**1. Синтез микрокристаллического ТКФ из неводных растворов**

В работе был использован достаточно широкий круг растворителей, критерии выбора которых традиционно включали сольватационные, диэлектрические и диффузионные характеристики. Ниже указаны методики практически значимых синтезов, проведенных в среде этиленгликоля (**ЭГ**) – наиболее удачной, на наш взгляд, для разработки практически приемлемой методики осаждения фосфатов кальция.

*Синтез этиленгликолята кальция*

Навеску металлического кальция (>99.1%, CAS 7440-70-2, Carl Roth GmbH + Co KG) помещали в безводный этиленгликоль (чда, >99.5%, ГОСТ 10164-75, 200 – 1000 ppm воды по Фишеру). Синтез проводили согласно реакции (1) до полного растворения кальция. При незначительном нагревании полученный раствор приобретал характерный желтоватый оттенок.

Ca + 2C2H4(OH)2 → (С2Н4(ОН)О)2Ca + H2↑ (1)

*Синтез ортофосфата кальция в этиленгликоле. Способ 3*

Для проведения синтеза использовали (NH4)2HPO4 (≥99.99%, Sigma-Aldrich)в качестве источника фосфат-ионов. Источник ионов кальция – полученный ранее этиленгликолят кальция (раствор 0.15М). Гидрофосфат аммония растворили в этиленгликоле при температуре 60–80 °С (0.1М). В реакцию вступал, скорее всего, не гидрофосфат, а дигидрофосфат аммония. При нагревании гидрофосфата аммония более 80 °С в водном растворе или более 110 °С твердого реактива на воздухе происходит потеря аммиака с превращением:

(NH4)2HPO4 → NH4H2PO4 + NH3↑ (2)

С этим связано резкое увеличение растворимости фосфата (0.6 г при 25 °C и 1.8 г в 100 г ЭГ при 80 °С). Однако при температурах более 180 °С на воздухе наряду с удалением аммиака происходит и удаление воды. Последнее означает поликонденсацию ортофосфатного аниона с образованием сначала пиро-, а затем и полифосфатов. По этой причине синтез ортофосфата кальция ограничен по температуре 150–180 °С. Таким образом, независимо от выбора фосфата аммония в горячем растворе реакция идет с дигидрофосфатом. При температурах 25–150 °С растворы сливали или медленно прикапывали (≈ 0.5 мл/мин) друг к другу.

3(С2Н4(ОН)О)2Ca + 2NH4H2PO4 → Ca3(PO4)2↓ + 6C2H4(OН)2 + 2NH3↑ (3)

Осадок перемешивали при температуре сливания на протяжении 4–5 часов, осаждали центрифугированием, а затем высушивали на нагретой металлической пластине в течение часа при температуре 90 °С.

В ряде случаев в растворы солей в этиленгликоле добавляли воду, чтобы оценить пороговые значения количества воды, влияющие на образование промежуточной фазы гидроксиапатита. При pH = 5.5–7 в присутствии воды происходит реакция:

(10-x)(С2Н4(ОН)О)2Ca + 6NH4H2PO4 + (2-x)H2O → Ca10-x(HPO4)x(PO4)6-x(OH)2-x↓ + 6NH3↑+ (20-2x)C2H4(OН)2 (4)

Установка для синтеза ТКФ в этиленгликоле способом №3 состояла из трехгорлой колбы с обратным холодильником, капельной воронки для добавления фосфатного реагента и термометра.

Была предложена **схема кислотно-основного взаимодействия в среде этиленгликоля** (оптимального, на наш взгляд, протонного растворителя):

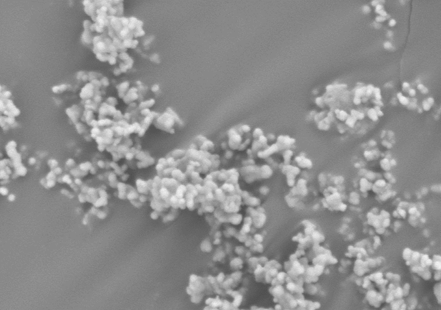
3 (С2Н4(ОН)О)2Ca + 2 AH2PO4 → Ca3(PO4)2↓, (5)

где А=Н, NH4, Ca/2. Этиленгликолят кальция (С2Н4(ОН)О)2Ca хорошо растворим в ЭГ – порядка 0.2 М, растворимость же фосфатных компонентов ожидаемо падает в ряду фосфорная кислота, дигидрофосфат аммония, дигидрофосфат кальция. В этой связи синтезы на основе схемы (5) прорабатывались (из соображений уменьшения длительности и увеличения выхода) в основном для случаев использования в качестве фосфатных компонентов безводных Н3РО4 и NH4H2PO4.

Сразу после быстрого осаждения образуются в большей своей части аморфные порошки вне зависимости от температуры сливания и времени дальнейшего перемешивания, даже при 150 °С (рис. 1.1 а, б, в), однако обжиг при 900 °С (1 час) дает кристаллический β-ТКФ без примесей (рис.1.1 г). Помимо мелких рентгеноаморфных частиц в осадке есть отдельные крупные 1–2 мкм аморфные пластинчатые частицы, возникшие в результате расслаивания раствора (рис.1.1). Анализ рентгенограммы (рис. 1.1в) указывает на отличия в ближней координационной сфере в сравнении с гидратированным аморфным ТКФ (называемым также аморфным фосфатов кальция – АФК), осаждаемым из водных растворов: для гидратированного ТКФ максимум гало соответствует межатомному расстоянию 0.29 нм (Са-Са), структурно его описывают как совокупность кластеров Познера Са9(РО4)6 ; структура осажденного из ЭГ аморфного ТКФ иная – он более «рыхлый» (максимум гало соответствует 0.39 нм). Возможное объяснение состоит в сильной сольватации ионов Са ЭГ за счет образования комплексов, в которых Са координирует молекулы растворителя. Термический анализ регистрирует заметное количество растворителя в осадке, который не удаляется при температуре кипения ЭГ – 197 ºС, а пиролизуется и остается вплоть до 800 ºС; при этом порошок приобретает светло-коричневый цвет. Для водного ТКФ вода содержится как в пустотах между кластерами Познера (сильно связанная, кристаллогидратная вода), так и в системе мезопор, пронизывающих частицы водного ТКФ. Очень сильное влияние оказывает вода: размер частиц вырастает до 1–1.5 мкм с исходных 80-90 нм; по-видимому, это вызвано гидратацией аморфного ТКФ в нанокристаллический апатит. По данным ПЭМ (рис. 1.2) быстро осаждённые образцы представлены пластинчатыми мезопористыми частицами (как и в случае аморфного ТКФ водного синтеза, что говорит об общности механизма образования таких частиц – расслаивании исходного высококонцентрированного раствора, см. рис.1.2 в, г), из которых в дальнейшем формируются более компактные аморфные равноосные частицы (агломераты), частично наследующие мезопоры (в случае осаждения из водного раствора – это кристаллы наногидроксиапатита) (рис.1.2б). Эти компактные частицы, по-видимому, являющиеся агломератами первичных частиц с размерами не более 10–20 нм (рис.1.2а), при дальнейшем росте становятся менее сферичными с тенденцией к уплощению и огранке (рис.1.2а, врезка). Следует также отметить, что, как и в случае аморфного ТКФ водного синтеза, в мезопорах, вероятно, содержится раствор, в данном случае на основе ЭГ.

В целом, эволюция полидисперсной системы в сторону огрубления в ЭГ гораздо более медленная, чем в воде, что, несомненно, связано: а) с худшей растворимости ТКФ в ЭГ за счет очень плохой сольватации ортофосфатного аниона и невозможности его протонирования, б) в этой ситуации, когда процессы роста частиц перестают определяться растворением-осаждением, одним из вариантов роста становится ориентированное присоединение первичных частиц к агломерату, однако большая вязкость растворителя затрудняет этот процесс.





1 μm

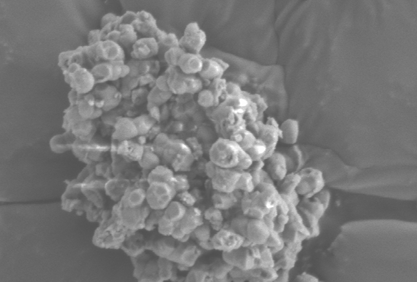


б)

a)

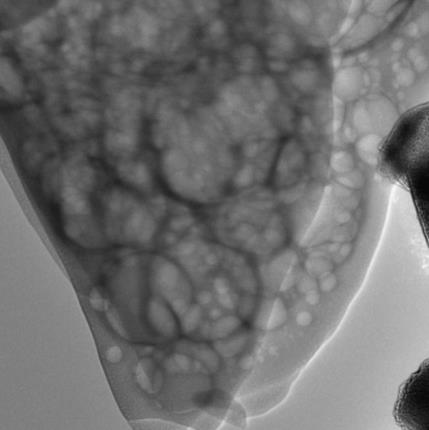
г)

в)

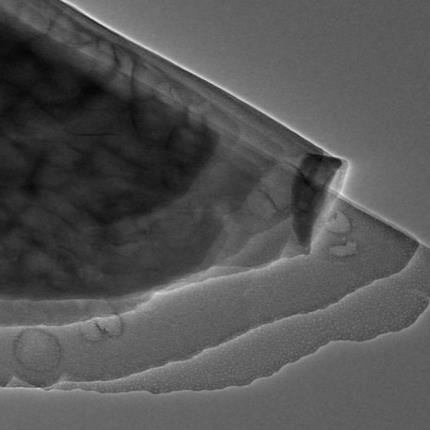


1 μm

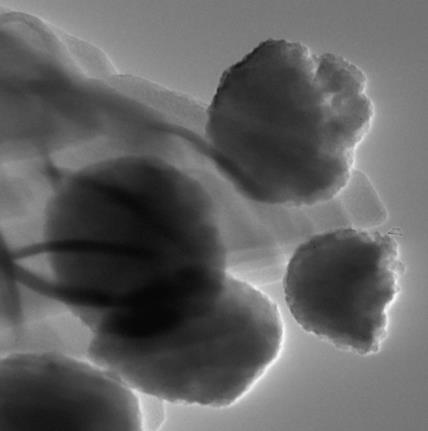
Рис.1.1. а) РФА осадка ТКФ, осажденного в растворе ЭГ при 110 °С. б) Микроморфология осадка ТКФ после выдерживания в растворе ЭГ в течение 5 часов, 110 °С представлена крупными 1–2 мкм аморфными пластинчатыми частицы, возникшие в результате расслаивания раствора). в) РФА осадка ТКФ после обжига при 900 °С в течение 1 ч. г) Микроморфология осадка ТКФ после обжига при 900 °С в течение 1 ч



