

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ИНСТИТУТ МЕТАЛЛУРГИИ И МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ
ИМ. А.А. БАЙКОВА РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

На правах рукописи

Петракова Наталия Валерьевна

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА И СПЕКАНИЯ
НАНОПОРОШКОВ ГИДРОКСИАПАТИТА НА ФОРМИРОВАНИЕ
МИКРОСТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ КЕРАМИКИ

Специальность 05.17.11 – Технология силикатных и тугоплавких
неметаллических материалов

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель: чл.-корр. РАН, профессор, д.т.н.
Баринов Сергей Миронович

Москва – 2014

Оглавление

Оглавление	- 2 -
Список используемых сокращений	- 4 -
Введение	- 5 -
Сведения из литературы	- 11 -
1 Керамика на основе гидроксиапатита как материал для костной имплантации-	11 -
1.1 Биологический апатит.....	- 13 -
1.2 Кристаллохимические особенности ГА.....	- 19 -
1.3 Методы синтеза ГА	- 22 -
1.3.1 Осаждение из водных растворов солей	- 23 -
1.3.2 Механохимический синтез.....	- 29 -
1.4 Керамика на основе ГА.....	- 32 -
1.4.1 Методы получения	- 34 -
1.4.2 Свойства	- 42 -
1.5 Заключение и основные выводы.....	- 45 -
Экспериментальная часть.....	- 49 -
2 Материалы и методы экспериментов.....	- 49 -
2.1 Материалы и технология	- 49 -
2.2 Методы исследований	- 52 -
2.3 Обработка экспериментальных данных.....	- 55 -
Результаты исследований.....	- 61 -
3 Влияние метода и условий синтеза на характеристики нанопорошков ГА....	- 63 -
3.1 Осаждение из водных растворов солей	- 63 -
3.1.1 Температура осаждения.....	- 64 -
3.1.2 Время старения осадка.....	- 72 -
3.1.3 Температурная обработка порошков	- 76 -
3.2 Механохимическая активация	- 87 -
3.2.1 Продолжительность синтеза	- 88 -
3.2.2 Условия старения	- 91 -

4 Влияние технологических факторов на формирование микроструктуры и механических свойств керамики из нанопорошков ГА	- 99 -
4.1 Условия прессования	- 99 -
4.2 Плотность полуфабриката.....	- 102 -
4.3 Дисперсность порошков	- 110 -
4.4 Условия спекания	- 115 -
4.4.1 Спекание в вакууме.....	- 115 -
4.4.2 Горячее прессование	- 119 -
4.5 Зависимость прочности керамики от размера кристаллов	- 126 -
5 Заключение и выводы	- 127 -
Литература	- 130 -

Список используемых сокращений

АФК – аморфный фосфат кальция;

ГА – гидроксиапатит;

ГП – горячее прессование;

ГСП – гидростатическое прессование;

ДКФД – дикальций фосфат дигидрат;

ДТА – дифференциально-термический анализ;

КГА – карбонат-замещенный гидроксиапатит;

ОКФ – октакальциевый фосфат;

ОКР – область когерентного рассеяния;

ПАВ – поверхностно-активные вещества;

ПР – произведение растворимости;

ПЭМ – просвечивающая электронная микроскопия;

РФА – рентгенофазовый анализ;

СЭМ – сканирующая электронная микроскопия;

ТГ – термогравиметрия;

ТеКФ – тетракальций фосфат;

ТКФ – трикальций фосфат;

ФК – фосфаты кальция;

ЭДА – энергодисперсионный микроанализ;

Введение

Современный уровень развития медицины и наук о материалах позволяет решить ряд проблем, связанных с лечением нарушений костной ткани, возникающих в результате травм и заболеваний [1-7]. Нередко хирургические вмешательства приводят к обширным послеоперационным дефектам и, как следствие, к функциональной недостаточности опорно-двигательного аппарата или отдельных органов. Традиционный подход заключается в замещении дефекта кости имплантатом. Главной проблемой при этом является создание материала имплантата, который должен удовлетворять определенным требованиям по биологической, химической и механической совместимости с организмом. Значительные усилия были направлены на разработку керамических материалов на основе гидроксиапатита (ГА) – аналога по фазовому и химическому составу минерального компонента костной ткани человека [8-14]. Материалы на основе ГА не вызывают отрицательных реакций организма, в отличие от ряда металлов и полимеров, и биологически активны в отношении интеграции с костной тканью [15-19]. Но известные гидроксиапатитовые керамические материалы не имеют достаточного уровня прочности для того, чтобы нести во многих необходимых случаях физиологические нагрузки с высокой степенью надежности. Поэтому исследования, направленные на совершенствование принципов и технологии создания высокопрочной ГА-керамики, являются по-прежнему актуальными. Значительный вклад в развитие данного направления внесен отечественными (школы ИОНХ РАН, РХТУ им. Д.И. Менделеева, ИМЕТ РАН, Томского поли-технического университета, ФНМ МГУ им. М.В. Ломоносова, ИХС РАН и др.) и зарубежными исследователями. В качестве одного из наиболее перспективных подходов для достижения высокопрочного состояния керамики рассматривается переход от микро- к наноструктурированности [20, 21]. Однако, несмотря на интенсивные исследования в области технологии ГА-керамики, многие задачи, связанные с синтезом нанопорошков и с выявлением происходящих в процессе их обработки структурных и морфологических изменений и влиянием этих процессов на формирование микроструктуры и механических свойств керамики, остаются пока еще не решенными. Получение

ответов на вопросы, возникающие при решении указанных задач, могли бы привести к совершенствованию технологии ГА-керамики для достижения повышенной по сравнению с известными аналогами прочности. Это и явилось основанием для постановки настоящего исследования.

Целью работы является развитие физико-химических основ технологии керамики из нанопорошков гидроксиапатита и установление технологических параметров получения высокопрочной ГА-керамики.

Задачи работы:

1. Установление влияния условий синтеза порошков ГА методами осаждения из растворов и механохимической активации на их дисперсность и морфологию; выявление условий синтеза наноразмерных порошков с заданными характеристиками.
2. Исследование процессов уплотнения при одноосном полусухом прессовании, в том числе с использованием гидростатического прессования. Изучение влияния дисперсности порошков и давления прессования на показатели относительной плотности прессовок.
3. Установление влияния условий спекания на формирование микроструктуры и механических свойств керамики; выявление влияния параметров микроструктуры на прочностные характеристики.

Научная новизна результатов работы заключается в следующем.

1. Установлено, что изменение температуры синтеза из водных растворов нитрата кальция и гидрофосфата аммония от 0 до 80°C, позволяет получать ГА с размером частиц от 14 до 40 нм, при этом морфология изменяется от изометрической до игольчатой. Показано, что формирование апатитовой фазы при старении осадка в маточном растворе происходит через образование фазы бета-трикальцийфосфата или в его присутствии.
2. Выявлены закономерности влияния условий механохимического синтеза ГА из смеси оксида кальция и гидрофосфата аммония и последующего его старения на формирование фазового состава и морфологию продуктов. Установлено обра-

зование низко закристаллизованного гидроксиапатита с промежуточным термически неустойчивым соединением (аммоний кальций фосфат гидрат) на стадии добавления воды в смесь. Продолжительность старения оказывает незначительное влияние на размеры и морфологию частиц ГА.

3. Выявлено изменение морфологии частиц порошков от игольчатой до ограниченной гексагональной, увеличение размеров от нанометрового (15 нм) до микронного (320 нм) и снижение уровня решеточных деформаций с ростом температуры их прокаливания от 400 до 1000°C. Зависимость усадки и прочности керамики от температуры термообработки порошков немонотонная; максимум прочности достигается для керамики, изготовленной из порошков, термообработанных при температуре около 700°C, что связано с повышением устойчивости к рекристаллизации при спекании.

4. Показано, что интенсификация процессов уплотнения и упрочнения нанокристаллических порошков ГА при спекании может быть достигнута при использовании дополнительного гидростатического прессования (увеличение относительной плотности прессовок на 10-13%), горячим прессованием при пониженных температурах (снижение до 200°C) или обжигом в вакууме. При этом достигается однородная мелкокристаллическая структура (размер кристаллов 80-150 нм), повышается плотность керамики в среднем на 20%, увеличивается прочность при изгибе в 2-3 раза (до 170 МПа) и микротвердость в 4-5 раз (до 5,6 ГПа).

