

Исследование процесса протекания тока через композит на основе $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ при электронно-лучевом облучении в среднем вакууме

А. С. Климов, И. Ю. Бакеев, А. А. Зенин

Представлены результаты экспериментального исследования протекания тока через композит $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ с варьируемым составом компонентов от 0 до 100 масс. % в процессе электронно-лучевого воздействия. Электронный пучок формировался форвакуумным плазменным электронным источником на основе тлеющего разряда с полым катодом. Показано, что при нагреве поверхности композита выше 1000°C заметно возрастает величина протекающего через него тока, достигая величины 1,7 мА. Величина протекающего тока определяется температурой поверхности, электрофизическими свойствами керамических материалов и соотношением долей каждого компонента. С ростом содержания Al_2O_3 в композите величина протекающего тока заметно снижается. По температурной зависимости протекающего тока определена энергия активации проводимости Al_2O_3 и ZrO_2 , а также их смеси.

Ключевые слова: электронный пучок, электронно-лучевое спекание, композит $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$, энергия активации проводимости, средний вакуум.

DOI: 10.51368/1996-0948-2022-4-70-77

Введение

Керамика системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ находит применение в различных отраслях промышленности в жестких условиях эксплуатации при повышенных тепловых нагрузках и в агрессивных химических средах. Устойчивость к таким режимам эксплуатации напрямую связана с уникальным сочетанием свойств данных материалов. Содержание ZrO_2 в керамической системе может достигать 10–30 мас. % и более, и продукт спекания в таком случае представляет собой композит $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ [1]. Композит $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ по сравнению

с каждым из входящих в ее состав компонентов обладает большей стабильностью при высоких температурах, высокой прочностью, износ- и коррозионной стойкостью [2–4] и биосовместимостью [5, 6].

Как правило, для изготовления таких композитов применяется традиционный метод спекания в высокотемпературной печи. Такой процесс требует больших энергетических ресурсов и проходит в течение длительного времени, составляющего, как правило, несколько часов [7, 8]. Спекание проходит при высоких температурах – более 1600°C , что определяется большой температурой плавления эвтектики $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ [9], поскольку при традиционном спекании требуется достижение температуры не на много меньшей температуры плавления.

Снижение энергоемкости процесса получения $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ зависит от содержания каждого компонента в композите, условий подготовки композитов, добавок и метода получения [10].

В настоящее время исследуются альтернативные методы получения композитов, та-

Климов Александр Сергеевич, профессор, д.т.н.

E-mail: klimov680@gmail.com

Бакеев Илья Юрьевич, м.н.с., к.т.н.

E-mail: bakeeviyu@mail.ru

Зенин Алексей Александрович, доцент, к.т.н.

E-mail: zenin1988@gmail.com

Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники.

Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 40.

Статья поступила в редакцию 20 июня 2022 г.

© Климов А. С., Бакеев И. Ю., Зенин А. А., 2022

кие как микроволновое спекание, различные разновидности плазменно-искрового спекания, лазерное послойное спекание и др. [11]. Наиболее короткие времена спекания наблюдаются при использовании различных добавок [12, 13], а также таких методов как спекание с применением внешних полей, спекание импульсными токами, электроискровое плазменное спекание [14], микроволновое спекание [15–17] и flash sintering [18, 19]. Все эти методы основаны на приложении при спекании кроме резистивного нагрева еще переменного или постоянного электрического поля. Механизмы ответственные за сокращение времени спекания к настоящему времени являются предметом дискуссий, однако наиболее правдоподобным выглядит предположение о существовании дополнительного нагрева за счет протекания электрического тока по объему спекаемого материала. Другим не менее быстрым методом спекания является электронно-лучевой метод. При таком методе нагрева поток электронов облучает поверхность композита и выделяющаяся кинетическая энергия электронного пучка приводит к нагреву и спеканию. Облучение диэлектрических материалов, к которым относится керамика, сопряжено с неизбежными потерями энергии пучка за счет зарядки облучаемой поверхности в условиях высокого вакуума необходимого для транспортировки пучка до образца [20, 21]. Возможным решением является использование форвакуумных плазменных электронных источников. Такие источники генерируют электронные пучки при давлениях среднего вакуума 1–100 Па и плазма, образующаяся при транспортировке пучка, снимает заряд с облучаемой поверхности [22]. Энергия электронов в таких пучках значительно ниже, однако эффективность ее использования для нагрева приближается к 95 % за счет практически полного отсутствия заряда на облучаемой поверхности. В работах [23, 24] показана эффективность применения такого типа ис-