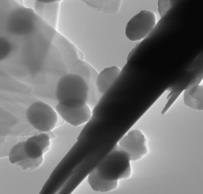
**500 nm**



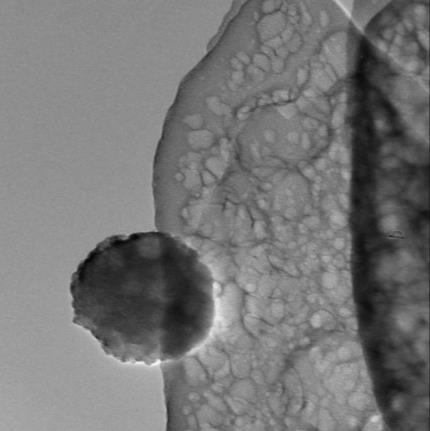
**500 nm**



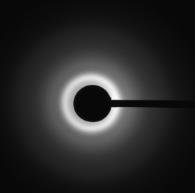
**500 nm**



**1 μm**



**500 nm**



**10 1/nm**

а)

б)

в)

г)

Рис.1.2. ПЭМ микрофотографии ТКФ, осажденного из ЭГ при 110 °С, 4 часа, удаление ЭГ из пасты после центрифугирования путем высушивания при 120 ºС. а) Пластинчатые и изометричные частицы; на врезке заметно, что изометричные частицы имеют тенденцию к огранке, б) мезопористость пластинчатых и изометричных частиц, на врезке электронная дифракция, в) система мезопор в пластинчатых частицах (мелкие, 10 нм поры – результат синтеза, крупные 50–200 нм – результат нагревания, в т.ч. под электронным пучком), г) слоистая агрегация пластинчатых частиц

**а) Влияние температуры и времени осаждения.**

Чтобы уменьшить значительное пересыщение относительно кристаллизации фосфата кальция, которое возникает при быстром сливании растворов, раствор фосфата аммония медленно прикапывали к раствору этиленгликолята кальция в этиленгликоле при 25–150 °С, а затем перемешивали осадок для лучшего формирования осадка в течение 1–3 ч. Повышение температуры, как и при быстром сливании растворов, вносило свой вклад в уменьшение пересыщения. Однако ключевым фактором оказалась скорость добавления раствора фосфата аммония. При медленном прикапывании (≈ 0.5 мл/мин) порошки ТКФ успевают закристаллизоваться в растворе. Таким образом, нам впервые удалось уже в растворной среде, низкотемпературным неводным методом получить β-ТКФ с подходящей морфологией и гранулометрией для стереолитографической печати (рис.1.3).



в)

г)

д)

б)

а)

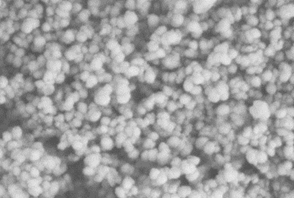
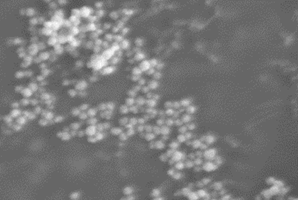
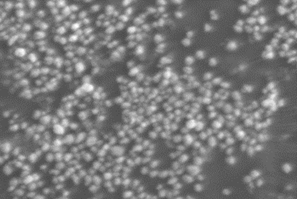
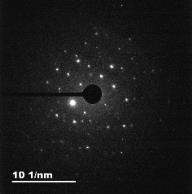
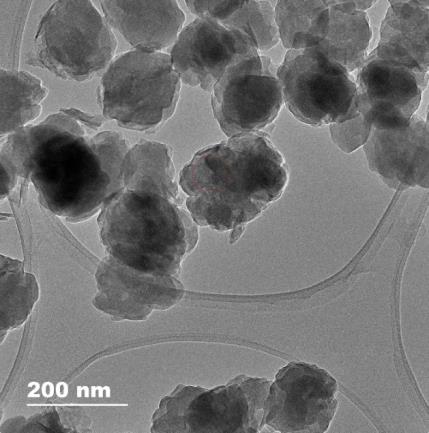
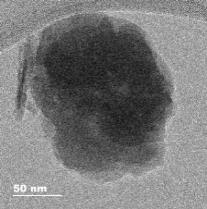
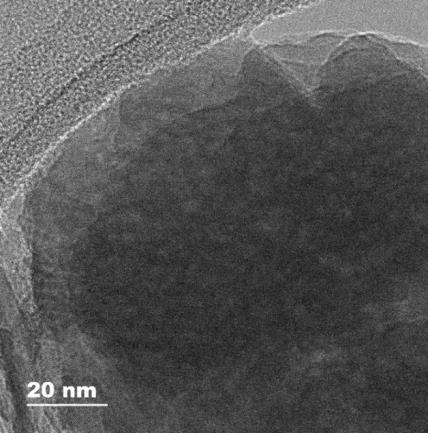


Рис.1.3. а) Данные РФА, б) данные динамического светорассеяния осадков, полученных медленным прикапыванием растворов солей в этиленгликоле при 110, 130 и 150 °С с последующим перемешиванием в течение 1ч. в) Микроморфология осадков ТКФ, полученных при 110, 130 и 150 °С (слева направо) и последующим перемешиванием в течение 1 ч; масштабный отрезок на снимках соответствует 1 μm

Стоит отметить, что, как и в синтезах с быстрым сливанием растворов солей, температурная граница 100 °С важна для формирования итоговой фазы. Как видно на рис.3а, при 90 °С осадок не успевает полностью закристаллизоваться за 1 ч (возможно, для этого требуется большее время), а при 25 °С осадок был полностью рентгеноаморфен. С целью определения температуры начала кристаллизации образца ТКФ, полученного прикапыванием растворов при 25 °С (рентгеноаморфный осадок), проводили сравнительный ДСК-анализ образца рентгеноаморфного ТКФ в ЭГ и чистого ЭГ, вычитали тепловой вклад испарения ЭГ из тепловых эффектов, происходящих в системе ТКФ-ЭГ с учетом потери массы. На разностной кривой ДСК хорошо заметен тепловой эффект выше 100 °С. При этой же температуре образуется кристаллический β-ТКФ в растворе в ходе синтеза, следовательно, данную температуру можно условно считать минимальной для кристаллизации ТКФ в этиленгликоле. Помимо температуры осаждения на размеры частиц ТКФ влияет время перемешивания после осаждения ТКФ. С увеличением времени перемешивания в горячем растворе распределение по размерам становится шире, но средний размер частиц меняется незначительно.

**б) Реальная структура кристаллического осадка ТКФ**

Исследование осадка методом ПЭМ (рис.1.5) указывает на то, что равноосные частицы, наблюдаемые на РЭМ-изображениях, представляют собой агрегаты тонких кристаллических пластин с неровными краями. В некоторых случаях заметен характерный пятнистый контраст, который можно отнести к мезопорам или остатку аморфной фазы (рис.1.5а). Такую морфологию следует соотнести со структурой аморфного осадка (рис.1.2). При кристаллизации наследуется его пластинчатое строение, размеры пластин в плане становятся меньше. Можно предположить, что слоистость осадков связана с особенностями координации кальция молекулами ЭГ: относительно прочными координационными связями в слое по типу мостиковая молекула ЭГ между двумя Са, и более слабыми, вероятно, водородными связями между слоями (строение, присущее координационному полимеру). Эта ситуация резко отличается от изотропного строения осадка аморфного фосфата кальция в водном растворе, состоящего из изометричных ионных пар Са9(РО4)6 – кластеров Познера. Следует отметить и разницу с описанной в литературе морфологией ТКФ, осажденного из ЭГ со значительным содержанием воды, в виде агрегатов в форме пористых гексагональных пластин размерами более 500 нм. Это напоминает морфологию агрегатов, осажденных нами в присутствии воды; однако, важно отметить, что в этом случае осадок всегда загрязнен примесями ГА или монетита СаНРО4.



а)

б)

Рис.1.5. ПЭМ-изображения кристаллических частиц ТКФ, осажденных из ЭГ при 130 °С. а) Контраст вследствие неоднородности (мезопоры или аморфная фаза), на краях образца разрешена кристаллическая решетка; на врезке два агрегата частиц, один – в плане, второй (слева) виден в профиль; б) агрегаты частиц, на врезке электронная дифракция с области, которая свидетельствует о развороте слоев друг относительно друга в слоистых агрегатах

**в) Сравнение свойств порошков ТКФ твердофазного и неводного синтеза и керамик на их основе.**

Для сравнения использовали β-ТКФ, полученный в ЭГ медленным прикапыванием растворов при 110 °С, с последующим перемешиванием в течение 2 часов и сушкой на 90 °С в течение 2 часов (средний размер чаcтиц 150 нм), и β-ТКФ, полученный обжигом стехиометрической смеси пирофосфата и карбоната кальция при 900 °С (размер частиц после помола бисером 0.5–1 мкм). На рис.6а представлена микроструктура керамики из порошка с ЭГ-предысторией с хорошо сформированными зернами со средним размером 1 мкм. Стрелки указывают на мелкие поры внутри зерен, которые свидетельствуют о том, что в процессе спекания наноразмерных частиц происходит быстрая рекристаллизация и отделение движущихся высокоугловых границ от пор. Это означает, что режимы спекания для такого мелкодисперсного порошка должны быть иными: возможно, необходим т. н. режим двухстадийного спекания, при этом основную, длительную вторую, стадию спекания нужно проводить при более низкой температуре (вероятно, при 1050 °С) в сравнении с контрольным образцом, полученным твердофазным синтезом. Зерна образца на рис.1.6б имеют более широкое распределение по размерам, как и порошок до обжига. Обжиг при 1200 ºС приводит к дальнейшей рекристаллизации для обоих типов образцов. Становятся заметными трещины, вызванные полиморфным переходом β→α в ТКФ, сопровождающимся увеличением объема. Это означает, что параметры данного превращения сохраняются для более мелкодисперсного порошка с ЭГ-предысторией. Таким образом, температура обжига β-ТКФ керамики не должна превышать 1100 ºС. На рис.6в представлен характер уплотнения образцов по данным дилатометрии со смешанным поли-изотермическим режимом (5 °С/мин до 1100 или 1200 °С и затем изотермическая выдержка).