Практическая значимость работы:

1. Установлены технологические условия синтеза нанодисперсных порошков ГА методом механохимической активации. Метод характеризуется высокой производительностью, простотой аппаратного обеспечения и меньшим влиянием на результаты технологических факторов, таких как время старения, по сравнению с традиционно применяемыми методами осаждения из растворов. Метод используется в экспериментальном производстве на базе ИМЕТ РАН.

2. Рекомендованы технологические условия для получения плотной ГА-керамики с мелкозернистой однородной микроструктурой и повышенной до 170

МПА прочностью при изгибе; такие материалы могут быть использованы в качестве имплантатов, устойчивых к биорезорбции в организме человека.

На защиту выносятся:

1. Результаты исследований по установлению условий получения порошков гидроксипатита с контролируемой дисперсностью, в том числе наноразмерных, и морфологией: температура реакционной среды, температура и продолжительность старения осадка в маточном растворе, температура термической обработки.
2. Результаты изучения особенностей формирования микроструктуры и механических свойств керамики на основе ГА в зависимости от дисперсности и морфологии порошков, условий формования и спекания.

Публикации и апробация работы:

Основные результаты работы изложены в 23 публикациях, включая 9 статей в периодических журналах, входящих в перечень изданий, рекомендованных ВАК, 10 – в сборниках трудов российских конференций, 3 – в сборниках трудов международных конференций, 1 – патент. Результаты, входящие в работу, представлены на 13 конференциях в виде устных и стендовых докладов, в том числе Всероссийское совещание «Биокерамика в медицине» Москва, ИПК РАН, 2006; международная конференция «Керамика, клетки и ткани» Италия, Фаэнца, 2007, 2009; международная конференция «Деформация и разрушение порошковых материалов» Словакия, Стара Лесна, 2008; Всероссийская конференция «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества» с элементами научной школы для молодежи, 2009; Всероссийская конференция «Нанотехнологии в онкологии» Москва, МНИОИ им П.А. Герцена, 2010; I Международная конференция «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества» Суздаль, 2010; XIV Всероссийская конференция и IV школа молодых ученых «Высокочистые вещества и материалы. Получение, анализ, применение», 2011; XIX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии, 2011; Всероссийские конференции аспирантов и мо-

лодых научных сотрудников «Физикохимия и технология неорганических материалов» Москва, ИМЕТ РАН, 2009, 2010; 2011; 2012.

Работа выполнена в соответствии с планами НИР ИМЕТ РАН; поддержана программами фундаментальных исследований Президиума РАН П-7, П-27, проектом Программы ПРАН «Основы фундаментальных исследований нанотехнологий и наноматериалов», грантами РФФИ 06-03-32192, 06-08-01112, 09-03-00187, 09-08-12097-офи_м, № 11-03-12083 офи-м-2011, ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007 – 2013 годы», Госконтрактом № 02.513.11.3159. Автор работы награждена медалью РАН для молодых ученых за достижения в области химии и наук о материалах. Получен патент РФ № 2367633 на изобретение.

Личный вклад автора в настоящую работу состоит в разработке плана исследования, проведении экспериментов, обработке, анализе и обобщении полученных результатов.

Структура работы

Работа состоит из введения и 4 глав, включая обзор литературы, главу «материалы и методы эксперимента», главу «влияние метода и условий синтеза на характеристики нанопорошков гидроксиапатита», главу «влияние технологических факторов на формирование микроструктуры и механические свойства керамики из нанопорошков гидроксиапатита», заключение и общие выводы, а также список литературы. Диссертационная работа изложена на 143 страницах, содержит 47 рисунков и 10 таблиц. Список цитируемой литературы включает 153 источника.

Благодарность

Автор диссертации выражает глубокую благодарность зав. лаб. №20, чл.-корр. РАН, проф., д.т.н. Баринову С.М. за руководство работой и постоянную консультацию; академику РАН Солнцеву К.А. за общую поддержку; академику

РАН Иевлеву В.М. (ВГУ),); зав. лаб. №29 чл.-корр. РАН Алымову А.И. за общую поддержку и обсуждение работы; сотрудникам лаборатории №20 ИМЕТ РАН; к.ф.-м.н. Шворневой Л.И. (лаб.№27), Сиротинкину В.П. (лаб.№13), к.х.н. Куцеву С.В. (лаб.№27), Д. Ферро (НСИ ИИНМ, Италия), зав. лаб.№33 д.х.н. Каргину Ю.Ф., Лысенкову А.С. (лаб.№33), Титову Д.Д. (лаб.№33), Евстратову Е.Е. (лаб.№29), к.т.н. Коновалову А.А. (лаб.№27), к.т.н Севостьянову М.А. (лаб.№10) за помощь в проведении экспериментов и исследований.

Сведения из литературы

1 Керамика на основе гидроксиапатита как материал для костной имплантации

В настоящее время в России и за рубежом активно занимаются созданием и изучением кальцийфосфатных материалов для лечения костных дефектов в широком спектре медицинского применения. Это связано с ежегодным ростом числа заболеваний и травм, обусловленных нарушениями функции костной ткани: возрастные заболевания (остеопороз и др.), онкологические (остеосаркома), генетические и т.п. [22]. Восстановление функциональной недостаточности опорно-двигательного аппарата или отдельных органов является приоритетным направлением в развитии костной имплантологии [23]. Основной целью этого направления является разработка материалов, которые не вызывают нежелательных реакций с тканями и межтканевыми жидкостями организма, обладают достаточными механическими характеристиками для нормального функционирования в послеоперационный период. Они также должны стимулировать процессы образования новой костной ткани или биоинтеграции имплантата в костную ткань и, таким образом, приводить к сокращению сроков реабилитации. Все такие материалы можно разделить по происхождению на биологические и синтетические [13]. В качестве первых используют, например, измельченную деминерализованную кость животных (аллотрансплантаты), или кость самого пациента или брeфокость эмбрионального происхождения (аутотрансплантаты). При этом обязательным является организация специальных банков тканей и тестирование материала. Для этого вида имплантатов существуют такие специфические сложности как вероятность отрицательных иммунных реакций (для аллогraftов), дополнительное хирургическое вмешательство и возможность ослабления донорской кости, а также ограниченность использования при обширных дефектах (для аутографтов). Все это сделало применение таких материалов труднодоступным. Предпочтение остается за синтетическими материалами с высокой остеогенной потенцией, отсутствием антигенности; кроме этого, удобными при клиническом применении, достаточно простыми в получении и в постоянной доступности.

Из синтетических материалов наибольшей популярностью пользуются кальцийфосфаты, в частности гидроксиапатит, признанный как остеотропный и получивший широкое распространение в ортопедии и стоматологии [24]. Начало их исследований и использования в практике относится к концу 60-х годов прошлого столетия после установления факта соотношения $Ca/P = 1,67$ в биогенном апатите и детального изучения состава, структуры и свойств костной ткани [8,25].

Биоматериалы на основе гидроксиапатита привлекательны благодаря отсутствию местной и общей токсичной реакции, способности связываться непосредственно с костью, постепенно биodeградируя [26]. Керамика на его основе обладает биосовместимостью и биоактивностью, имеет достаточно высокие механические характеристики, позволяющие имплантату нести опорную функцию в послеоперационный период. В частности, в нейрохирургии плотную гидроксиапатитовую керамику применяют для замещения линейных дефектов черепа или заполнения трепанационных отверстий. Показано, что при таких операциях использование костной ткани самого пациента или полиметилметакрилата связано с локальными воспалительными реакциями и деформацией кожного покрова вследствие резорбции материала [27]. В подобных случаях плотную керамику на основе синтетического гидроксиапатита с повышенными прочностными характеристиками и высокой устойчивостью к воздействию коррозионно-активной среды организма можно рассматривать в качестве наиболее подходящего материала для замещения дефектов. Покрытия на основе гидроксиапатита на металлические имплантаты обеспечивают биологическую совместимость и способность к биоинтеграции конструкции в костную ткань [28]. Это, в свою очередь, создает прочное и длительное закрепление имплантата и нормальное функционирование его в организме. Для нанесения ГА-покрытия на металлические имплантаты может быть использовано большое количество разнообразных методов, основным среди которых является плазменное напыление несмотря на некоторые недостатки получающегося покрытия, такие как невысокая прочность адгезии к подложке, неоднородность морфологии, степени закристаллизованности и фазового состава [29-31].