точников для спекания алюмооксидной и циркониевой керамик. Полученные времена спекания исключая нагрев и охлаждение не превышали 20 минут однако механизмы ответственные за ускорение спекания рассмотрены не были. Одним из возможных механизмов является дополнительный джоулев нагрев за счет протекания тока через объем спекаемого образца. Действительно, эффективный нагрев поверхности приводит к росту электропроводности и величина протекающего тока может оказывать влияние на температуру внутреннего объема образца. Величина тока зависит от состава спекаемого композита и его теплофизических параметров. Так проведенные ранее исследования для керамики на основе карбида кремния показали, что величина тока достигает 20 мА [25] однако детальных исследований зависимости протекающего тока от состава керамики и ее электрофизических свойств проведено не было. В настоящей работе представлено влияние состава композита $Al_2O_3-ZrO_2$ на величину протекающего через него тока при различной мощности электронно-лучевого воздействия.

2. Материалы и схема эксперимента

Смеси для обработки изготавливали из порошков Al_2O_3 с размерами частиц $\approx 30-60$ мкм и порошков ZrO_2 с размерами частиц $\approx 10-20$ мкм. Композиты изготавливались с различным соотношением Al_2O_3 и ZrO_2 по массе. Всего было изготовлено 5 партий композитов. Состав композитов представлен в таблице 1.

Смешивание композита осуществлялось в течение 30 минут, затем полученная смесь прессовалась в форме паллеты при давлении 200 МПа. Диаметр паллеты составлял $10 \pm 0,1$ мм, высота $3 \pm 0,15$ мм. Фотографии используемых порошковых материалов и их состав представлены на рис. 1 и в таблице 2, соответственно.

Таблица 1

Состав композитов используемых для обработки

Компонент	Процентное содержание компонентов, масс. %				
	Композит 1	Композит 2	Композит 3	Композит 4	Композит 5
Al_2O_3	100	75	50	25	0
ZrO_2	0	25	50	75	100

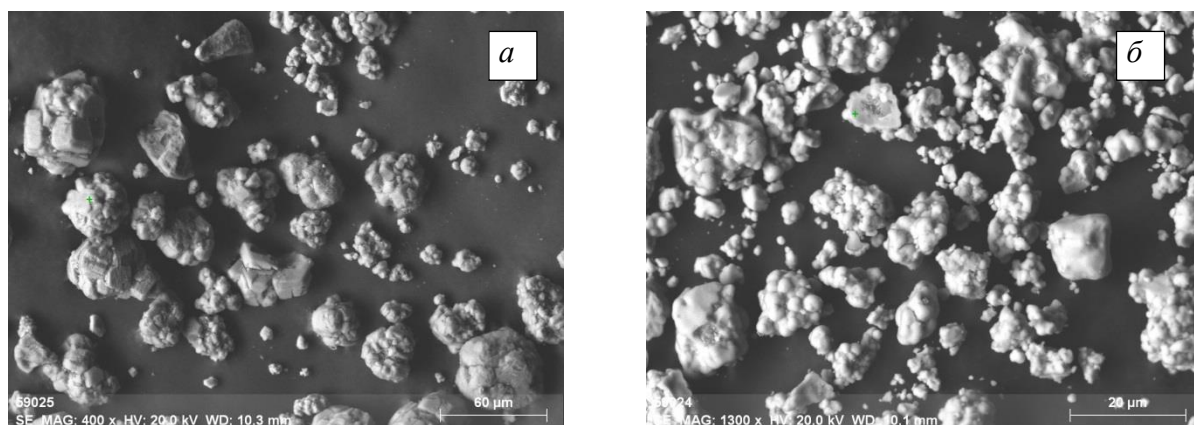


Рис. 1. Микрофотография исходных порошков Al_2O_3 (а) и ZrO_2 (б) используемых для изготовления композитов

Таблица 2

Элементный состав исходных порошков

Элемент, масс. %	Порошок Al_2O_3	Порошок ZrO_2
O	54,28	23,8
Al	45,72	
Zr		76,2

Электронно-лучевая обработка с использованием форвакуумного плазменного электронного источника осуществлялось в вакуумной камере, изготовленной из нержавеющей

стали, рис. 2. Давление рабочего газа – гелия составляло 30 Па. Использование гелия в качестве рабочего газа обусловлено его химической инертностью и низким сечением ионизации, что позволяло формировать более узкий электронный пучок за счет снижения его рассеяния на атомах газа. Давление в 30 Па выбрано для обеспечения стабильной работы электронного источника и создания пучковой плазмы с достаточной для компенсации большей части заряда, приносимого электронами пучка на поверхность облучаемого композита.