Дилатометрический анализ образцов показывает, что морфология частиц ТКФ, полученного в неводной среде, позитивно влияет на процесс спекания, в результате чего образец «неводного» ТКФ претерпевает существенно большую усадку (причем подавляющая ее часть происходит на политермическом участке), чем образец «твердофазного» ТКФ. Замедление усадки при выходе на изотерму 1200 °С несомненно связано с превращением β→α ТКФ, которое сопровождается расширением образца. В целом, по данным дилатометрии можно утверждать, что «неводный» образец ТКФ демонстрирует большую скорость уплотнения.

На рис.1.6г представлено изменение плотности образцов из «неводного» и «твердофазного» ТКФ после обжига при 1100 и 1200 °С. Первоначальная плотность таблетки из «неводного» ТКФ гораздо ниже, чем из «твердофазного», так как в первом случае порошок монодисперсный с узким распределением по размерам, а во втором, распределение по размерам – достаточно широкое. Однако в процентном соотношении изменение плотности первого образца гораздо больше. Это связанно не только с наличием в осадке остаточного этиленгликоля даже после сушки (что подтверждают данные ТГ), но и с большей активностью нанокристаллических частиц, сформировавшихся в растворе.

Это коррелирует с картиной рекристаллизации порошков, представленной выше. В порошках «неводного» ТКФ первоначально происходит быстрая рекристаллизация, сопровождающаяся относительно быстрым удалением значительной доли пор; однако в дальнейшем поры оказываются «запертыми» внутри зерен, и их удаление требует очень длительных обжигов. Таким образом, при заметно лучшей способности к рекристаллизации порошки с этиленгликольной предысторией демонстрируют сопоставимую с твердофазными порошками способность к уплотнению.

Более детальное обсуждение результатов, а также дополнительные материалы этого исследования можно найти в тексте статьи, направленной в «Журнал неорганической химии» и приложенной к этому отчету.

**2. Синтез порошков магнитоэластика CoFe2O4 (КФ), пьезоэлектриков титаната бария (БТ), феррита висмута (ФВ), ниобата натрия-калия (НКН).**

***Титанат бария (БТ) BaTiO3***

Классический метод получения титаната бария представляет собой твердофазный синтез из соответствующих оксидов [Pithan, C., Hennings, D., & Waser, R. (2005). Progress in the Synthesis of Nanocrystalline BaTiO3 Powders for MLCC. International Journal of Applied Ceramic Technology, 2(1), 1–14. doi:10.1111/j.1744-7402.2005.02008.x]. Размер и форма частиц получаемого BaTiO3 в значительной степени зависят от морфологии исходного порошка TiO2, так как скорость реакции определяется скоростью диффузии ионов бария в решетку TiO2. Использование в качестве прекурсора коммерческого диоксида титана марки Degussa P25 (рутил:анатаз / 85:15) со средним размером частиц 20 нм позволяет получить мелкодисперсный порошок титаната бария (рис. 2.1 слева). По данным статического светорассеяния (рис. 2.1 справа) средний размер агрегатов составляет 2,1 мкм, а величины d10, d50 и d90 составляют 0,3; 1,5 и 4,2 мкм соответственно. Такие значения свидетельствуют о пригодности данного порошка для последующего наполнения суспензий для стереолитографической 3D-печати.

|  |  |
| --- | --- |
|  | https://lh5.googleusercontent.com/ycfoCq4sYbJ_A-fvmu9V5d7qyenNMK6yX_0A7L908Qtfp-f-jwGph0XxqQQMsMR0OEv00pjlg4BAQDyYuE_uV3gED7vQLYcyVuRSti0cXENeTjwfv7pLQTZMsoz89Cy-5a0tIrjz4qs |
| Рис. 2.1. Слева – РЭМ изображение порошка титаната бария (увеличение 20000х), справа – данные статического светорассеяния. | |

Данные РФА (рис. 2.2) подтверждают образование чистого порошка титаната бария.

|  |
| --- |
| https://lh6.googleusercontent.com/cUhOAf9rV56aSgSLIZfcrRpud50zs-SCV724elYZZKNrrL2zZ1UPjI60NbXO6Nkjl48qN8Ycw4eyrbEsEOkahb6_S_LWEMhbalAb7ww-bh10pjX1vY75C499sN9JSw3yR0B1AbvvoCk |
| Рис. 2.2. Дифрактограмма порошка BaTiO3 |

***Феррит висмута (ФВ) BiFeO3***

Феррит висмута является соединением-мультиферроиком первого рода. Константа линейного магнитоэлектрического эффекта (МЭ) в ФВ составляет примерно 15 мВ/(см•Э); однако наблюдение МЭ, т.е. поляризация ФВ за счет магнитного поля, возможно лишь при разрушении в нем собственного магнитного упорядочения в виде магнитной циклоиды спинов. Это достигается либо в очень сильных магнитных полях, либо за счет сокращения размера частицы материала до размера, сопоставимого с периодом циклоиды (62 нм). Таким образом, ФВ должен вводиться в композит в виде нанопорошка с размером частиц порядка 0,1 мкм.

Для получения нанодисперсных порошков BiFeO3 были осуществлены растворные методы синтеза ФВ на основе соосаждения гидроксидов (S1), золь-гель процесса (модифицированный метод Печини с использованием лимонной (S2), яблочной (S3) и винной (S4) кислот) и гидротермальный синтез (S5). Прекурсоры, полученные в результате соосаждения и золь-гель метода, подвергали последующей термической обработке при 600оС в течение 2 часов. По данным РФА (рис. 2.3) наиболее чистый продукт образуется в результате гидротермального синтеза, причем это не требует дополнительной термообработки (кроме той, что предусмотрена гидротермой). Также чистый ФВ можно получить золь-гель методом с использованием винной кислоты в результате последующей обработки при 600оС в течение 2 часов. В случае синтеза соосаждением и с использованием лимонной и яблочной кислот в методе Печини наблюдается образование примесных фаз – других смешанных оксидов висмута и железа (Bi2Fe4O9, Bi25FeO40 и др.).

|  |
| --- |
| C:\Users\kurbatova\Desktop\аспирантура\Полина\РФА образцов.jpg |
| Рис. 2.3. Данные РФА порошков феррита висмута, полученных методом соосаждения (S1), золь-гель процессом (с использованием лимонной (S2), яблочной (S3) и винной (S4) кислот) и гидротермальным синтезом (S5). |

Помимо этого, наличие примесных фаз, обогащенных железом, подтверждается данными РСМА образцов керамики, полученных обжигом прессовок при 900оС в течение 6 часов (рис. 2.4, табл. 2.1). На рис. 4 спектры №1, 2 и 5 сняты с областей, где основной фазой является феррит висмута (массовые доли висмута, железа и кислорода в данных областях составляют 67%, 18% и 15%, что соответствует мольному соотношению Bi:Fe:O = 1:1:3, что соответствует формуле BiFeO3). В областях № 3, 4, 6 массовые доли висмута, железа и кислорода равны 55%, 27% и 18%, что соответствует мольному соотношению Bi:Fe:O ≈ 1:2:4,5, что может соответствовать, в частности, примесному смешанному оксиду висмута и железа Bi2Fе4O9.

|  |
| --- |
|  |
| Рис. 2.4. Снимок образца керамики на основе BiFeO3 с растрового электронного микроскопа с отмеченными на нем областями РСМА. В точках 3, 4 и 6 определяется примесная фаза Bi2Fе4O9 |

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Табл. 2.1. Данные РСМА керамики на основе феррита висмута (номера спектров соответствуют номерам спектров на рис. 2.4) | | | |
| № спектра | w(Fe), масс. % | w(Bi), масс. % | w(O), масс. % |
| 1 | 18 | 67 | 15 |
| 2 | 18 | 66 | 16 |
| 3 | 28 | 55 | 17 |
| 4 | 27 | 55 | 18 |
| 5 | 18 | 68 | 14 |
| 6 | 27 | 55 | 18 |

Микроморфология получаемых порошков зависит от метода синтеза феррита висмута. Так, наиболее мелкодисперсный порошок образуется в результате гидротермального синтеза (табл. 2.2, д). Также следует отметить, что органическая кислота, используемая в золь-гель методе, влияет на размер и форму получаемых агрегатов. Помимо всего прочего, синтезированные растворными методами порошки являются активными к спеканию, что приводит к увеличению размера агрегатов после термической обработки. В связи с этим необходимо проводить дезагрегацию порошков после обжига для разрушения агрегатов и получения более мелкодисперсных частиц.