1.1 Биологический апатит

Костную ткань можно представить как сложно организованный композиционный материал, обладающий уникальными механическими характеристиками благодаря сочетанию свойств минеральной и органической составляющих: прочностью, сопротивлением при сжатии, упругостью и эластичностью [31]. Неорганический компонент кости – биологический апатит – представляет собой кальцийдефицитный гидроксиапатит с анионными и катионными замещениями $(Ca[Mg,Na]_{10}(PO_4[HP_4,CO_3])_6(OH[F,Cl])_2$. Органический компонент представлен, в основном, коллагеном и протеинами, такими как остеокальцин, фибронектин и т.д. [32,33]. Костная система организма человека является динамической системой с непрерывно протекающими и взаимосвязанными процессами ремоделирования, включающими резорбцию (растворение) и биоминерализацию (осаждение) минеральной составляющей [34-36]. В качестве основной идеи механизма биоминерализации предложена кристаллизация неорганической фазы в порах коллагеновых фибрилл, происходящая при взаимодействии с аминокислотными группами коллагена, и ростом кристаллов вдоль этих фибрилл [33,37]. С течением времени структура апатита изменяется посредством изоморфного замещения или заполнения вакантных мест кристаллической решетки за счет обмена с ионами, находящимися в окружающем растворе, крови и межклеточной жидкости [38].

Морфология кристаллов биоапатита, их взаимное расположение и связь с органической составляющей позволяют рассматривать костную ткань как природный композиционный материал, в котором жесткий армирующий минерал находится в эластичной матрице [24]. Различают два главных типа кости в организме человека, отличающихся по структурным и механическим свойствам: плотную (кортикальную) и губчатую (трабекулярную) [11]. Кортикальная кость, которая представляет собой взаимопроникающий каркас, состоящий из минералов на основе ГА и волокон коллагена, формирует слоистую микроструктуру как основу для ориентированных цилиндрических образований. Такая сложная структура обуславливает высокую прочность и, особенно, сопротивление разрушению костной ткани посредством отклонения трещины границами раздела и вытягива-

ния волокон коллагена [5]. Губчатая кость представляет собой сеть из тонких костных элементов, с меньшим содержанием основного неорганического материала (60-65%), чем в основном веществе компактной кости. В этой связи механические свойства кости, определяемые ее составом, микроструктурой, пористостью (содержание пор изменяется от 5 до 95 %), весьма неоднородны. В табл.1.1 приведены данные по прочности, модулю нормальной упругости, трещиностойкости и удельной работе разрушения кортикальной кости, дентина и зубной эмали [15]. Показатели механических свойств костной ткани резко снижаются с увеличением пористости. Согласно данным [8], прочность при сжатии губчатого вещества из проксимальной области большеберцовой кости составляет всего лишь около 3,5 МПа, прочность этого вещества из головки тазобедренного сустава равна 1-15 МПа, а прочность кортикальной кости верхней суставной поверхности большеберцовой кости – 3-23 МПа. По некоторым оценкам, прочность кортикальной кости может достигать значения 150 МПа.

Таблица 1.1.

Механические свойства плотной человеческой кости

Механические свойства	Направление испытаний относительно оси кортикальной кости		Дентин	Эмаль
	Параллельно	Перпендикулярно		
Прочность при растяжении, МПа	124-174	49	21-53	10
Прочность при сжатии, МПа	170-193	133	245-350	95-370
Прочность при изгибе, МПа	160	-	245-268	76
Прочность при сдвиге, МПа	54	-	69-147	64-93
Модуль Юнга, ГПа	17,0-18,9	11,5	11-19	-

Кристаллы биоапатита находятся в тесном механическом и физико-химическом взаимодействии с минеральной и органической составляющей костной ткани [2,4], что обеспечивает широкий диапазон их характеристик. В частности, размер, форма и структурные параметры минеральных частиц меняются с

возрастом и патологией кости [39]. В основном, кристаллы костного минерала имеют стержневидную форму с размерами 20-30 Å в одном направлении и 200-400 Å – в другом [40] или пластинчатую форму длиной 40-60 нм, шириной 20-30 нм и толщиной 1,5-5 нм [34]. При этом диапазон значений характеристик может зависеть от использованных методов и расчетных методик. Во многих исследованиях их определяли как прямыми измерениями с использованием электронной и атомносиловой микроскопии [41-43], так и косвенными – посредством анализа профиля линий рентгеновской дифракции [44,45]. В последнем методе существует две возможные количественные оценки размеров кристаллов биоапатита по уширению дифракционных линий: путем определения размеров области когерентного рассеивания (ОКР) кристаллов, а также расчета величины ОКР с учетом вклада в уширение линий дифракции микродеформаций и несовершенств структуры решетки. Учитывая дефектность структуры биогенного апатита, последняя система оценки вполне оправдана. В табл. 1.2 представлены данные о размерах и форме кристаллов биоапатита многих исследований, полученных разными методами, указаны параметры кристаллов: l – длина, b – ширина, h – высота, ε – микродеформации решетки кристаллов [24].

Таблица 1.2.

Размеры кристаллов биоапатита по данным различных работ [24]

Размеры	Объект	Методика
$l = 300 \text{ \AA}$, $b = 40 \text{ \AA}$	Игольчатые кристаллы формирующейся кости	ПЭМ
$l = 320-360 \text{ \AA}$, $b = 50-60 \text{ \AA}$	Различные кости	Рентгеновская дифракция и СЭМ
$l = 107-199 \text{ \AA}$	Куриная кость, возрастные изменения	Рентгеновская дифракция, линии (002) и (310)
$l = 372-590 \text{ \AA}$	Кость быка, несовершенство остеогенеза	Рентгеновская дифракция, линии (002) и (310)
$l = 300 \text{ \AA}$, $b = 30 \text{ \AA}$	Кости и хрящ крыс	Рентгеновская дифракция, линии (002) и (310), СЭМ
$l = 300 \text{ \AA}$, $b = 30 \text{ \AA}$	Кости крысы и мышцы, образование и рост	Малоугловое рентгеновское рассеяние/

$l = 200-400 \text{ \AA}$, $\varepsilon = 0,07$	Кость человека, подвздошный гребень, возрастные изменения	Рентгеновская дифракция:
$l = 250-400 \text{ \AA}$, $b = 100 \text{ \AA}$, $\varepsilon = 0,015$	Кортикальная кость человека	Микродифракция, синхротронное излучение, анализ линий методом аппроксимации
$l = 700 \text{ \AA}$, $\varepsilon = 0,00097$	Зубная эмаль человека	Рентгеновская дифракция, уточнение структуры, метод Ритвельда
$l = 150 \pm 50 \text{ \AA}$, $b = 100 \pm 30 \text{ \AA}$, $h = 6 \pm 2 \text{ \AA}$	Кортикальная кость быка	Атомная микроскопия изолированных кристаллов
$l = 160-200 \text{ \AA}$, $\varepsilon = 0,002$	Кортикальная кость быка	Рентгеновская дифракция, Фурье-анализ профиля линий
$l = 130-270 \text{ \AA}$, $b = 30-70 \text{ \AA}$, $\varepsilon = 0,0005$	Эмбриональные или растущие кости человека	Микродифракция, синхротронное излучение, метод Ритвельда
$l \leq 200 \text{ \AA}$, $b = 30-150 \text{ \AA}$, $h = 8-16 \text{ \AA}$	Кортикальная кость человека	Электронная микроскопия высокого разрешения

Наиболее близкими к естественной ткани и перспективными для практических применений являются дикальцийфосфат дигидрат (ДКФД), октокальциевый фосфат (ОКФ), так называемый осажденный гидроксиапатит (ОГА) и аморфный фосфат кальция (АФК). Присутствие всех этих фосфатов обнаружено в костных тканях [46]. Считают, что прекурсорами при кристаллизации биологического апатита являются аморфный фосфат кальция (АФК) и/или октокальциевый фосфат (ОКФ) [46-48].