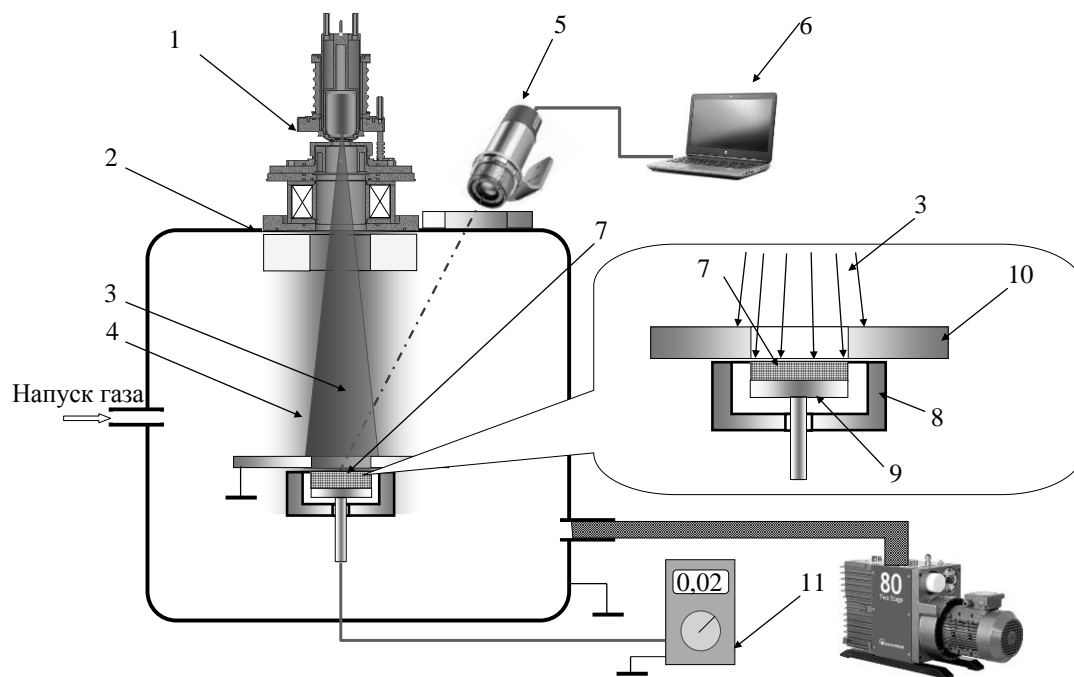


Рис. 2. Схема измерения протекания тока через композит при электронно-лучевой обработке: 1 – плазменный электронный источник; 2 – вакуумная камера; 3 – электронный пучок; 4 – пучковая плазма; 5 – пирометр; 6 – компьютер; 7 – композит; 8 – керамический цилиндр; 9 – металлический электрод; 10 – металлическая пластина (диафрагма); 11 – мультиметр

Источник создавал электронный пучок с током до 50 мА и энергией электронов до 20 кэВ. Диаметр пучка, измеренный на высоте, составлял 10–12 мм. Температура поверхности композита в процессе нагрева измерялась инфракрасным пирометром RAYTEK 1МН (Raytek Corp., Santa Cruz, CA, USA) с диапазоном измерений 550–3000 °С. Процесс электронно-лучевого облучения осуществлялся по следующей схеме: нагрев композита со скоростью порядка 100 °С/мин до температуры 1500–1650 °С в зависимости от состава композита, далее охлаждение с такой же скоростью. Нагрев осуществлялся за счет повышения мощности электронного пучка: при фиксированном ускоряющем напряжении 10 кВ, ток пучка повышался от 0 до 12 мА. Время выдержки при постоянной температуре составляло несколько секунд. Процесс облучения, таким образом, занимал от 30 до 40 минут. Для измерения протекающего через композит тока использовался держатель специальной формы. Держатель состоял из керамического цилиндра с установленным в нем металлическим электродом, диаметром 10 мм. На электрод помещался композит. Внутренний диаметр керамического цилиндра был на 1 мм больше диаметра композита и электрода, таким образом, между цилиндром и композитом не было электрического контакта. Для предотвращения нагрева цилиндра электронами пучка над ним устанавливалась массивная металлическая пластина (диафрагма) толщиной 8 мм с отверстием соосным композиту и электроду. Диаметр отверстия в пластине составлял 9 мм и был немного меньше диаметра композита. Пластина была заземлена и служила также коллектором электронов пучка. Точковый сигнал с электрода регистрировался микроамперметром.

