\text{SiC}$ ,  $T=1300^\circ\text{C}$ ,  $t=10$  хв.;  $\text{ZrO}_2$ -5% $\text{CeO}_2$ ,  $T=1300^\circ\text{C}$ ,  $t=$  хв.;  $\text{ZrO}_2$ -5% $\text{CeO}_2$ ,  $T=1400^\circ\text{C}$ ,  $t=3$  хв.;  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -20% $\text{SiO}_2$ -10% $\text{ZrO}_2$ ,  $T=1600^\circ\text{C}$ ,  $t=5$  хв, отримані методом електроконсолідації.

Дослідження біосумісності керамічних виробів проводили шляхом культивування клітинної лінії MG-63 (лінія остеосаркоми людини) на поверхні зразків. Кальцієві відкладення забарвлювали червоним Alizarin S після 28-денного культивування *in vitro*, з метою перевірки здатності керамічних матеріалів різного складу підтримувати відкладення позаклітинного матриксу, подібного на кістковий, у клітинній лінії остеобластів людини MG-63. Усі значення абсорбції (Ab) були нормовані на контрольну підкладку з полістиролу ( $\text{Ab зразка} \cdot 100 / \text{Ab контролю}$ ).

Проведені дослідження свідчать, що композиційний матеріал добре підтримує проліферацію клітинної лінії MG-63, але не індукує клітини до утворення кістки, що свідчить про те, що кераміка складу  $\text{ZrO}_2$ -5% $\text{CeO}_2$ -10% $\text{SiC}$ , консолідована за  $T=1300^\circ\text{C}$ ,  $t=10$  хв., та  $\text{ZrO}_2$ -5% $\text{CeO}_2$ , сформована за  $T=1400^\circ\text{C}$ ,  $t=3$  хв, можуть бути корисними для поліпшення біосумісності клітин MG-63 *in vitro*.



Порівняльне дослідження життєздатності клітин MG-63 і мінералізації екстрацелюлярного матриксу після 28 днів культивування на різних матеріалах: 1- полістирол; 2- ZrO<sub>2</sub>-5%CeO<sub>2</sub>-10%SiC, T= 1300 °C, t=10 хв.; 3- ZrO<sub>2</sub>-5%CeO<sub>2</sub>, T= 1300 °C, t= хв.; 4 - ZrO<sub>2</sub>-5%CeO<sub>2</sub>, T= 1400 °C, t=3 хв.; 5- Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-20%SiO<sub>2</sub>-10%ZrO<sub>2</sub>, T= 1600 °C, t=5 хв.; А - флуоресцентна візуалізація відкладення кальцію в екстрацелюлярному матриксі MG-63 (вставка, кольоровий огляд матеріалів і клітин, забарвлених червоним Alizarin S); Б - жива візуалізація флуоресцентно мічених клітин MG-63; с - рівень метаболічної активності клітин MG-63.

Завідувач кафедри  
медичної та біологічної фізики  
і медичної інформатики



д.б.н., проф. О.В. Зайцева



## ДОДАТОК Д



«ЗАТВЕРДЖУЮ»

Проректор НТУ «ХПІ»

доктор техн. наук, професор

Андрій МАРЧЕНКО

15.01.2025р.

## ДОВІДКА

про впровадження матеріалів дисертаційної роботи Морозової О.М.  
на тему «Композиційний матеріал на основі нанопорошку  $ZrO_2$   
з підвищеними експлуатаційними властивостями»

В дисертаційній роботі Морозової Оксани Миколаївни розроблено технологію отримання керамічних матеріалів на основі синтезованого частково стабілізованого нанопорошку  $ZrO_2$  сформованих методом гарячого пресування з пропусканням змінного струму для підвищення експлуатаційних властивостей виробів.

Наукові результати дисертаційної роботи Морозової О.М. впроваджено у навчальний процес на кафедрі «Технології кераміки, вогнетривів, скла та емалей» НТУ «ХПІ» в рамках дисциплін «Розробка матеріалів технічного, медичного та ювелірного призначення», «Інноваційні розробки в галузі ТНСМ», «Дослідження процесів формування функціональних ТНСМ».

Увага студентів акцентувалась параметрах моделі ущільнення порошків  $ZrO_2$  в процесі гарячого ізостатичного пресування, методології досліджень біосумісності керамічних виробів медичного призначення шляхом культивування на поверхні зразків клітин MG-63 (лінія остеосаркоми людини), а також шляхів і методів поліпшення властивостей цирконієвої кераміки інструментального призначення.

Результати досліджень Морозової О.М., приведені в дисертаційній роботі, мають практичне значення при підготовці бакалаврів та магістрів за спеціальністю 161 – «Хімічні технології та інженерія» за напрямком «Хімічні технології тугоплавких неметалевих і силікатних матеріалів».

Директор ННІ Хімічних технологій та інженерії  
д-р техн. наук, професор

Ігор РИЩЕНКО

Заст. завідувача кафедри  
«Технології кераміки, вогнетривів,  
скла та емалей», канд. техн. наук, доцент

Андрій НАГОРНИЙ

Вірно

Вчений секретар

Юрій ЗАЙЦЕВ