Все ортофосфаты кальция условно подразделяют на две категории: низкотемпературные, синтезированные при относительно невысоких температурах и не подвергаемые термической обработке для кристаллизации продукта синтеза, и высокотемпературные, проходящие термическую обработку для окончательного использования [49]. В табл. 1.3 приведены данные о некоторых ортофосфатах кальция: их формула, атомное отношение Са/Р, плотность и растворимость.

Таблица 1.3.

Некоторые свойства ортофосфатов кальция [50]

Наименование	Ca/P	Минерал	Плотность, г/см ⁻³	Растворимость при 25°C, -lg(ПР)
Низкотемпературные				
Монокальциевый фосфат моногидрат (МКФМ) Ca(H ₂ PO ₄) ₂ ·H ₂ O	0,50	-	2,23	1,14
Дикальциевый фосфат ангидрат (ДКФ) CaHPO ₄	1,00	монетит	2,89	6,90
Дикальцийфосфат дигидрат (ДКФД) CaHPO ₄ ·2H ₂ O	1,00	брушит	2,32	6,59
Октокальцийфосфат (ОКФ) Ca ₈ H ₂ (PO ₄) ₆ ·H ₂ O	1,33	-	2,61	96,60
“Осажденный” апатит (АКФ) Ca _{10-x} (HPO ₄) _x (PO ₄) _{6-x} (OH) _{2-x} , 0<x<1	1,50- 1,67	-	-	около 85
Аморфный кальцийфосфат Ca ₃ (PO ₄) ₂ ·nH ₂ O, n=3,0÷4,5	1,50	-	-	около 25-33
Высокотемпературные				
Монокальциевый фосфат ангидрат (МКФ) Ca(H ₂ PO ₄) ₂	0,50	-	-	1,14
α-трикальцийфосфат (α-ТКФ) Ca ₃ (PO ₄) ₂	1,50	-	2,86	25,50
β-трикальцийфосфат (β-ТКФ) Ca ₃ (PO ₄) ₂	1,50	витлокит	3,07	28,90
Гидроксиапатит (ГА) Ca ₁₀ (PO ₄) ₆ (OH) ₂	1,67	апатит	3,16	116,80
Оксиапатит (ОА) Ca ₁₀ (PO ₄) ₆ O	1,67	-	-	-
Тетракальцийфосфат (ТеКФ) Ca ₄ P ₂ O ₉	2,00	хилгенстокит	3,05	38-44

Одной из наиболее важных характеристик ортофосфатов кальция является растворимость в водных средах, от которой зависит их поведение *in vivo* в организме человека. Изотермы растворимости (рис.1.1.1) отражают изменение состава

раствора (по определенному иону), находящегося в равновесии с различными фазами в зависимости от рН среды. Согласно изотермам растворимости, при значении рН=7, соответствующему физиологическим условиям, растворимость ортофосфатов снижается в следующем ряду: МКФМ > α-ТКФ > ТеКФ > ДКФД > ДКФ > β-ТКФ > ГА. Любая точка выше соответствующей изотермы отражает состав раствора, пересыщенного относительно данного фосфата кальция. Чем ниже расположена изотерма фосфата кальция на диаграмме, тем более термодинамически устойчива данная фаза, находящаяся в равновесии с насыщенным раствором, по отношению к другим фосфатам кальция (изотермы которых лежат выше). Так, можно видеть, что при рН>4,2 единственным термодинамически стабильным фосфатом кальция в водном растворе является ГА [51].

В процессе взаимодействия ортофосфатов с водной средой могут происходить фазовые превращения, сопровождающиеся изменением растворимости. Например, при гидролизе α-ТКФ образуется ОГА, причем если реакция происходит преимущественно на поверхности, то композиционная система α-ТКФ-ОГА будет иметь растворимость меньшую, чем исходный материал. В результате малое отношение Са/Р приводит к образованию фосфата кальция с более высокой растворимостью [5].

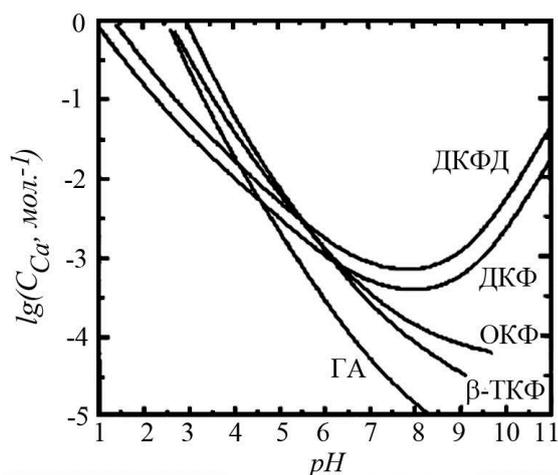
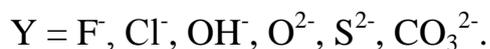


Рис. 1.1.1. Изотермы растворимости некоторых ортофосфатов кальция [5].

1.2 Кристаллохимические особенности ГА

Гидроксиапатит относится к структурному типу апатита с общей формулой $A_{10}X_6Y_2$ [52], где:



Кристаллическая структура ГА принадлежит к пространственной группе $R\bar{6}_3/m$ гексагональной сингонии. Стехиометрический ГА может быть также приписан к пространственной группе $P2_1/b$ моноклинной сингонии. Снижение симметрии до моноклинной является результатом упорядочения расположения OH^- в кальциевых каналах, а также взаимного упорядочения этих каналов таким образом, что происходит двукратное увеличение параметра b элементарной ячейки. Подробный обзор данных о структуре, синтезе, свойствах фосфатов кальция приведен в работах [2, 5, 24, 51-56].

Данные по параметрам элементарной ячейки ГА отличаются в различных источниках. Возможно, эти расхождения обусловлены использованием разной аппаратуры, методических приемов, разным временем проведения измерений, разными исследователями и на разных объектах. Например, согласно [57] параметры элементарной ячейки ГА $a = b = 9,432 \text{ \AA}$, $c = 6,881 \text{ \AA}$. Данные картотеки JCPDS (International Center for Diffraction Data) отличаются от приведенных выше. Для $Ca_5(PO_4)_3(OH)$ с номером 09-0432 гексагональной сингонии $a = b = 9,418 \text{ \AA}$, $c = 6,884 \text{ \AA}$; для $Ca_5(PO_4)_3(OH)$ с номером 89-4405 моноклинной сингонии $a = 9,426(3) \text{ \AA}$, $b = 18,856(5) \text{ \AA}$, $c = 6,887(1) \text{ \AA}$. При описании материалов ссылаются на тот или иной, уже охарактеризованный стандарт.

Основным структурным элементом ГА являются фосфатные тетраэдры PO_4 , формирующий жесткий трехмерный каркас с осевыми каналами вдоль кристаллографического направления $[001]$. Катионы Ca^{2+} занимают в структуре ГА две кристаллографически различные позиции (рис. 1.1.2, а, в). Ионы Ca1 образуют связывающие тетраэдры PO_4 колонки. При этом Ca1 имеет близкое к октаэдрическому окружение девятью ионами кислорода, принадлежащими также PO_4 -

группам (рис. 1.1.2, а, б). Ионы $\text{Ca}2$ образуют осевой канал, и окружены ионами кислорода от PO_4 -групп и OH -групп (рис. 1.1.2, в, г). Атомы $\text{Ca}2$ образуют треугольник в плоскости, перпендикулярной оси c , треугольники повернуты друг относительно друга на 60° вдоль этой оси. Таким образом, уточненная формула структуры ГА может быть представлена в виде $\text{Ca}(1)_4\text{Ca}(2)_6(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$.