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Табл. 2.2. РЭМ изображения порошков феррита висмута,  полученных разными методами (увеличение 20000х, если не указано иное) | | |
| Синтез | Микрофотография порошка после синтеза | Изображение порошка после термической обработки при 600оС в течение 2 часов |
| а) Соосаждение | C:\Users\KURBAT~1\Desktop\FA98~1\2FD8~1\(S1-_2~1\(S1-_2~1\EP_s1_20k_002.tif | C:\Users\KURBAT~1\Desktop\FA98~1\2FD8~1\(S1-_2~1\(S1-_2~1\EP_s1_600_20k_008.tif |
| б) Золь-гель (лимонная кислота) | C:\Users\KURBAT~1\Desktop\FA98~1\2FD8~1\(S1-_2~1\(S1-_2~1\EP_s2_20k_017.tif | C:\Users\KURBAT~1\Desktop\FA98~1\2FD8~1\(S1-_2~1\(S1-_2~1\EP_s2_600_20k_022.tif |
| в) Золь-гель (яблочная кислота) | C:\Users\KURBAT~1\Desktop\FA98~1\2FD8~1\(S1-_2~1\(S1-_2~1\EP_s3_5k_029.tif  *(увеличение 5000х)* | C:\Users\KURBAT~1\Desktop\FA98~1\2FD8~1\(S1-_2~1\(S1-_2~1\EP_s3_600_5k_031.tif  *(увеличение 5000х)* |
| г) Золь-гель (винная кислота) | C:\Users\KURBAT~1\Desktop\FA98~1\2FD8~1\(S1-_2~1\(S1-_2~1\EP_s4_5k_038.tif  *(увеличение 5000х)* | C:\Users\KURBAT~1\Desktop\FA98~1\2FD8~1\(S1-_2~1\(S1-_2~1\EP_s4_600_20k_042.tif |
| д) Гидротермальный синтез | C:\Users\KURBAT~1\Desktop\FA98~1\2FD8~1\(S1-_2~1\(S1-_2~1\EP_s5_20k_049.tif | Не проводилась |

***Ниобат натрия-калия (НКН) Na0,5K0,5NbO3***

Чаще всего синтез ниобата натрия калия проводят твердофазным методом из карбонатов натрия и калия и оксида ниобия (S1). Также в рамках данного проекта был апробирован так называемый «растворный» метод синтеза НКН S2 (который по сути представляет собой покрытие частиц оксида ниобия нитратами натрия и калия в этиленгликоле [Int. J. Appl. Ceram. Technol., 6 [2] 205–215 (2009) DOI:10.1111/j.1744-7402.2008.02272.x]).

По данным ТГ (рис. 2.5) основная потеря массы в смеси карбонатов натрия и калия и оксида ниобия (твердофазный синтез) происходит в интервале от 50 до 600оС, составляет ≈ 17% и связана (согласно данным масс-спектрометрии) с удалением воды и разложением нитратов. Прекурсор, полученный в результате «растворного» метода синтеза теряет массу (≈ 32%) в два основных этапа, связанных с удалением воды и разложением органических составляющих (до 150оС), и в интервале 600-700оС происходит удаление оксидов азота (данный факт подтверждается данными МС).

|  |
| --- |
| C:\Users\kurbatova\Desktop\аспирантура\мультиферроики\TA\ТА НКН.jpg |
| Рис. 2.5. Термогравиметричекие кривые прекурсоров для двух различных синтезов ниобата натрия-калия |

Повышение температуры синтеза может негативно сказываться на размере частиц получаемых порошков. В связи с этим, для получения ниобата натрия калия выбрали сравнительно невысокие температуры 600 и 800оС. При использовании твердофазного метода при 600оС образуется твердый раствор ниобатов натрия и калия, что согласуется с фазовой диаграммой, представленной на рис. 2.6, где в области от 430 до 1100оС наблюдается непрерывная область существования твердых растворов. Повышение температуры синтеза до 800оС приводит к появлению примесей (на дифрактограмме в области 30о по 2 Theta – рис. 7), по всей видимости, других (нестехиометричных) ниобатов натрия и/или калия.

|  |
| --- |
| C:\Users\kurbatova\Desktop\аспирантура\мультиферроики\xrd\NKN phase diagram.jpg |
| Рис. 2.6. Фазовая диаграмма NaNbO3 – KNbO3  *[Phys. Chem. Chem. Phys., 2017,19, 27368-27373.DOI: 10.1039/C7CP05728H]* |

«Растворный» синтез и его последующая термическая обработка с целью получения НКН при 600оС не приводит к образованию твердого раствора ниобатов натрия и калия (рис. 2.7). Это связано с неполным разложением прекурсоров при данной температуре синтеза. В качестве примесных фаз присутствуют, по-видимому, нитрат натрия и непрореагировавший оксид ниобия. При повышении температуры до 800оС количество примесей уменьшается, остается лишь небольшое количество ниобата калия K4Nb6O17 (на дифрактограмме на углах 27-30о по 2 Theta – рис. 2.7),.

|  |
| --- |
| C:\Users\kurbatova\Desktop\аспирантура\мультиферроики\xrd\NKN 600, 800.jpg |
| Рис. 2.7. Данные РФА порошков НКН, полученных при различных температурах (600 и 800оС) твердофазным (S1) и «растворным» (S2) методами синтеза  Дифрактограмма для S1-600oC (синяя кривая) соответствует твердому раствор ниобатов натрия и калия |

Несмотря на то, что обычно твердофазный метод синтеза не позволяет получать мелкодисперсные порошки, гранулометрия значительно зависит от исходных прекурсоров. В рамках данного проекта этим методом удалось получить порошки со средним размером агрегатов 200-300 нм (рис. 2.8). Данный факт свидетельствует о возможности использования полученных твердофазным синтезом порошков НКН для суспензий для стереолитографической 3D-печати, а также для получения наполненных гидрогелевых композитов.

|  |  |
| --- | --- |
|  |  |
| Рис. 2.8. Микрофотографии порошков НКН, полученных твердофазным методом при 600оС (слева) и 800оС (справа). Увеличение 50000х | |

**Феррит кобальта КФ CoFe2O4**

Известно, что твердофазный синтез феррита кобальта приводит к образованию чистого продукта лишь в результате длительной термической обработки с промежуточным неоднократным помолом прекурсоров. В связи с этим, в рамках данного проекта была проведена серия различных синтезов КФ: твердофазный (из основного карбоната кобальта и гидроксида железа при 1000оС в течение 2 часов), цитратным, а также глицин-нитратным методами. Действительно, в результате твердофазного синтеза помимо желаемой фазы CoFe2O4  образовывались также примесные фазы оксидов железа Fe2O3 и Fe3O4 (рис. 2.9). Цитратный синтез позволил получить наиболее чистый КФ, а в результате глицин-нитратного синтеза также образовывалось небольшое количество примесей оксидов железа (рис. 2.9).

|  |
| --- |
| https://lh3.googleusercontent.com/zRFIhoLC4tBAtkdi6gGZbfLtMJrKDz9tqVkSvU2BZt9qkerWUhDyXnixosgMy0mcxC-amJGpZBg0BBuBMHTTEfsuGg9EZcboQw2NHe48cwBaH_5bqfR_utz60xxyqKMMyWVB-eaZLeY |
| Рис. 2.9. Фазовый состав порошков феррита кобальта, полученных разными методами. Необозначенные пики соответствуют фазе CoFe2O4 |

Как цитратный, так и глицин-нитратный методы синтеза позволяют получить гораздо более мелкодисперсные порошки феррита кобальта (рис. 2.10) по сравнению с твердофазным методом. С учетом данного факта, а также чистоты получаемого продукта цитратный метод синтеза был выбран в качестве основного для получения порошков КФ для дальнейшего изучения взаимодействия фаз в керамическом композите и для наполнения суспензий для стереолитографической 3D-печати.

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
|  |  |  |
| а) твердофазный синтез | б) цитратный синтез (500оС, 2 часа) | в) глицин-нитратный синтез (500оС, 2 часа) |
| Рис. 2.10. Микрофотографии порошков КФ, полученных разными методами  (увеличение 10000х) | | |

|  |
| --- |
| https://lh5.googleusercontent.com/JTnH0k9znIXFR9oFGC-gafzzMpmIMHycidnos5SpSqOpIGWarWJ98Et7c5Xa9APW1DJwGqTuXdbeqvnjJllIa6cTuDr-qVvXCN_94--LVbu3-DOJEK9zGp6rhtfLVK9-kr5_7BObFk0 |

Рис.2.11. Синхронный термический анализ: синий – глицин-нитратный синтез; красный – цитратный; зеленый - твердофазный

Таким образом, в результате проведенных исследований были избраны методики синтеза, позволяющие получать порошки титаната бария, феррита висмута, ниобата натрия калия и феррита кобальта с необходимым фазовым составом и гранулометрией, пригодной для дальнейшего наполнения фотосуспензий для изготовления композитных имплантатов методами 3D-печати.

**3. Исследование взаимодействия ФК с CoFe2O4, а также ФК с BiFeO3 (ФВ) и Na0,5K0,5NbO3 (НКН), связанное с построением фазовых диаграмм**

Для понимания выбора условий синтеза и спекания композитов, а также состава возможных буферных слоев для предотвращения взаимодействия необходимо изучить взаимодействие фаз в керамическом композите между собой. Это также начальный этап перед более подробным исследованием взаимодействий в двойных системах, включающем построение (если необходимо) фазовой диаграммы. Было исследовано взаимодействие в следующих парах:

1. Ca3(PO4)2 (ТКФ) и CoFe2O4 (КФ)
2. Ca3(PO4)2 (ТКФ) и BaTiO3 (БТ)
3. Ca3(PO4)2 (ТКФ) и Na0,5K0,5NbO3 (НКН)
4. Ca3(PO4)2 (ТКФ) и BiFeO3 (ВФ)
5. CoFe2O4 (КФ) и BaTiO3 (БТ)
6. CoFe2O4 (КФ) и Na0,5K0,5NbO3 (НКН)
7. CoFe2O4 (КФ) и BiFeO3 (ВФ)

Исследование взаимодействия фаз проводили двумя способами:

1. порошковую смесь (1:1 по молям) исследовали методами ТГ/ДТА, прессовку из этой же смеси – методом дилатометрии, определяли температуру начала спекания, проводили отжиг при выбранной температуре в течение 6 часов, исследовали полученный порошок методом РФА.
2. отдельно прессовали образцы в виде таблеток из каждого порошка, спекали полученные образцы, приводили в контакт под нагрузкой каждую пару таблеток, после чего подвергали термической обработке при выбранной температуре в течение 6 часов, исследовали место контакта таблеток методами РЭМ и РСМА на поперечном шлифе.