Исследование микроструктуры исходных материалов и композитов, а также их элементный состав осуществлялось с помощью растрового электронного микроскопа SEM Hitachi S3400N с приставкой энергодисперсионного анализа Bruker X'Flash 5010.

3. Результаты и дискуссия

На рис. 3 показаны зависимости температуры облучаемых электронным пучком композитов от мощности электронного пучка.

Как видно из этих зависимостей, температура до которой нагревается композит зависит от его состава. При одном и том же уровне мощности электронного пучка температура композитов с большим содержанием Al_2O_3 оказывается выше, чем для композитов состоящих преимущественно из ZrO_2 . Очевидно, что такая разница может быть связана с теплофизическими свойствами используемых материалов. Добавка в композит оксида циркония обладающего более высоким значением коэффициента теплопроводности приводит к снижению температуры композита за счет более интенсивной передачи тепла на держатель в месте контакта. Потери тепла на нагрев держателя компенсируется более высоким значением энергии электронного пучка требуемой для нагрева композита с большим содержанием ZrO_2 до тех же температур, рис. 3. Так например для нагрева композита до температуры 1200 °С требуется мощность электронного пучка 360, 400, 450 и 490 Вт для композита с содержанием ZrO_2 по массе 100 %, 75 %, 50 % и 25 %, соответственно. Эффективность использования энергии электронного пучка при этом оказывается несколько ниже, чем при облучении композита из чистого Al_2O_3 .

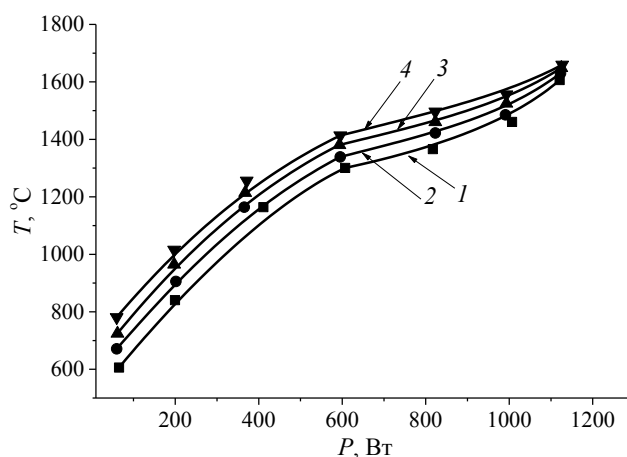


Рис. 3. Зависимость температуры облучаемого композита от мощности электронного пучка. Содержание Al_2O_3 , масс. %: 1 – 75, 2 – 50, 3 – 25, 4 – 0

Нагрев поверхности и всего объема композита приводит к изменению характера взаимодействия его с электронным пучком. Измерения тока протекающего через композит при его облучении электронным пучком показаны на рис. 4. При температуре менее 1000 °С

величина тока составляет несколько микроампер, однако при дальнейшем нагреве композита величина протекающего тока растет нелинейно. Далее при достижении температуры в диапазоне 1550–1650 °С наблюдается резкий спад величины протекающего тока. Наличие тока протекающего сквозь композит может служить источником дополнительного нагрева, как это наблюдается при спекании методом flash sintering.

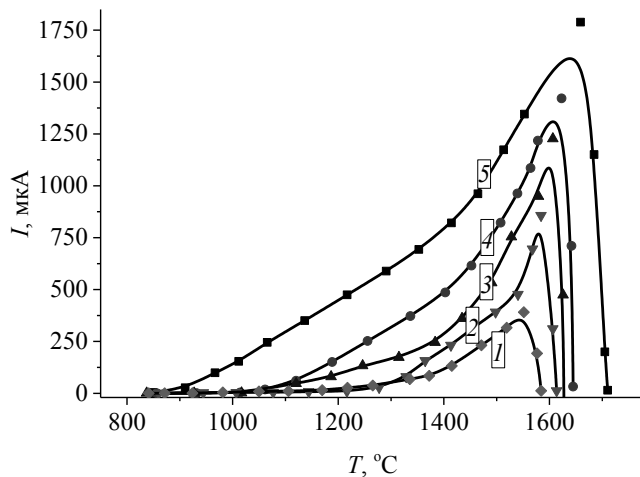


Рис. 4. Зависимость протекающего тока от температуры и состава композита. Содержание Al_2O_3 , масс. %: 1 – 100, 2 – 75, 3 – 50, 4 – 25, 5 – 0