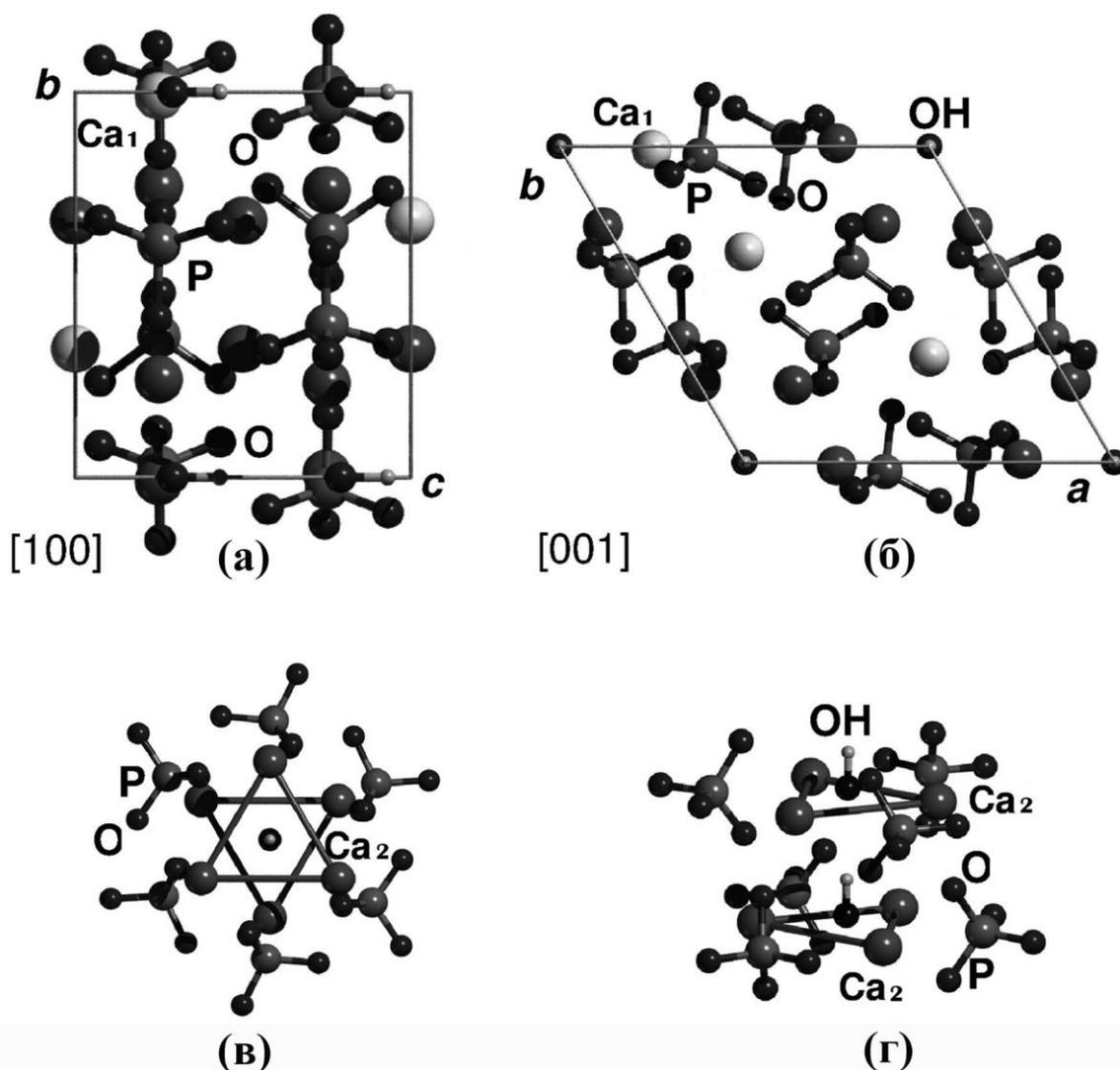


Рис. 1.1.2. Пространственная модель ГА, предложенная в [58]: а – координационное окружение $\text{Ca}1$ и с учетом кристаллографического направления (100) , б – проекция на плоскость (001) , в – координационное окружение ионов $\text{Ca}2$, г – проекция.

Особенностью структуры $\text{Ca}(1)_4\text{Ca}(2)_6(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ является ее способность сохранять гексагональную симметрию и принадлежность к пространственной группе $\text{P}6_3/\text{m}$ гексагональной сингонии. Химически чистый гидроксипатит имеет моноклинную симметрию из-за больших ионных радиусов OH^- , но природные гидроксипатиты, содержащие примеси и вакансии, вполне удовлетворяют псевдогексагональной симметрии. Снижение чистоты вещества в данном случае приводит не к понижению, а к повышению класса симметрии. Таким образом, гексагональный ГА обладает высокой структурной стабильностью и самоупорядоченностью благодаря высокой подвижности ионов в катионной и в анионной подрешетках.

Поскольку структура реального ГА имеет отклонения от стехиометрического состава, для нее возможны разного рода замещения одних элементов другими. При этом ионы кислорода не находятся строго в плоскости Са-треугольника, однако расстояние от групп OH^- до плоскости небольшое. Смещение атомов кислорода гидроксильных групп относительно плоскости симметрии составляет $0,34 \text{ \AA}$ [59]. В усреднённой структуре ГА половина всех элементарных ячеек должна содержать гидроксил-ионы, смещённые в одном направлении, а вторая половина – в противоположном направлении относительно плоскости симметрии. Однако разупорядочение такого рода не может быть абсолютно «беспорядочным» и существует, по-видимому, ближний порядок типа $\text{OH-OH-OH} \dots \text{HO-HO-HO}$. Изменение ориентации в расположении OH -групп может быть результатом их замещения другими анионами, а также наличием вакансий [60].

Учитывая, что естественный ГА представляет собой анион- и катион-замещенный гидроксипатит с наличием таких биологически важных элементов как фтор, хлор, магний, натрий, и карбонат- и силикат-групп [39,40], при синтезе техногенных материалов специально вводят в структуру указанные ионы в необходимом количестве. На физико-химическом уровне подобные структурные изменения создают решеточные искажения, микронапряжения и дефекты кристаллической решетки. При этом катион или анион в основной структуре может действовать как модифицирующая добавка, повышающая скорость твердофазового

спекания за счет изменения концентраций вакансий в катионной или в анионной подрешетках кристалла [61].

С биологической точки зрения подобные замещения оказывают значительное влияние на поведение ГА в организме. Так, фтор-гидроксиапатит имеет существенно более низкое значение произведения растворимости в водных солевых растворах, чем ГА [62]. Карбонат-замещенный ГА обладает большей скоростью растворения, чем стехиометрический ГА, причем она растет с увеличением содержания карбонатных групп [63]. Карбонат-ионы могут занимать два положения в структуре ГА: по А-типу при замещении ОН-группы, по Б-типу – при замещении PO_4 -группы и по смешанному АБ-типу. Замещение ОН-групп приводит к расширению элементарной ячейки вдоль оси a и небольшому сжатию вдоль оси c , что может сопровождаться изменением пространственной группы $\text{P6}_3/\text{m}$ на $\text{P2}_1/\text{b}$. Замещение PO_4 -групп приводит к уменьшению параметра a и увеличению параметра c [64,65]. Кремний-замещенный ГА проявляет большое сродство к карбонат-аниону, который компенсирует заряд силикатного аниона; присутствие $(\text{CO}_3)^{2-}$ -группы наблюдается в Si-ГА даже в случаях, когда синтез проводят в инертной атмосфере аргона. Считается, что силикат-замещенный ГА более растворим, чем ГА [66-68].

1.3 Методы синтеза ГА

Основным условием для получения порошков керамических производств в современных исследованиях является достижение высокой дисперсности частиц. Переход от микро- к наноразмерным порошкам, ранее называемым ультрадисперсными, основывается на увеличении в малых частицах относительной доли “поверхностных” атомов, находящихся в других условиях, чем атомы объемной фазы [69]. С энергетической точки зрения уменьшение размеров частиц приводит к возрастанию доли поверхностной энергии. В этом случае порошки характеризуются наличием большого количества искажений в кристаллической решетке, микронарушений сплошности, микронапряжений, существенно влияющих на фи-

зико-химические свойства материала и поведение в последующих технологических стадиях [70,71].