**а) Взаимодействие Ca3(PO4)2 (ТКФ) с CoFe2O4 (КФ)**

По данным термического анализа и дилатометрии (рис. 3.1) взаимодействия между трикальцийфосфатом и ферритом кобальта не наблюдается, эндопик при ≈ 1430оС на кривой ДТА соответствует фазовому переходу α-ТКФ в α’-ТКФ. Спекание в данной системе начинается при ≈ 700оС.

|  |  |
| --- | --- |
| C:\Users\kurbatova\Desktop\аспирантура\мультиферроики\TA TCP_CF.jpg | https://lh3.googleusercontent.com/TngLRk7kxpek7p2VS6bb_5MkPTkeJpvFMjS9VzXSnQ_c9W_im9xD3D8h8F3lcob4ouJoDxFw8z6BIHOy9plTOD2tjWVhg7WdlmppUj239Gxk1IDSfoL-KutyPUqtNjWLAfp8LFuXM7U |
| Рис. 3.1. Данные ДТА и дилатометрии смеси трикальцийфосфата  с ферритом кобальта | Рис. 3.2. РФА смеси порошков ТКФ и КФ после термической обработки при 1100оС в течение 6 часов |

Для дальнейшего изучения фазового состава и возможных взаимодействий между фазами была выбрана температура 1100оС. Исходя из данных РФА (рис. 3.2), по всей видимости, взаимодействия не происходит, на дифрактограмме присутствуют рефлексы, соответствующие лишь фазам β-Са3(РО4)2 и СоFe2O4.

**b) Взаимодействие Ca3(PO4)2 (ТКФ) и BaTiO3 (БТ)**

В силу химического сходства ионов кальция и бария, очевидно, что в данной системе, скорее всего, должно происходить некоторое взаимодействие двух фаз. Действительно, на дилатометрической кривой порошковой заготовки смеси ТКФ и БТ (рис. 3.3) наблюдается перегиб при ≈ 1000оС, связанный, по всей видимости, с образованием новой фазы.

|  |  |
| --- | --- |
| C:\Users\kurbatova\Desktop\аспирантура\мультиферроики\TA TCP_BT.jpg | https://lh4.googleusercontent.com/dFURdR_TZ592nB5m9pqDEamDE8Vgu6ic3ZG4fe-vDl_Srm-pqWzZxlyE9xtpXbsfiG-rKDm6RKoNZ0MlmkJIdq4cde-eBUWA0Pq18Mxy5GmcCjHEGtf2uWqgyBZfeca5o9CrrdntUfI |
| Рис. 3.3. Данные ДТА и дилатометрии смеси трикальцийфосфата  с титанатом бария | Рис. 3.4. РФА смеси порошков ТКФ и БТ после термической обработки при 1100оС в течение 6 часов |

По данным РФА (рис. 3.4) в результате протекающего взаимодействия образуются фазы титаната кальция CaTiO3, смешанного фосфата кальция бария Ba2Ca(PO4)2, титаната бария Ba4Ti11O26 и , вероятно, легированного барием трикальцийфосфата β-Са3(РО4)2.

Взаимодействие также подтверждается данными РСМА с таблеток титаната бария и трикальцийфосфата, спеченных, приведенных в контакт и отожженных в течение 6 часов при Т = 1200оС (рис. 3.5). Происходит диффузия бария и титана в сторону трикальцийфосфата, а также, в меньшей степени, фосфора в сторону титаната бария; содержание бария и титана в таблетке ТКФ составляет ≈ 13 и 2 масс.% соответственно, а содержание фосфора в таблетке БТ ≈ 1 масс.%. По глубине диффузии с учетом времени термической обработки можно оценить эффективный коэффициент диффузии (диффузионный коэффициент) соответствующих ионов (табл. 3.1) по формуле (3.1):

(3.1),

где *<x>* – средняя глубина, на которую происходит диффузия соответствующего иона (см), *t* – время выдержки при температуре синтеза (6 часов = 3600 секунд).

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Табл. 3.1. Глубина и скорость диффузии ионов в системе ТКФ-БТ | | |
| Ион | Глубина диффузии *х,* мкм | Диффузионный коэффициент *D,*см2/c |
| PO43- | 10 | 4,6∙10-11 |
| Ti4+ | 400 | 7,4∙10-8 |
| Вa2+ | 400 | 7,4∙10-8 |

|  |  |
| --- | --- |
|  | |
| Ca Kα1 | P Kα1 |
| Ba Lα1 | Ti Kα1 |
| Рис. 3.5. РЭМ изображение и данные РСМА контактных таблеток титаната бария (слева) и трикальцийфосфата (справа) | |

**с) Ca3(PO4)2 (ТКФ) и Na0,5K0,5NbO3 (НКН)**

В данной системе наиболее подвижным катионом является калий K+. В этой связи логично предположить, что будет происходить диффузия именно этого иона. Действительно, согласно данным РФА (рис. 3.7), при взаимодействии образуется смешанный фосфат кальция калия Ca10K(PO4)7, также образуется фаза ниобата кальция Ca(NbO3)2. ДТА и дилатометрия (рис. 3.6) также подтверждают наличие взаимодействия между фазами.

|  |  |
| --- | --- |
| C:\Users\kurbatova\Desktop\аспирантура\мультиферроики\TA TCP_NKN.jpg | https://lh3.googleusercontent.com/b7v7pMqp-IjuEygyaaqMVsZo9OFQpXfQ_1JxyEKmkFWiRE2ArtmlYrAW1mYE8gmN1GfYWAM6GyT6bEW3LTklOAEXl4P-OAVmkxW9cuZ54c2E-scZGXRydvN9nw9hjGl0HVPbzoVvrd8 |
| Рис. 3.6. Данные ДТА и дилатометрии смеси трикальцийфосфата  с ниобатом натрия калия | Рис. 3.7. РФА смеси порошков ТКФ и НКН после термической обработки при 900оС в течение 6 часов |

По данным РСМА (рис. 3.8) диффузии ионов кальция и фосфат-анионов в таблетку ниобата натрия калия практически не происходит, доли кальция и фосфора составляют < 0,5 масс. %. В то же время калий диффундирует в ТКФ на глубину порядка 100 мкм (что соответствует эффективному коэффициенту диффузии ≈ 4,6∙10-9 см2/с), его доля в на данной глубине составляет ≈ 2 масс. %.

Стоит отметить, что образование ниобата кальция не подтверждается данными РСМА. Это может быть связано с различными механизмами взаимодействия в порошке и в области таблеток (площадь контакта в порошке значительно больше).

|  |  |
| --- | --- |
|  | |
| Ca Kα1 | P Kα1 |
| K Kα1 | Na Kα1 |
| Nb Lα1 | O Kα1 |
| Рис. 3.8. РЭМ изображение и данные РСМА с таблетки трикальцийфосфата после взаимодействия с ниобатом натрия калия | |

**d) Ca3(PO4)2 (ТКФ) и BiFeO3 (ВФ)**

Висмут является довольно активным металлом, который с лёгкостью вступает в различные взаимодействия. Несмотря на то, что в системе трикальцийфосфат – феррит висмута по данным ДТА и дилатометрии (рис. 3.9) явного взаимодействия фаз не наблюдается, РФА порошковой смеси после отжига в течение 6 часов при 800оС свидетельствует о том, что в данной системе помимо ферритов висмута BiFeO3 и Bi2Fe4O9 образуется также смешанный фосфат висмута кальция.

|  |  |
| --- | --- |
| C:\Users\kurbatova\Desktop\аспирантура\мультиферроики\TA TCP_BF.jpg | https://lh3.googleusercontent.com/IMqhPrBLNaz6ayUfKFdDOo9VvraD41DnWfOmKuxKBZHiWG27UT9XGMHrGdiQ7NH8zU3oLl_oiaZLXAEFKpo1WNTuKttaBmvp2LAxn9xWHWT1sJDCnUrMrWmCJNkwMeMXnnUy9gnItNc |
| Рис. 3.9. Данные ДТА и дилатометрии смеси трикальцийфосфата  с ферритом висмута | Рис. 3.10. РФА смеси порошков ТКФ и ВФ после термической обработки при 800оС в течение 6 часов |

На микрофотографии (рис. 3.11) с области контакта на таблетке трикальцийфосфата (после контактного взаимодействия с ферритом висмута в течение 6 часов при 900оС) даже невооруженным взглядом видно слой, обогащенный висмутом (более светлый). Это согласуется с данными РСМА, которые демонстрируют, что висмут диффундирует на глубину в среднем около 30 мкм (эффективный коэффициент диффузии соответствующего иона таким образом составляет 4,2∙10-10 см2/с). Его содержание в области контакта достигает значений порядка 22 масс. %, что примерно соответствует смешанному фосфату кальция висмута Ca9Bi(PO4)7. Кальций и фосфор в свою очередь, судя по РСМА, не диффундируют в таблетку феррита висмута.

|  |  |
| --- | --- |
|  | |
| Ca Kα1 | P Kα1 |
| Bi Lα1 | Fe Kα1 |
| Рис. 3.11. РЭМ изображение и данные РСМА с таблетки трикальцийфосфата после взаимодействия с ферритом висмута | |

**e) CoFe2O4 (КФ) и BaTiO3 (БТ)**

В системе феррит кобальта – титанат бария также наблюдается взаимодействие, которое, исходя из данных РФА (рис. 3.13), приводит к образованию феррита бария BaFe12O19. На кривой ДТА в области 1300оС наблюдается эндопик, связанный с началом плавления. В то же время отдельные компоненты смеси плавятся при более высоких температурах – 1570оС для феррита кобальта и 1670оС для трикальцийфосфата. Это обозначает наличие эвтектики на соответствующей фазовой диаграмме.

|  |  |
| --- | --- |
| C:\Users\kurbatova\Desktop\аспирантура\мультиферроики\TA CF_BT.jpg | https://lh3.googleusercontent.com/kPJBdI_saXi62j7TcD26x_9gQ1TqqQt2My4fF9QMw01jw8RKmYu_UTKl-x41o2b7bGFpXkltSlrkAAg3IS3nr64PH-2gYkATtoB9zDnBZoQlm03TWfOwS8yPuY8PAzjNeOD0ilKToXY |
| Рис. 3.12. Данные ДТА и дилатометрии смеси феррита кобальта с титанатом бария | Рис. 3.13. РФА смеси порошков КФ и БТ после термической обработки при 1100оС в течение 6 часов |

По данным РСМА (рис. 3.14) в области контакта таблеток феррита кобальта и титаната бария происходит взаимная диффузия кальция, фосфора, кобальта и железа, правда не совсем понятно, насколько глубоко. В приконтактной области в таблетке феррита кобальта наблюдается ≈ до 1,5 масс. % Ba и до 0,5 масс. % Ti (последнее значения находится на уровне погрешности); в таблетке титаната бария – до 2 масс. % Fe и 1 масс. % Co.