Наибольшее значение протекающего тока наблюдается для композита содержащего 100 % ZrO_2 . С ростом содержания Al_2O_3 величина протекающего тока снижается, кроме того на зависимости тока от температуры наблюдается участок с отрицательным значением тока, что свидетельствует о его протекании в обратном направлении, рис. 4. Объяснение полученных зависимостей может быть следующим: при облучении электронным пучком поверхности композита происходит ее частичная зарядка ограниченной поступлением ионов из пучковой плазмы. Генерируемая пучковая плазма частично снимет отрицательный заряд с поверхности диэлектрика. Поступающая на поверхность композита энергия электронов пучка приводит к его нагреву. Повышение температуры композита сопровождается изменением электрофизических свойств, а именно ростом электро- и теплопроводности. Кроме того, высокая температура поверхности композита приводит к росту термоэмиссии с поверхности. И если за счет электропроводности повышается величина

тока проходящего через композит на заземленный держатель, то ток термоэлектронов направлен в обратную сторону и приводит к снижению заряда на поверхности композита. Кроме тока термоэмиссии и ионов из пучковой плазмы на снижение заряда облучаемой поверхности оказывает влияние вторичная электрон-электронная эмиссия. Величина тока термоэмиссии определяется температурой, состоянием поверхности и работой выхода электронов из компонентов композита – диоксида циркония и оксида алюминия. Ток вторичных электронов слабо зависит от температуры поверхности и определяется энергией первичных электронов и составом композита. При энергиях более 1 кВ коэффициент вторичной эмиссии для исследуемых материалов меньше единицы. Так для оксида алюминия согласно [26] при энергии первичных электронов 10 кВ этот коэффициент составляет 0,31. Токи, зависящие от температуры поверхности это ток термоэмиссии и ток проводимости. Величина тока проводимости определяется коэффициентом электропроводности, разностью потенциалов между облучаемой и не облучаемой поверхностями композита:

$$j_E = \gamma E = \gamma \frac{U}{d} \quad (1)$$

где j_E – плотность тока; γ – коэффициент электропроводности; E – напряженность поля в композите; U – разность потенциалов между облучаемой и не облучаемой поверхностями композита; d – толщина композит.

Коэффициент электропроводности того или иного материала зависит от энергии активации проводимости и его температуры и может быть определен как:

$$\gamma = B \exp\left(-\frac{\Delta E_a}{2kT}\right) \quad (2)$$

где ΔE_a – энергия активации проводимости; B – коэффициент пропорциональности.

Плотность тока термоэмиссии определяется по известной формуле Ричардсона-Дэшмана [27]:

$$j_T = AT^2 \exp\left(-\frac{e\phi}{kT}\right) \quad (3)$$

где j_T – плотность тока термоэлектронов; T – температура поверхности; A – коэффициент,

зависящий от материала; e – заряд электрона; k – постоянная Больцмана, ϕ – потенциал выхода электронов из поверхности композита.

Как видно из (1), (2) и (3) зависимость плотности тока термоэмиссии от температуры гораздо более сильная, поскольку содержит множитель в виде квадрата температуры.

Расчет тока термоэмиссии по формуле (3) для температуры 1550 °С и оксида алюминия дает значения порядка 90 мкА, что несколько ниже регистрируемого тока через образец при данной температуре – 250 мкА. Однако сильная зависимость от температуры приводит к росту тока термоэмиссии до 200 мА и более при достижении температуры 1600 °С. Такая величина тока термоэмиссии уже сравнима с током через образец.

Экспериментальная зависимость $\ln I$ от $1/T$ (рис. 5) в диапазоне температур близка к линейной для всех составов композита, что позволяет оценить энергию активации ΔE_a по угловому коэффициенту наклона.

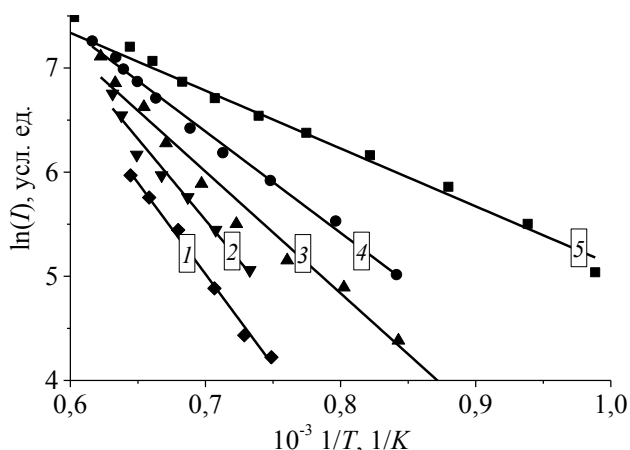


Рис. 5. Зависимости логарифма тока протекающего через композит от обратной температуры в диапазоне температур 800–1600 °С. Содержание Al_2O_3 , масс. %: 1 – 100, 2 – 75, 3 – 50, 4 – 25, 5 – 0