Существует большое количество методов синтеза гидроксиапатита: осаждение из водных растворов солей, золь-гель метод, гетерофазный синтез, гидротермальный синтез, гидролиз ортофосфатов кальция и некоторые другие [52,53]. При получении материалов с заданными характеристиками стараются использовать наиболее простой и воспроизводимый метод. С целью получения наноразмерного ГА среди указанных наибольшее внимание уделяется методам осаждения из растворов и гетерофазному синтезу. В настоящем обзоре мы рассмотрим исследования, направленные на изучение размеров и морфологии частиц порошков ГА, зависимость их изменения от температуры реакционной среды, времени осаждения, времени старения осадка в маточном растворе, температуры прокаливания.

1.3.1 Осаждение из водных растворов солей

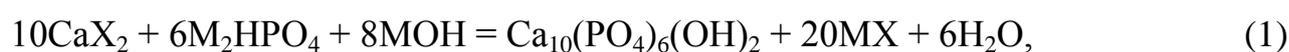
К настоящему времени наибольшее распространение получили методы синтеза нанокристаллического гидроксиапатита из водных растворов. Образование осадка происходит с применением реакции осаждения в результате смешения водных растворов соединений, содержащих ионы Ca^{2+} и PO_4^{3-} , при сохранении $\text{pH} > 7$ и выдерживании осадка в соответствующих условиях [5].

При образовании осадка различают три основных последовательно протекающих процесса: образование зародышей кристаллов – центров кристаллизации, рост кристаллов, и объединение (агрегация) хаотично ориентированных мелких кристаллов [72]. В различных областях раствора они протекают параллельно, т.к. возникновение центров кристаллизации в них происходит одновременно. От соотношения скорости образования зародышей кристаллов и скорости роста кристаллов зависят число и размер частиц осадка. С уменьшением растворимости осаждаемого вещества, процесс зародышеобразования практически подавляет процесс роста кристаллов, образуется мелкодисперсный осадок. В случае осаждения веществ с малыми значениями произведения растворимости образуются

аморфные осадки и коллоидные растворы, состоящие из диспергированных в растворе твердых частиц осаждаемого вещества нано-размеров.

Осажденный гидроксиапатит, $\text{Ca}_{10-x}(\text{HPO}_4)_x(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{OH})_{2-x}$, является соединением с широким диапазоном стехиометрического соотношения ионов (Ca/P от 1,50 до 1,67). Продукт синтеза обычно содержит большую долю аморфной, плохо закристаллизованной фазы и состоит из субмикронных (наноразмерных) частиц, часто объединенных в мягкие агломераты. Форма частиц осажденного ГА зависит от условий синтеза и может быть игольчатой, пластинчатой, сферической или изометричной. Растворимость его снижается с повышением отношения Ca/P, то есть с приближением состава к стехиометрическому ГА. Часто продукт синтеза содержит некоторое количество карбонат-ионов, захватывая их из окружающей среды (воздуха). Вероятно, на начальных этапах структурирования частицам необходимо компенсировать избыточный положительный заряд посредством двухвалентного отрицательно заряженного CO_3 -иона [73]. Кроме этого, состоящие из рыхлых пористых образований с высокой поверхностной энергией и высокой шероховатостью поверхности, такие агломераты интенсивно сорбируют ионы из раствора.

Мелкокристаллические осадки ГА получают при осаждении из щелочных водных растворов по общей схеме [52, 73-77]:

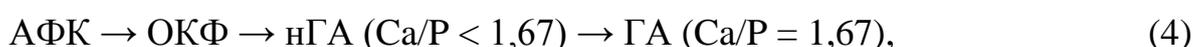


где $\text{M} = \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{NH}_4^+, \text{H}^+$, $\text{X} = \text{Cl}^-, \text{NO}_3^-, \text{CH}_3\text{COO}^-$.

Как правило, процесс образования ГА происходит через осаждение аморфного фосфата кальция (АФК), который затем в водной среде переходит в кальций-дефицитный ГА:



Возможны два пути кристаллизации ГА из АФК в нейтральных и щелочных растворах [52]:



где $n\text{ГА}$ – нестехиометрический ГА.

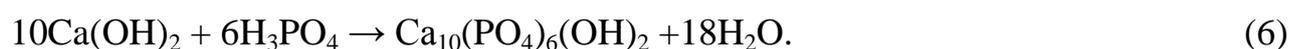
Скорость кристаллизации АФК в ГА увеличивается с ростом pH [52] и температуры реакции [78]. АФК в общем случае может также рассматриваться как ТКФ [79]. Рентгеноструктурными исследованиями с использованием метода функций радиального распределения показано, что структурной единицей АФК является примерно сферический кластер ионов $\text{Ca}_9(\text{PO}_4)_6$ размером около $9,5 \text{ \AA}$ [80]. Молекулы воды расположены в пространстве между агрегатами таких кластеров.

Наиболее распространенным является метод получения ГА из нитрата кальция и гидрофосфата аммония:



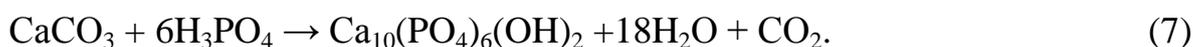
При том поддерживают $\text{pH} > 11$ добавлением раствора аммиака.

Большая группа растворных методов основана на реакциях [52, 79]:

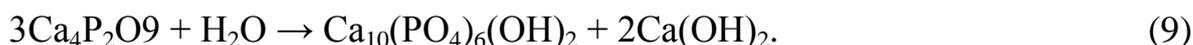
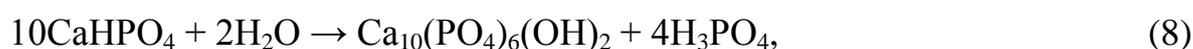


Для повышения растворимости гидроксида кальция реакцию проводят при 90°C . При добавлении фосфорной кислоты необходимо поддерживать $\text{pH} > 7$.

В работах [82, 83] описан метод получения ГА при растворении CaCO_3 в растворе H_3PO_4 .



Кроме этого, ГА получают гидролизом плохо растворимых фосфатов кальция: CaHPO_4 , ТКФ α - и β -модификаций, $\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_2\text{O}$, $\text{Ca}_8(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ [84-86]. В зависимости от соотношения Ca/P в прекурсор, исходный раствор может подкисляться ($\text{Ca/P} < 1,67$) или подщелачиваться ($\text{Ca/P} > 1,67$):



После осаждения осадок выдерживают в маточном растворе обычно в течение суток; считается, что при этом увеличивается соотношение Ca/P и продолжается кристаллизация ГА и укрупнение его частиц [5].

При стоянии или при нагревании кристаллического осадка в контакте с маточным раствором происходит “старение” осадка. При этом различают следующие процессы [87].

Химическое старение является следствием протекания вторичных химических реакций между осадком и маточным раствором или между компонентами сложного осадка. Они наиболее активно происходят в первоначальный период, когда существуют первичные частицы с несовершенной структурой и множественными дефектами. При этом наблюдается *агрегирование* частиц, которое обусловлено наличием малых сил отталкивания у первичных образований и стремлением их к объединению при столкновении; в дальнейшем возможно их переориентирование.

При *рекристаллизации* частиц осадка происходит освобождение от избыточных поверхностных дефектов за счет растворения более дефектных мест без изменения размеров кристаллов. Вследствие этого на поверхности образуются слои с совершенной структурой, а в глубине кристаллов продолжают сохраняться ассоциаты единичных вакансий, уничтожаемые полностью или частично при многократной рекристаллизации.

“*Созревание*” по *Оствальду* заключается в растворении мелких первичных частиц и за их счет рост больших кристаллов. Это происходит под действием сил поверхностного натяжения, стремящегося уменьшить межфазовую поверхность между частицами стареющего осадка и маточным раствором.

Дегидратация характерна для гидроксидов и соединений, содержащих большое количество ОН-групп. Она приводит к образованию и росту мелких кристаллов и превращению их в более крупные; при этом наблюдаются последовательные переходы метастабильных модификаций в более устойчивые.

Различают также *термическое старение* –рост упорядоченных кристаллов при повышенных температурах.