|  |  |
| --- | --- |
|  |  |
| Ba Lα1 | Ba Lα1 |
| Ti Kα1 | Ti Kα1 |
| Co Kα1 | Co Kα1 |
| Fe Kα1 | Fe Kα1 |
| Рис. 3.14. РЭМ изображения и данные РСМА провзаимодействовавших таблеток феррита кобальта (левый столбец) и титаната бария (правый столбец) | |

**f) CoFe2O4 (КФ) и Na0,5K0,5NbO3 (НКН)**

В системе феррит кобальта – ниобат натрия калия, по всей видимости (рис. 3.15 и 3.16), не происходит взаимодействия фаз, что подтверждается также данными РСМА. Однако учитывая подвижность калия, не стоит полностью исключать возможности взаимодействий в этой системе. Для уточнения данного факта необходимо либо повысить температуру отжига, либо увеличить время спекания.

|  |  |
| --- | --- |
| C:\Users\kurbatova\Desktop\аспирантура\мультиферроики\TA CF_NKN.jpg | https://lh6.googleusercontent.com/CUxv0_rA_6KJFe2htclDEj9boHDy1CwxV91EuYG3HVLm_N7r8zODsx-L43r2XWRiyryiZ6qIhPuIzzJrnhM65DGq_9zKE-nmYde1kpLzRClFvLE7hAg2H_t3le_GElGL8ISopcnkuAw |
| Рис. 3.15. Данные ДТА и дилатометрии смеси феррита кобальта с ниобатом натрия калия | Рис. 3.16. РФА смеси порошков КФ и НКН после термической обработки при 1000оС в течение 6 часов |

**g) CoFe2O4 (КФ) и BiFeO3 (ВФ)**

Из всех пар соединений в системе феррит кобальта – феррит висмута факт взаимодействия наиболее выражен. Несмотря на то, что на ДТА и дилатометрической кривых (рис. 3.17) практически не видно эффектов (данные кривые были сняты до Т = 800оС, скорее всего взаимодействие начинается при температурах чуть выше), на снимке РЭМ (рис. 3.19) и по данным РСМА (табл. 3.2) очевидно, что происходит взаимодействие фаз, причем висмут диффундирует в феррит кобальта на всю толщину таблетки.

|  |  |
| --- | --- |
| C:\Users\kurbatova\Desktop\аспирантура\мультиферроики\TA CF_BF.jpg | https://lh3.googleusercontent.com/yqPzqKb4nsa2h01FlNkpOynGTg9abrTmZuhCpULbsXMALM0Cl-n0bZxef4CvuwhHe7kdwdhFHp972eAL71ZQXIx-dMUMKeM7cf3MOSyD1QMSCI3NSgjR9ShR0zutT9ZL9XSIJb2pNmw |
| Рис. 3.17. Данные ДТА и дилатометрии смеси феррита кобальта с ферритом висмута | Рис. 3.18. РФА смеси порошков КФ и ВФ после термической обработки при 900оС в течение 6 часов |

Если оценивать диффузионный коэффициент, то для висмута в данной системе значение получается равным 4,6∙10-7 см2/с. Содержание висмута в таблетке феррита кобальта в зависимости от удаленности от линии контакта изменяется от ≈ 68 масс. % (спектр №3 на рис. 3.19) до 6-9% (спектры №4 и №6). В то же время в таблетке феррита висмута примесей кобальта практически нет (< 0,5 масс.%), вне зависимости от удаленности от зоны контакта. Также стоит отметить, что в приконтактной зоне в таблетке феррита висмута количество пор значительно выше по сравнению с объемом таблетки. Данный факт можно объяснить эффектом Киркендалла-Френкеля.

|  |
| --- |
|  |
| Рис. 3.19. РЭМ-изображение контактной области таблеток феррита кобальта (слева) и феррита висмута (справа) после их термической обработки в течение 6 часов при 900оС |

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| Табл. 3.2. Данные РСМА контактной области таблеток феррита кобальта и феррита висмута после их термической обработки в течение 6 часов при 900оС (номера спектров соответствуют номерам спектров на рис. 3.19) | | | | |
| № спектра | w(Co), масс. % | w(Fe), масс. % | w(Bi), масс. % | w(O), масс. % |
| 1 | 14 | 32 | 27 | 27 |
| 2 | 0,5 | 16,5 | 65 | 18 |
| 3 | 0,5 | 17 | 67,5 | 15 |
| 4 | 23,5 | 43,5 | 6 | 27 |
| 5 | 7 | 25 | 49 | 19 |
| 6 | 22 | 42 | 9 | 27 |
| 7 | 0 | 17 | 66 | 17 |
| 8 | 0 | 17 | 67 | 16 |
| 9 | 0 | 23 | 54 | 23 |
| 10 | 0 | 24 | 53 | 23 |
| 11 | 0 | 24 | 63 | 13 |
| 12 | 0 | 35 | 51 | 14 |

**4. Создание модельных керамических композитов в виде плотных таблеток, содержащих а) ФК и CoFe2O4, б) ФК и пьезоэлектрик (БТ, ФВ или НКН), в) ФК, CoFe2O4 и пьезоэлектрик**

Модельные керамические композиты изготавливались для изучения взаимодействия фаз (см. раздел 3), а также для исследования цитотоксичности материалов (см. раздел 7). Для создания композитов порошки в заданных соотношениях (1:1 по молям) смешивали с помощью орбитального миксера SpeedMixer (FlackTek Inc) в течение 5 минут на скорости 1000 об/мин в этаноле, для повышения эффективности перемешивания добавляли мелющие тела (шары ZrO2 диаметром 1 мм в количестве 1:5 к порошку по массе).

После высушивания от растворителя (этанола) порошки подвергали одноосному прессованию с усилием 0,8-1 т с целью получения порошковых заготовок (таблеток) размерами 6х1,5 мм для исследования цитотоксичности и 8х3 мм для дилатометрических измерений.

Условия нагрева и спекания порошковых заготовок для получения образцов для исследования цитотоксичности выбирали на основании данных ТГ/ДТА и дилатометрии. Скорость нагрева во всех случаях составляла 5оС/мин, выдержка при конечной температуре – 6 часов, температуры выдержки представлены в табл. 4.1.

|  |  |
| --- | --- |
| Табл. 4.1. Условия спекания керамических композитов (время выдержки при указанных температурах – 6 часов) | |
| Состав керамического композита | Температура выдержки, оС |
| ТКФ | 1100 |
| ТКФ – титанат бария | 1100 |
| ТКФ – ниобат натрия калия | 900 |
| ТКФ – феррит кобальта | 1100 |
| ТКФ – феррит висмута | 800 |

**5. Создание модельных композитов с гидрогелевой матрицей в виде дисков, содержащих а) ФК и CoFe2O4, б) ФК и пьезоэлектрик (БТ, ФВ или НКН), в) ФК, CoFe2O4 и пьезоэлектрик.**

Модельные гидрогелевые композиты изготавливались для изучения цитотоксичности материалов (см. раздел 7) методом стереолитографической 3D-печати (более подробно данный материал изложен в разделе 8).

В качестве моделей с помощью метода стереолитографии изготавливались образцы виде таблеток (дисков) 5х1,5 мм. Все полученные композиты на 20 масс.% состояли из порошка заданного состава (титаната бария, ниобата натрия калия, феррита кобальта или феррита висмута), оставшиеся 80 масс.% составлял гидрогель на основе ПЭГДА-700 (полиэтиленгликольдиакрилата молекулярной массой 700 Да, Sigma Aldrich) и воды (1:1 по массе). Для полимеризации гидрогеля добавляли фотоинициатор Irgacure 819 в количестве 0,5% от массы ПЭГДА. Условия печати гидрогелевых композитов освещены в разделе 8.

**6. Разработка архитектуры остеокондуктивных композитных имплантатов на основе гидродинамического и конечноэлементного моделирования.**

В рамках выполнения запланированных работ по этапу было проведено моделирование протекания воды (ньютоновской жидкости) через имплантаты с архитектурой Шварца, одностороннего гироида и конструкции с формой куба и продольными цилиндрическими отверстиями, при этом варьировались диаметра сквозных каналов и пористость (рис. 6.1). В качестве разницы давлений на входе и выходе было выбрано 50 мм рт.ст. Была проведена попытка моделирования в различных условиях: учет направления гравитации относительно потока, тип потока, а также заданные исходные значения по давлению при постоянной ее разницы на входе и выходе. Конструкции были выбраны в форме куба со стороной 4 мм, при этом объем жидкости над конструкцией имел такой же объем. Для создания конструкций с заданной архитектурой были использованы следующие программы: Autodesk Monolith, Autodesk Fusion 360. Для разбиения трехмерной модели формата .STL на объемную тетраэдрическую сетку для моделирования протекания была использована программа gmsh. Среднее разбиение модели для исследования протекания составляло 10 000 000 тетраэдров. Моделирование протекания воды через конструкции проводилось с использованием программного пакета Autodesk CFD 2019.

Результаты расчетов представлены в табл. 6.1-6.3

Табл. 6.1 Проницаемость имплантатов со структурой Шварца, варьируется диаметр, пористость, тип поверхности, модель размером 4х4х4 мм.

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
|  | **Тип структуры** | | |
| **Шварц** | | |
| **Тип заполнения** | Одностороннее | Двухстороннее | Одностороннее |
| **Пористость,%** | 85 | 57,5 | 80 |
| **Давление на входе, мм.рт.ст** | 100 | 100 | 100 |
| **Давление на выходе, мм.рт.ст** | 60 | 60 | 60 |
| **Тип потока** | ламинарный | ламинарный | ламинарный |
| **Учет гравитации** | +,  Перпендикулярно потоку | +,  Перпендикулярно потоку | +,  Перпендикулярно потоку |
| **Общая площадь сечения, мм2** | 16 | 16 | 16 |
| **Длина конструкции, мм** | 4 | 4 | 6 |
| **Объемный поток, м3/с** | 1,19E-05 | 2,19E-06 | 1,79E-05 |
| **Проницаемость, дарси** | 3710 | 242 | 2517 |

Табл. 6.2 Проницаемость имплантатов со структурой гироида (варьируется диаметр каналов, пористость 75%) и кубической структурой со сквозными цилиндрическими отверстиями (варьируется диаметр каналов, пористость 30%), размер моделей 4х4х4 мм.