Величина энергии активации проводимости составила 0,5 эВ для 100 % ZrO_2 и 1,6 эВ для 100 % Al_2O_3 . Величина энергии оказалась несколько ниже табличных значений ширины запрещенной зоны для уже спеченных материалов – 3,84–4,51 эВ для 100 % ZrO_2 и 5,1–8,7 эВ для 100 % Al_2O_3 [28–30], однако тенденция уменьшения энергии активации с ростом содержания диоксида циркония в составе композита полностью подтверждается экспериментально.

Заключение

При электронно-лучевой обработке композита Al_2O_3 – ZrO_2 заметную роль в процессе стекания заряда с его поверхности играет электропроводность и термоэмиссия. Рост температуры композита в процессе нагрева приводит к возрастанию тока, протекающего через него на заземленный держатель. Кроме того, повышается и уход электронов с поверхности композита за счет термоэмиссионного тока. Более высокое значение протекающего через композит тока может служить дополнительным источником нагрева внутренней части композита. Однако такая возможность зависит от теплофизических параметров используемых материалов. Для материалов с высоким значением работы выхода и ширины запрещенной зоны величина протекающего тока будет мала и вклад такого тока в общий нагрев можно не учитывать. Зависимости логарифма тока протекающего через композит от обратной температуры позволяет определить энергию активации для композитов различных составов.

Исследование поддержано грантом Президента Российской Федерации для молодых ученых – докторов наук, проект № МД-754.2021.4. Исследование с использованием сканирующей электронной микроскопии проведено в рамках госзадания Минобрнауки РФ проект # FEWM-2021-0013

ЛИТЕРАТУРА

1. Абызов А. М. // Новые огнеупоры. 2019. № 1. С. 16.
2. Ramakrishnan P. // Key Eng. Mater. 1991. Vol. 29-31. P. 839–0. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/kem.29-31.839>
3. Chandradass J., Kim M. H., Bae D. S. // J. Alloy. Compd. 2009. Vol. 470. P. L9. doi: 10.1016/j.jallcom.2008.02.089.
4. Pulgarin H. L. C., Albano M. P. // Procedia Mater. Sci. 2015. Vol. 8. P. 180. doi: 10.1016/j.mspro.2015.04.062
5. Seo J. Y., Oh D., Kim D. J., Kim K. M., Kwon J. S. // Dental Materials. 2020. Vol. 36. Issue 4. P. e117.
6. Benzaid R., Chevalier J., Saadaoui M. // Biomaterials. 2008. Vol. 29. P. 3636. doi: 10.1016/j.biomaterials.2008.05.021.