Замедлить процессы старения, в первую очередь агрегацию и увеличение размеров частиц, можно за счет снижения степени их неравновесности [88]. Поскольку основная причина, вызывающая агрегацию в водном растворе – действие поверхностного натяжения на границе жидкость – газ, то его понижение уменьшает неравновесность и, соответственно, агрегацию. Усилить старение можно

при удалении дисперсионной среды, при увеличении концентрации примесей в остающейся жидкости, а также при нагревании (сушка).

В работах, посвященных изучению влияния условий синтеза на конечные характеристики продукта, в том числе, на форму и размеры частиц порошков [78, 89-91], часто используют так называемый коэффициент формы частиц, F_S , который может быть вычислен по формуле:

$$F_S = L/l, \quad (10)$$

где L – длина частицы, нм, l – ширина частицы, нм.

При описании количества кристаллической составляющей в порошках используют понятие степень закристаллизованности, X_C , вычисляемое по формуле:

$$X_C = 1 - V_{112/300}/I_{300}, \quad (11)$$

где $V_{112/300}$ – интенсивность гало между пиками с индексами (112) и (300), I_{300} – интенсивность дифракционного пика с индексами (300).

В [89] ГА получали осаждением из растворов гидроксида кальция $\text{Ca}(\text{OH})_2$ концентрацией 2,5 М и дигидрофосфата калия KH_2PO_4 концентрацией 1,5 М в среде неионогенного ПАВ при 25 и 50°C, с последующей отмывкой в спирте, сушкой и прокаливанием при 800°C. Продукт представлял собой однофазный ГА, карбонат-замещенный по В-типу, с вытянутыми вдоль направления c кристаллической решетки частицами размером 20-100 нм при 25°C и длиной 100-200 нм и шириной 90-150 нм при 50°C. Показано, что при 25°C при добавлении ПАВ; образуются мицеллы с центрами кристаллизации ГА, рост кристаллов ГА происходит посредством слияния мицелл. При 50°C центры кристаллизации образуются посредством связывания ионов кальция с гидроксигруппами ПАВ и благодаря повышенной температуре происходит увеличение размеров кристаллов ГА.

В [90] осаждение проводили из растворов гидроксида кальция $\text{Ca}(\text{OH})_2$ концентрацией 0,5 моль/л и фосфорной кислоты H_3PO_4 концентрацией 0,3 моль/л. Температуру реакции варьировали в пределах 25-85°C. Установили, что при низких температурах форма частиц ГА вытянутая, при высоких температурах – близка к сферической. При повышении температуры синтеза от 25 до 85°C средний размер частиц увеличивается от 24 до 39 нм, коэффициент формы частиц снижа-

ется от 10 до 2. Причем до температуры 60°C происходит рост преимущественно вдоль оси c , выше 60°C – по всему объему кристалла. Авторы объясняют это тем, что выше 60°C скорость образования зародышей кристаллов больше, чем скорость их роста. Кроме этого, показано, что термообработка при 850 °C приводит к росту частиц и двухфракционному составу порошка: мелких частиц размером до 50 нм и крупных величиной выше 40-60 нм с коэффициентами формы 5 и 1, соответственно. Термообработка при 1250 °C приводит к росту частиц до 60-80 нм, однородных по форме и размеру.

В [91] осаждение проводили из растворов хлорида кальция CaCl_2 концентрацией 0,5 М и гидрофосфата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ концентрацией 0,3 М. С увеличением температуры синтеза от 15 до 99°C средний размер частиц растет от 21 до 53 нм, степень закристаллизованности продукта, X_c , повышается от 0,03 до 0,53 %. Около 70°C авторы указывают на переход от приоритетного процесса кристаллизации ГА к преобладанию процесса зародышеобразования. Термообработка продуктов синтеза при 650°C в течение 6 ч. приводит к росту размеров кристаллов от 36 до 47 нм. Форма частиц всех исходных порошков близка к игольчатой: их величина вдоль одного направления в десятки раз превышает размеры вдоль другого. Отмечено, что повышение времени старения от 1 до 96 ч. приводит к росту размеров частиц продукта в 5-8 раз.

В [64] осаждение ГА из нитрата кальция (210 мМ) и ортофосфата аммония (130 мМ) проводили при температурах от 3 до 90°C. К растворам добавляли бикарбонат натрия (0 - 640 мМ), осадок “старили” в течение 24 ч, промывали и фильтровали. Установлено существенное влияние температуры и содержания бикарбоната на морфологию кристаллизующихся частиц: от сферической при высоких его содержаниях, до игольчатой - при низких. Преобладающий тип замещения зависит от содержания карбонат-ионов; так, при содержании CO_3^{2-} более 4 масс.% они предпочтительно занимают Б-позиции в структуре КГА.

Таким образом, полученные осаждением из водных растворов, порошки ГА в основном обладают высокой удельной поверхностью и малыми размерами частиц. Для них характерны отклонения от стехиометрического состава и малая

степень закристаллизованности продукта. Это обусловлено тем, что поскольку формирование ГА происходит через образование аморфного фосфата кальция с малым соотношением Ca/P=1,50. Кроме этого, наблюдается внедрение в структуру большого количества молекул воды и карбонат-ионов. Размер и морфология частиц порошка, степень закристаллизованности, отношение Ca/P зависят от условий синтеза: pH среды, температуры, типа и концентрации исходных реагентов, времени старения осадка в маточном растворе, температуры прокаливании порошков.

Наиболее воспроизводимым и производительным, однако менее изученным с точки зрения влияния различных условий нам представляется синтез ГА из растворов нитрата кальция и гидрофосфата аммония. Из анализа литературы можно сделать вывод, что наиболее важными параметрами при таком получении ГА-порошков являются температура реакционной среды, время старения, температура и время термообработки продукта реакции. Увеличение времени старения и температуры прокаливании приводит, в основном, к росту частиц порошков, но тенденция изменения размеров и морфологии не ясны. Кроме этого, не найдено однозначного мнения о том, как изменяются характеристики частиц в зависимости от температуры синтеза. В этой связи выявление влияния указанных условий представляется важным для получения порошков ГА, в частности наноразмерных, для последующего изготовления из них керамики.

1.3.2 Механохимический синтез

Другим способом получения высокодисперсных порошков гидроксиапатита является синтез в условиях механохимической активации, который включает в себя механическую активацию твердофазового состояния. Обычно такой синтез проводят в мельнице при одновременном смешивании и измельчении исходных компонентов в твердом виде, иногда – с последующим добавлением воды. При интенсивном измельчении в материале формируются механические напряжения, при этом может происходить разрыв химических связей и образование новых химических связей, т.е. могут протекать механохимические реакции [87, 92].

Необходимо учитывать, что протекание твердофазных реакций при механической обработке порошков обычно сопровождается другими процессами: выделение тепла, образование новой поверхности, появление дефектов в кристаллах и метастабильных полиморфных форм, аморфизация твердого вещества, химические превращения. При этом протекание всей суммы процессов зависит от механического нагружения (подведенной энергии, скорости нагружения), физических свойств твердого вещества, температуры обработки и т.д. Так, изменение размеров частиц, подвергаемых механической обработке, может сопровождаться переходом от измельчения к их пластической деформации.

При помоле взаимодействие порошков с окружающими газами или жидкостями, как и для других гетерогенных процессов, в общем случае лимитируется либо скоростью реакции на поверхности раздела (кинетическая область), либо скоростью подвода исходных веществ или отводом продуктов (диффузионная область). Если продукт реакции является твердым, т.е. не уходит с поверхности частиц, то его образование тормозит дальнейший процесс. В случае измельчения слой продукта непрерывно удаляется и не замедляет процесс.

Синтез гидроксиапатита методом механохимической активации менее популярен, чем метод осаждения из водных растворов солей. Последний считается более воспроизводимым; вероятно, благодаря большому количеству влияющих параметров он больше привлекает интерес исследователей. Кроме того, в процессе синтеза посредством помола порошок может быть загрязнен материалом мельющих тел и барабанов; однако, при аккуратном подборе оборудования и тщательной отмывке этого можно избежать. Немаловажным является то обстоятельство, что выход продукта при механохимическом синтезе в 3-5 раз превышает количество продукта, получаемого осаждением из растворов, при использовании примерно одинаковых объемов загрузки, и использованного для синтеза времени.