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  | **Тип структуры** | | | | |
| **Гироид** | | | **Цилиндрические отверстия** | |
| **Пористость,%** | 75 | 75 | 75 | 30 | 30 |
| **Давление на входе, мм.рт.ст** | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| **Давление на выходе, мм.рт.ст** | 60 | 60 | 60 | 60 | 60 |
| **Тип потока** | ламинарный | ламинарный | ламинарный | ламинарный | ламинарный |
| **Диаметр прямого канала, мкм** | 450 | 900 | 1125 | 400 | 840 |
| **Учет гравитации** | +,  Перпендикулярно потоку | +,  Перпендикулярно потоку | +,  Перпендикулярно потоку | +,  Перпендикулярно потоку | +,  Перпендикулярно потоку |
| **Общая площадь сечения, мм2** | 16 | 16 | 16 | 16 | 16 |
| **Длина конструкции, мм** | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 |
| **Объемный поток, м3/с** | 7,82E-06 | 9,55E-06 | 1,06E-05 | 8,08E-06 | 1,23E-05 |
| **Проницаемость, дарси** | 1467 | 1792 | 1986 | 1200 | 1831 |

Рис. 6.1 Структуры Шварца, типа «гироид», кубический вариант со сквозными цилиндрическими каналами

|  |  |
| --- | --- |
| C:\Users\emepav\iCloudDrive\Research\Проекты\РНФ\РНФ 19-19-00587 (Magnetic Smart)\2019\Permeability\Gyr_450mkm_diam.bmp | C:\Users\emepav\iCloudDrive\Research\Проекты\РНФ\РНФ 19-19-00587 (Magnetic Smart)\2019\Permeability\Gyr_900mkm_diam.bmp |
| а) | б) |
| Изометрический вид структуры типа гироид с пористостью 75%: а) диаметр каналов вдоль [001] 450 мкм, б) диаметр каналов вдоль [001] 900 мкм | |
| C:\Users\emepav\iCloudDrive\Research\Проекты\РНФ\РНФ 19-19-00587 (Magnetic Smart)\2019\Permeability\cyl_04diam.bmp | C:\Users\emepav\iCloudDrive\Research\Проекты\РНФ\РНФ 19-19-00587 (Magnetic Smart)\2019\Permeability\cyl_084diam.bmp |
| а) | б) |
| Изометрический вид структуры с цилиндрическими сквозными отверстиями и пористостью 30%: а) диаметр каналов вдоль [001] 400 мкм, б) диаметр каналов вдоль [001] 840 мкм | |
| C:\Users\emepav\iCloudDrive\Research\Проекты\РНФ\РНФ 19-19-00587 (Magnetic Smart)\2019\Permeability\Schw_50por_iso.bmp | C:\Users\emepav\iCloudDrive\Research\Проекты\РНФ\РНФ 19-19-00587 (Magnetic Smart)\2019\Permeability\Schw_50por_010.bmp |
| а) | б) |
| Вид конструкции со структурой Шварца и пористостью 50%: а) изомерия; б) вид [010] | |
| C:\Users\emepav\iCloudDrive\Research\Проекты\РНФ\РНФ 19-19-00587 (Magnetic Smart)\2019\Permeability\Schw_1700mkm_big_85por.bmp | |
| Изометрический вид конструкции со структурой Шварца и пористостью 85%: | |

Смоделировать имплантаты со структурой типа Шварца с пористостью порядка 60-75% при одностороннем заполнении не представляется возможным, из-за появления элементов конструкции небольшого объема, которые не связаны с общим каркасом (рис. 6.2), при этом возможно получение конструкций с 85% пористостью, при этом возможна резкая потеря механической прочности. Двухстороннее заполнение объема при использовании минимальной поверхности Шварца резко уменьшает проницаемость (табл .6.1), что связано с маленьким диаметром «окон» соединяющие соседние поры большого диаметра, которые задают основную пористость конструкции.

Конструкции с цилиндрическими сквозными порами показали проницаемость сопоставимую с таковой для конструкций типа «гироид» от 1200 до 2000 дарси, при этом пористость первых составило 30%, а вторых 75%, что связано с наличием зон в конструкциях типа «гироид», в которых происходит завихрение и замедление потока, что уменьшает общую проницаемость. В случае сквозных цилиндрических каналов происходит направленное протекание жидкости. Увеличение диаметра цилиндрических отверстий в два раза приводит к увеличению проницаемости в 1.5 раза при той же пористости.

|  |  |
| --- | --- |
| C:\Users\emepav\iCloudDrive\Research\Проекты\РНФ\РНФ 19-19-00587 (Magnetic Smart)\2019\Permeability\Schw_one_surf_75por_cell.bmp | C:\Users\emepav\iCloudDrive\Research\Проекты\РНФ\РНФ 19-19-00587 (Magnetic Smart)\2019\Permeability\schw_75por_double.bmp |
| а) | б) |

Рис. 6.2 Элементарная ячейка для конструкции Шварца с пористостью 75%: а) одностороннее заполнение; б) двухстороннее заполнение.

**7. Оценка цитотоксичности композитов, полученных по пп. 4 и 5**

Для исследования цитотоксичности керамических и гидрогелевых композитов, чтобы понять, каким образом влияет «активная» добавка на биологические свойства материала, был выбран следующий набор составов (2 контрольных и 8 экспериментальных образцов). Все образцы представляли собой таблетки диаметром примерно 5,5 мм и высотой ≈ 1,5 мм. Ниже представлены составы, исследуемые в рамках данного проекта:

* 1. ТКФ (в качестве «керамического» контроля)
  2. Гидрогель на основе ПЭГДА-700 и воды 1/1 по массе (в качестве «полимерного» контроля)
  3. Смесь ТКФ с титанатом бария (в соотношении 50/50 по молям)
  4. Смесь ТКФ с ниобатом натрия калия (в соотношении 50/50 по молям)
  5. Смесь ТКФ с ферритом кобальта (в соотношении 50/50 по молям)
  6. Смесь ТКФ с ферритом висмута (в соотношении 50/50 по молям)
  7. Гидрогель с титанатом бария (в соотношении 80/20 по массе)
  8. Гидрогель с ниобатом натрия калия (в соотношении 80/20 по массе)
  9. Гидрогель с ферритом кобальта (в соотношении 80/20 по массе)
  10. Гидрогель с ферритом висмута (в соотношении 80/20 по массе)

Предварительно образцы керамики были стерилизованы в сухожаровом шкафу (180оС, 1 час), а гидрогелевые образцы – этиленоксидом в рамках стандартной процедуры; однако в случае образцов с гидрогелями в результате проведения МТТ было обнаружена недостаточность стандартной этиленоксидной стерилизации, и эти образцы были дополнительно простерилизованы в среде спирта с УФ-обработкой.

Для проведения данного испытания образцы материалов были помещены в лунки 96- луночного планшета для культивирования клеток (площадь лунки 0,7 см2).

В рамках МТТ-теста (плотность посева 20 тыс. клеток фибробластов дермы человека, взятых из коллекции «Ноева Ковчега», МГУ, на лунку планшета с образцом) изучалось количество клеток спустя 1-ые и 4-сутки нахождения с образцом. Кроме того, для оценки матриксных свойств исследованы поверхности образцов после сокультивирования с клетками методами оптической и растровой электронной микроскопии.

По результатам МТТ-теста (оптические плотности и пересчет в количество клеток для оценки пула жизнеспособных клеток - ПЖК, рис. 7.1 и 7.2) можно сделать следующие выводы:

1. Пролиферация клеток наблюдается только на образце ТКФ-керамики, добавление БТ, НКН, ФВ и феррита кобальта в различной степени уменьшает ПЖК по сравнению с контролем и ТКФ. Это известный и ожидаемый факт.
2. Результаты на гидрогелевых композитах систематически хуже, чем на керамических композитах. Возможные причины: а) проблемы стерилизации, б) остатки мономера вследствие поглощения и рассеяния УФ-излучения наполнителями (см. раздел 8). Возможные решения: а) уход от этиленоксидной стерилизации, б) большая экспозиция (доза) облучения при полимеризации в процессе 3D-печати; целесообразность этого показывает образец 10 – гидрогель/ФВ, который был заполимеризован в тонком слое с большей дозой.
3. Сильное уменьшение ПЖК на всех образцах, содержащих феррит кобальта. Это довольно необычно, поскольку токсичность кобальта и железа не может быть выше, чем у бария и висмута. Возможные причины: а) проблемы синтеза феррита (см. раздел 1.5), связанные как наличием остатков пиролиза органических анионов, так с сильной растворимостью наночастиц (будет оценена на следующем этапе проекта) и возможностью их захвата клетками (эндоцитоз). б) Феррит кобальта демонстрирует наименьшее взаимодействие с матрицей ТКФ, возможно, это является отражением не только чисто химического аспекта, но и менее равномерного распределения частиц феррита в матрицах. Возможные пути решения: а) корректировка условий синтеза, контроль растворимости; б) контроль распределения частиц феррита кобальта в композите.

|  |
| --- |
|  |
| Рис. 7.1. Цитотоксичность (выживаемость клеток в присутствии образца) керамических и гидрогелевых композитов. Значения оптической плотности получены в результате МТТ-теста |
|  |
| Рис. 7.2. Количество клеток на лунку (пересчитанные значения из оптической плотности) |

Результаты оценки биосовместимости подтверждают сделанные вышке выводы (рис. 7.3). Анализ поверхности образцов показывает (см. файл), что на керамических образцах наблюдается адгезия и распластывание клеток. Следует отметить образец 4 – ТКФ/НКН, где наблюдается осаждение пластинчатых частиц ГА из культуральной среды , что, несомненно, связано с достаточно растворимостью НКН (будет оценена на следующем этапе) и формально позволяет признать такой образец биоактивным. Адгезия клеток отсутствует на образцах гидрогелей. Для улучшения адгезивных свойств необходимо а) наполнение композитов на гелевой основе дополнительно ТКФ (запланировано в рамках первоначального плана на следующие этапы проекта), б) при культивировании с клетками использовать не отпечатанную поверхность, а срез с выходящими на него частицами.

|  |
| --- |
|  |
| Рис. 7.3. Биосовместимость (выживаемость клеток на материале) керамических и гидрогелевых композитов. Значения оптической плотности получены в результате МТТ-теста |

|  |  |
| --- | --- |
| ТКФ \\leo\public\SEM\Kurbatova\2019_12_10\1(TCP)_1k_012.tif | ТКФ/БТ\\leo\public\SEM\Kurbatova\2019_12_10\3(TCP_BT)_1k_041.tif |
| ТКФ/НКН | ТКФ/БФ **\\leo\public\SEM\Kurbatova\2019_12_10\6(TCP_BF)_1k_075.tif** |
| Рис. 7.4. РЭМ изображения поверхностей керамических образцов.  Наблюдается адгезия и распластывание клеток | |

Таким образом, в рамках предварительной оценки цитотоксичности и матриксных свойств выявлены проблемы композитов с гидрогелевой матрицей и композитов, наполненных ферритов кобальты и намечены пути их решения на следующем этапе проекта.