7. Gafur M. A., Sarker M. S. R., Alam M. Z., Qadir M. R. // Mater. Sci. Appl. 2017. № 8. P. 584. doi: 10.4236/msa.2017.87041
8. Tuan W. H., Chen R. Z., Wang T. C., Cheng C. H., Kuo P. S. // J. Eur. Ceram. Soc. 2002. Vol. 22. P. 2827. doi: 10.1016/S0955-2219(02)00043-2
9. Wilkes J., Hagedorn Y. C., Meiners W., Wissenbach K. // Rapid Prototyping J. 2013. Vol. 19. № 1. P. 51.
10. Оболкина Т. О. и др. // Неорганические материалы. 2020. Т. 56. № 2. С. 192.
11. Handbook of ceramic composites; ed. by N. P. Bansal. — Boston, Dordrecht, London: Kluwer Academic Publishers, 2005.
12. Смирнов В. В., Смирнов С. В., Оболкина Т. О., Антонова О. С., Гольдберг М. А., Баринов С. М. // Доклады Академии наук. 2019. Т. 486. № 6. С. 675. doi: 10.31857/S0869-56524866675-679
13. Raj R., Cologna M., Francis J. S. C. // J. Am. Ceram. Soc. 2011. Vol. 94. P. 1941.
14. Meng F., Liu C., Zhang F., Tian Z., Huang W. // Journal of Alloys and Compounds. 2012. Vol. 512. № 1. P. 63. doi:10.1016/j.jallcom.2011.09.
15. Munir Z. A., Quach D. V., Ohyanagi M. // J. Am. Ceram. Soc. 2011. Vol. 94. P. 1.
16. Guillon O., Gonzales-Julian J., Dargatz B., Kessel T., Schiering G., Rathel J., Herrmann M. // Adv. Eng. Mater. 2014. Vol. 16. P. 830.
17. Koltsov I., Smalc-Koziorowska J., Przeźniak-Welenc M., Malysa M., Kimmel G., McGlynn J., Ganin A., Stelmakh S. // Materials. 2018. Vol. 11. № 5. P. 829. <https://doi.org/10.3390/ma11050829>.
18. Cologna M., Prette A. L. G., Raj R. // J. Am. Ceram. Soc. 2011. Vol. 94. P. 316.
19. Yu M., Grasso S., McKinnon R., Saunders Th., Reece M. J. // Advances in Appl. Ceramics. 2017. Vol. 116. P. 24.
20. Rau E. I., Tatarintsev A. A. // J. Synchron. Investig. 2012. Vol. 6. P. 911.
21. Fakhfakh S., Jbara O., Rondot S., Hadjadj A., Patat J. M., Fakhfakh Z. // Journal of Applied Physics. 2010. Vol. 108. № 9. P. 093705. doi:10.1063/1.3499692
22. Bakeev I. Y. et al. // Journal of Physics: Conference Series. 2018. Vol. 945. № 1. P. 012016.
23. Burdovitsin V. et al. // Advanced Materials Research. 2014. Vol. 872. P. 150.
24. Klimov A. S. et al. // Vacuum. 2019. Vol. 169. P. 108933.
25. Klimov A. S., Burdovitsin V. A., Zenin A. A., Oks E. M., Khasanov O. L., Dvilis E. S., Khasanov A. O. // Technical Physics Letters. 2015. Vol. 41. № 8. P. 747. doi:10.1134/s1063785015080118
26. Meyza X. et al. // Journal of Applied Physics. 2003. Vol. 94. № 8. P. 5384.
27. Dobretsov L. N., Gomoionova M. V. Emission Electronics / Translated from Russian by I. Schechtman / Translation Edited by Y. Freundlich and T. Korn. — Israel Program for Scientific Translations. 1971.
28. Toyoda S., Shinohara T., Kumigashira H., Oshima M., Kato Y. // Applied Physics Letters. 2012. Vol. 101. Is. 23. P. 231607. doi:10.1063/1.4769818
29. Puthenkovilakam R., Chang J. P. // Applied Physics Letters. 2004. Vol. 84. Is. 8. P. 1353.
30. Zandiehnadem F., Murray R. A., Ching W. Y. // Physica B+ C. 1988. Vol. 150. № 1-2. P. 19.

PACS: 77.22.-d, 41.75.Fr

Investigation of the process of current flow through a composite based on $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2$ during electron beam processing in an medium vacuum

A. S. Klimov, I. Yu. Bakeev, and A. A. Zenin

Tomsk State University of Control Systems and Radioelectronics
40 Lenina Ave., Tomsk, 634050, Russia
E-mail: klimov680@gmail.com

Received June 20, 2022

The results of an experimental study of the flow of current through an $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2$ composite with a variable composition of components from 0 to 100 wt. are presented. % in the process of electron beam exposure. The electron beam was formed by a pre-vacuum plasma electron source based on a glow discharge with a hollow cathode. It is shown that when the surface of the composite is heated above 1000°C , the magnitude of the current flowing through it increases noticeably, reaching a value of 1.7 mA. The magnitude of the flowing current is determined by the surface temperature, the electrophysical properties of ceramic materials and the ratio of the fractions of each component. With an increase in the content of Al_2O_3 in the com-

posite, the magnitude of the flowing current decreases markedly. According to the temperature dependence of the flowing current, the activation energy of the conductivity of Al₂O₃ and ZrO₂, as well as their mixtures, is determined.

Keywords: electron beam, electron beam sintering, Al₂O₃–ZrO₂ composite, conduction activation energy, medium vacuum.