**8. Создание остеокондуктивных композитных имплантатов с гидрогелевой матрицей методами стереолитографии с двумя архитектурами порового пространства а) Кельвина и б) гироида с разработанными параметрами архитектуры, разработанными по п.6.**

Для создания композитов с гидрогелевой матрицей использовали смесь полиэтиленгликольдиакрилата молекулярной массой 700 Да (ПЭГДА-700) с водой (1:1 по массе), в этой смеси растворяли фотоинициатор Irgacure 819 (0,5% от массы ПЭГДА), который необходим для инициации процесса фотополимеризации. В полученную жидкость добавляли 20 масс. % порошка заданного состава (титаната бария, ниобата натрия калия, феррита кобальта и феррита висмута), перемешивали на орбитальном миксере SpeedMixer (FlackTek Inc) в течение 10 минут при скоростях 1500-2000 об/мин с использованием мелющих тел (шаров ZrO2 диаметром 1 мм в соотношении 0,5 г шаров на 5 мл суспензии).

Для полученных суспензий на основе порошка, ПЭГДА и воды изучали зависимость глубины полимеризации от дозы излучения (рис. 8.1). Для определения фоточувствительности и критической энергии полимеризации стереолитографической суспензии (табл. 8.1) строили калибровочную зависимость глубины полимеризации от дозы облучения, полученную зависимость аппроксимировали прямой в полулогарифмических координатах, согласно уравнению Джейкобса (8.1). Времена экспозиции составляли 2 – 150 секунд. Дозу излучения определяли путем умножения времени экспозиции на мощность излучения принтера (34,1 мВт/см2). После световой экспозиции измеряли толщину получаемой детали с помощью микрометра (погрешность измерения = 5 мкм).

Зависимость глубины полимеризации от дозы излучения выражается уравнением Джейкобса [Tomeckova, V., Halloran, J. W. Predictive models for the photopolymerization of ceramic suspensions // Journal of the European Ceramic Society, 2010, V. 30, № 14, P. 2833–2840, DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2010.01.027]:

) (8.1),

где *Dp* – фоточувствительность суспензии (глубина, на которой интенсивность УФ-излучения уменьшается в *е* раз), *E0* – энергия (интенсивность) падающего пучка, *Eс* – критическая энергия полимеризации (минимальное значение энергии, необходимое для начала полимеризации суспензии).

|  |
| --- |
| C:\Users\kurbatova\Desktop\аспирантура\мультиферроики\глубина полимеризации.jpg |
| Рис. 8.1. Зависимость глубины полимеризации от дозы излучения в полулогарифмических координатах |

Из данных табл. 8.1. и рис. 8.1 можно сделать следующие выводы:

* При наполнении раствора ПЭГДА с водой порошками титаната бария, ниобата натрия калия и феррита кобальта происходит значительное (в 4 раза и более) уменьшение фоточувсвительности и рост критической энергии полимеризации суспензии.
* В ряду титанат бария – ниобат натрия калия – феррит кобальта критическая энергия полимеризации соответствующих суспензий увеличивается на порядок.
* Аналогичную суспензию с ферритом висмута заполимеризовать под действием излучения не удалось вовсе. Причины данного факта будут обсуждены ниже.

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Табл. 8.1. Фоточувствительность и критическая энергия полимеризации стереолитографических суспензий на основе ПЭГДА и порошков БТ, НКН и КФ | | |
| Суспензия | Фоточувствительность Dp, мкм | Критическая энергия полимеризации Eс, мДж/см2 |
| ПЭГДА/вода | 840 | 35 |
| 20 масс. % БТ | 230 | 70 |
| 20 масс. % НКН | 190 | 200 |
| 20 масс. % КФ | 270 | 810 |

Для дальнейшей стереолитографической 3D-печати из изученных суспензий использовали DLP-принтер Autodesk Ember Мощность излучения составляла 34,1 мВт/см2. Толщина каждого слоя при печати составляла 100-750 мкм. Толщину слоя выбирали, исходя из графиков на рис. 8.1. С учетом того, что добавление порошков приводит к уменьшению глубины полимеризации суспензий, толщина единичного слоя также должна быть меньше. Параметры печати (толщина единичного слоя, время экспозиции слоя) представлены в таблице 8.2 и на данный момент являются оптимальными с точки зрения разрешения печати и временных затрат на печать. Стоит отметить, что время экспозиции слоя при печати задавалось с избытком в 1,5 раза (то есть при необходимости, например, заполимеризовать слой в 200 мкм, время на слой задавалось из расчета на 300 мкм, чтобы обеспечить «слипание» соседних слоев в процессе печати).

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Табл. 8.2. Толщина единичного слоя и время экспозиции слоя при стереолитографической печати из суспензий на основе ПЭГДА и порошков БТ, НКН и КФ | | |
| Суспензия | Толщина слоя, мкм | Время экспозиции, сек |
| ПЭГДА/вода | 750 | 3,5 |
| 20 масс. % БТ | 200 | 7,5 |
| 20 масс. % НКН | 100 | 12 |
| 20 масс. % КФ | 200 | 70 |

Очевидно, что наполнение суспензии порошками БТ, НКН и КФ приводит к значительному увеличению времени печати. Более того, из суспензии с ВФ осуществить печать не удалось вовсе. Это связано с двумя факторами:

1. Все используемые в данном проекте порошки поглощают излучение в диапазоне лампы проектора, который используется в стереолитографическом принтере (от 385 до 425 нм, максимум интенсивности излучения лампы приходится на 405 нм), однако наиболее явно это выражено у феррита висмута и кобальта (рис. 8.2).

|  |
| --- |
|  |
| Рис. 8. 2. Спектры диффузного отражения фотоинициатора, а также порошков БТ, НКН, КФ и ВФ. Желтой областью обозначен спектр лампы проектора, используемого в 3D-принтере Ember Autodesk |

1. Глубина полимеризации, а также фоточувствительность и критическая энергия полимеризации стереолитографических суспензий зависят от многих факторов [Ievlev V.M., Putlyaev V.I., Safronova T.V., Evdokimov P.V. Additive technologies for making highly permeable inorganic materials with tailored morphological architectonics for medicine // Inorganic Materials, 2015, т. 51, № 13, с. 1297-1315]: концентрации фотоинициатора и УФ-поглотителей, загрузки суспензии порошком, а также от природы порошка (размера частиц, коэффициента преломления и т.д.).

Зависимость фоточувствительности от этих параметров можно выразить следующим образом:

(8.2)

где lSc – глубина рассеяния, <d> – средний размер частиц, Q – эффективный коэффициент экстинкции, n0 – коэффициент преломления мономера, ∆n – разница коэффициентов преломления порошка и мономера, φ – объемная доля порошка в суспензии, E0 – энергия падающего пучка, Eс – критическая энергия фотополимеризации.

Стоящий в знаменателе квадрат разности коэффициентов преломления порошка и мономера дает значительный вклад в фоточувствительность: чем больше коэффициент преломления у порошка, тем меньше фоточувствительность, а следовательно и глубина полимеризации. То есть чем больше отличие коэффициентов преломления, тем сильнее рассеивается излучение и соответственно хуже происходит полимеризация суспензии в глубину. Коэффициенты преломления порошков титаната бария, ниобата натрия калия, феррита кобальта и феррита висмута, а также соответствующие квадраты разностей коэффициентов преломления порошков и мономера представлены в таблице 8.3. Для смеси полиэтиленгликольдиакрилата с водой коэффициент преломления ≈ 1,4.

Более того, коэффициенты преломления также зависят от длины волны. И для дальнейшей корректной оценки влияния всех факторов необходимо более детальное исследование всех параметров порошков.

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Таблица 8.3. Коэффициенты преломления порошков (при длине волны 405 нм), а также квадрат разности коэффициентов преломления порошка и мономера  (данные взяты из общего доступа, сайт: https://refractiveindex.info/) | | |
| Порошок | Коэффициент преломления n | Квадрат разности коэффициентов преломления порошка и мономера |
| BaTiO3 | 2,6 | 1,44 |
| KNbO3 | 2,3 | 0,81 |
| CoFe2O4 | ≈ 2,5 | 1,21 |
| BiFeO3 | 3,5 | 4,41 |

Данные из табл. 8.3 объясняют трудности, возникающие при попытках стереолитографической 3D-печати из суспензии, содержащей феррит висмута. Для преодоления этих трудностей можно, например, уменьшить дозу порошка в суспензии. Подбор условий печати запланирован на следующий год выполнения проекта.

Помимо всего прочего на примере суспензий, содержащих 20 масс. % титаната бария и феррита, с учетом подобранных параметров была осуществлена стереолитографическая печать гидрогелевых композитов с архитектурой типа «гироид» и структурой Кельвина с различными параметрами (рис. 8.3). Необходима дальнейшая модификация составов суспензий и условий печати.

|  |
| --- |
| Структура Кельвина, суспензия на основе ПЭГДА и 20 масс. % титаната бария |
| Гироид, суспензия на основе ПЭГДА и 20 масс. % титаната бария |
|  |
| Структура Кельвина, суспензия на основе ПЭГДА и 20 масс. % феррита кобальта |
| Рис. 8.3. Внешний вид образцов гидрогелевых композитов, полученных с помощью стереолитографической 3D-печати |