DOI: 10.51368/1996-0948-2022-4-70-77

REFERENCES

1. A. M. Abyzov, *Novye ognepupory*, No. 1, 16 (2019).
2. P. Ramakrishnan, *Key Eng. Mater.* **29-31**, 839–0 (1991). <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/kem.29-31.839>
3. J. Chandradass, M. H. Kim, and D. S. Bae, *J. Alloy. Compd.* **470**, L9 (2009). doi: 10.1016/j.jallcom.2008.02.089.
4. H. L. C. Pulgarin and M. P. Albano, *Procedia Mater. Sci.* **8**, 180 (2015). doi: 10.1016/j.mspro.2015.04.062
5. J. Y. Seo, D. Oh, D. J. Kim, K. M. Kim, and J. S. Kwon, *Dental Materials* **36** (4), e117 (2020).
6. R. Benzaid, J. Chevalier, and M. Saadaoui, *Biomaterials* **29**, 3636 (2008). doi: 10.1016/j.biomaterials.2008.05.021.
7. M. A. Gafur, M. S. R. Sarker, M. Z. Alam, and M. R. Qadir, *Mater. Sci. Appl.*, No. 8, 584 (2017). doi: 10.4236/msa.2017.87041
8. W. H. Tuan, R. Z. Chen, T. C. Wang, C. H. Cheng, and P. S. Kuo, *J. Eur. Ceram. Soc.* **22**, 2827 (2002). doi: 10.1016/S0955-2219(02)00043-2
9. J. Wilkes, Y. C. Hagedorn, W. Meiners, and K. Wissenbach, *Rapid Prototyping J.* **19** (1), 51 (2013).
10. T. O. Obolkina, et al., *Neorganicheskie materialy* **56** (2), 192 (2020).
11. *Handbook of ceramic composites*; ed. by N. P. Bansal. — Boston, Dordrecht, London: Kluwer Academic Publishers, 2005.
12. V. V. Smirnov, S. V. Smirnov, T. O. Obolkina, O. S. Antonova, M. A. Goldberg, and S. M. Barinov, *Doklady Akademii nauk* **486** (6), 675 (2019). doi: 10.31857/S0869-56524866675-679
13. R. Raj, M. Cologna, and J. S. C. Francis, *J. Am. Ceram. Soc.* **94**, 1941 (2011).
14. F. Meng, C. Liu, F. Zhang, Z. Tian, and W. Huang, *Journal of Alloys and Compounds* **512** (1), 63 (2012). doi:10.1016/j.jallcom.2011.09.
15. Z. A. Munir, D. V. Quach, and M. Ohyanagi, *J. Am. Ceram. Soc.* **94**, 1 (2011).
16. O. Guillon, J. Gonzales-Julian, B. Dargatz, T. Kessel, G. Schiering, J. Rathel, and M. Herrmann, *Adv. Eng. Mater.* **16**, 830 (2014).
17. I. Koltsov, J. Smalc-Koziorowska, M. Przeźniak-Welenc, M. Małysa, G. Kimmel, J. McGlynn, A. Ganin, and S. Stelmakh, *Materials* **11** (5), 829 (2018). <https://doi.org/10.3390/ma11050829>.
18. M. Cologna, A. L. G. Prette, and R. Raj, *J. Am. Ceram. Soc.* **94**, 316 (2011).
19. M. Yu, S. Grasso, R. McKinnon, Th. Saunders, and M. J. Reece, *Advances in Appl. Ceramics* **116**, 24 (2017).
20. E. I. Rau and A. A. Tatarintsev, *J. Synchron. Investig.* **6**, 911 (2012).
21. S. Fakhfakh, O. Jbara, S. Rondot, A. Hadjadj, J. M. Patat, and Z. Fakhfakh, *Journal of Applied Physics* **108** (9), 093705 (2010). doi:10.1063/1.3499692
22. I. Y. Bakeev et al., *Journal of Physics: Conference Series* **945** (1), 012016 (2018).
23. V. Burdovitsin et al., *Advanced Materials Research* **872**, 150 (2014).
24. A. S. Klimov et al., *Vacuum* **169**, 108933 (2019).
25. A. S. Klimov, V. A. Burdovitsin, A. A. Zenin, E. M. Oks, O. L. Khasanov, E. S. Dvilis, and A. O. Khasanov, *Technical Physics Letters* **41** (8), 747 (2015). doi:10.1134/s1063785015080118
26. X. Meyza et al., *Journal of Applied Physics* **94** (8), 5384 (2003).
27. L. N. Dobretsov and M. V. Gomoionova, *Emission Electronics*, Translated from Russian by I. Schechtman. Translation Edited by Y. Freundlich and T. Korn. (Israel Program for Scientific Translations, 1971).
28. S. Toyoda, T. Shinohara, H. Kumigashira, M. Oshima, and Y. Kato, *Applied Physics Letters* **101** (23), 231607 (2012). doi:10.1063/1.4769818
29. R. Puthenkovilakam, *Applied Physics Letters* **84** (8), 1353 (2004).
30. F. Zandiehnam, R. A. Murray, and W. Y. Ching, *Physica B+ C* **150** (1-2), 19 (1988).