Обычно гидроксиапатит методом механоактивации получают из исходных кальцийсодержащих компонентов – CaO, Ca(OH)₂, CaCO₃ – и солей, содержащих фосфат-группы, согласно уравнениям реакций [93, 94]:





Измельчение сухих компонентов может происходить в течение 10-20 ч. В зависимости от исходных реагентов, времени и интенсивности помола получают продукт различной чистоты, степени закристаллизованности, дисперсности [91-96]. Наряду с “сухим” синтезом, используют “мокрый”, во время проведения которого добавляют воду. Водная фаза ускоряет процессы растворения, диффузии, адсорбции, кристаллизации [95]. Механохимическая активация водной суспензии может генерировать на поверхности частиц локальные зоны с высокой температурой (до 450-700°C) и повышенного давления вследствие трения и соударения шаров [96].

В [97] проводили синтез ГА в условиях механической активации при смешивании оксида кальция СаО и дикальциевого фосфата (ДКФ) СаНРО₄ в соотношении 3:2 в среде этанола циркониевыми шарами. Первая проба состояла из фаз СаО, СаНРО₄ и Са(ОН)₂; через 5 ч. и 10 ч. анализ установил наличие однофазного СаНРО₄; через 15 ч. взаимодействия преобладала фаза ГА; однофазный ГА сформировался после 20 ч. активации. Площадь удельной поверхности порошков для сроков от 0 до 15 ч. растет незначительно от 5 до 10 м²/г, соответственно. При 20 и 25 ч. удельная поверхность порошков составляет 67 и 76 м²/г, и соответствующий ей средний размер частиц 28 и 25 нм.

В [98] установлено, что при взаимодействии сухих гидроксида кальция и гидрофосфата аммония через 10 мин. формируется около 10 масс.% ГА; его количество увеличивается монотонно с продолжительностью синтеза. К сроку 5 ч. появляется фаза СаNH₄PO₄·H₂O и к 24 ч. продукт представляет собой смесь ГА (~45 масс.%), СаNH₄PO₄·H₂O (~45 масс.%) и (NH₄)₂HPO₄ (~10 масс.%).

В [99] из гидроксида кальция и гидрофосфата аммония получили нанокристаллический ГА. При увеличении скорости помола растут размер частиц и степень их закристаллизованности. Дальнейшее повышение скорости приводит к уменьшению размеров частиц, а также склонности их к агломерации; менее проявляется тенденция к образованию частиц вытянутой формы.

В [93] был получен нанокристаллический ГА путем взаимодействия ДКФД и оксида кальция без воды и в присутствии воды. Авторы заметили, что в обоих случаях получаются вполне идентичные результаты, но сухой метод предпочтительнее, т.к. исключает стадии фильтрования и сушки.

Таким образом, методом механохимической активации возможно получить нанокристаллический порошок ГА. При этом количество параметров синтеза, влияющих на его характеристики, значительно меньше, чем при осаждении из растворов. На фазовый состав, дисперсность и морфологию продукта влияют вид и количество исходных компонентов, время и скорость смешения, а также размеры и материал барабанов. Такой метод обладает преимуществами при получении стехиометрического ГА с $Ca/P=1,67$. Обычно в качестве наиболее воспроизводимого и распространенного метода механохимической активации для получения ГА рассматривают взаимодействие оксида кальция и гидрофосфата аммония в планетарной мельнице. При этом остается неясным влияние на фазовый состав, дисперсность и морфологию продукта таких параметров, как время смешения компонентов, среда синтеза, условия старения осадка. Кроме этого, не нашли данных о конкретной температуре и pH среды такой реакции. Несмотря на указанные неизученные моменты, такой синтез в сравнении с осаждением из водных растворов представляется более простым, производительным и воспроизводимым, поскольку взаимодействие происходит в замкнутых системах (помольных барабанах), значительно снижено влияние таких условий окружающей среды как колебания температуры, влажности, поступление примесей или газов из воздуха. По этим причинам выявление влияния указанных условий синтеза представляется важным для получения порошков ГА, в частности наноразмерных, для последующего изготовления из них керамики.

1.4 Керамика на основе ГА

На настоящий момент спектр материалов, потенциально подходящих для медицинского применения, расширился не только благодаря разнообразию химического состава используемых веществ, но и увеличению количества технологи-

ческих приемов их изготовления и принципов использования. В основном кальцийфосфатные материалы изготавливают по керамической или по цементной технологиям. При этом кальций-фосфатные цементы служат альтернативой керамическим материалам и обладают своими как преимуществами, так и недостатками. Цементным материалам легко придать требуемую форму для заполнения дефекта, обеспечив плотное прилегание имплантата к костной ткани для хорошей остеоинтеграции; также они обладают достаточно высокими механическими свойствами. Специфика технологии охватывает широкий ряд материалов, отличающихся по химическому и фазовому составам, скорости схватывания и твердения, структурным характеристикам, которые, в свою очередь, имеют определяющее значение для использования при лечении костных дефектов. Однако, эта же специфика создает трудности в получении материалов с заданными свойствами, что является основным фактором, ограничивающим область применения цементов.

В свою очередь, фосфатнокальциевую керамику, в частности, керамику на основе гидроксиапатита и его модификаций, активно используют в практике при лечении зубных и костных дефектов. Основными задачами в области керамической технологии является повышение прочностных и биологических характеристик.

Плотную керамику на основе гидроксиапатита традиционно получают прессованием исходного порошка с последующим обжигом заготовки в воздушной среде при температурах 1200-1300°C [5, 53]. Во время спекания происходит рост кристаллов, особенно интенсивный в начальные периоды нагрева, и замедляющийся с течением времени. Процессы роста кристаллов и изменения микроструктуры существенно влияют на плотность и прочность керамики. При изготовлении материалов с повышенными свойствами стремятся к получению структуры, состоящей из одинаковых по форме кристаллов минимального размера. При этом стараются избежать или свести к минимуму стадию спекания, при которой начинается рекристаллизация, приводящая к укрупнению кристаллов [100]. Из работ последних лет [20] следует, что достижение высоких механических свойств возможно лишь при использовании в качестве исходных материалов высокодисперс-

ных порошков с размерами частиц, лежащими в нанометровом диапазоне. При этом технологию керамики рассматривают как эволюцию структуры на различных технологических этапах, т.е. вначале частиц порошка в ходе синтеза, затем полуфабриката в ходе формования и, наконец, структуры керамики в ходе спекания во взаимосвязи протекающих при этом элементарных процессов.

1.4.1 Методы получения

Формование

Заготовки из порошка ГА для последующего обжига могут быть получены прессованием, шликерным литьём, горячим одноосным или гидростатическим прессованием. [101-103].

Холодное полусухое прессование в пресс-формах является относительно простым и наиболее распространенным методом формования порошков, в том числе ГА. Временную технологическую связку при прессовании порошков ГА не используют, т.к. на каждом этапе стремятся максимально снизить возможное количество примесей в материале, предназначенного в последствие для медицинского применения. Кроме этого, влажность нанопорошков отрицательно сказывается на плотности прессовок и, как следствие, на качестве готового изделия. В то же время, поверхность таких порошков активно адсорбирует воду из воздуха благодаря высокой активности. Например, в [104] установлено, что в зависимости от влажности воздуха при комнатной температуре на поверхности наночастиц ZrO_2 , адсорбируется 1.5-2 молекулярных слоя воды. С увеличением размера частиц влажность порошка положительно сказывается на плотности заготовки. При этом относительный объем свободных пор в заготовке снижается, что объясняется увеличением относительного объема пор, занятых жидкостью, и облегчением сжатия системы благодаря пластифицирующему действию жидкости.

Плотность прессовок зависит, прежде всего, от давления прессования, а также от его продолжительности и ряда основных технологических факторов: состава, дисперсности, условий подготовки порошка и ряда других [105]. Уплотнение заготовки с ростом давления замедляется. Зависимость этих двух параметров

можно описать логарифмическими уравнениями. Основные уравнения были предложены А.С. Бережным и М.Ю. Бальшиным, соответственно:

$$P = a - b \lg P, \quad (15)$$

$$\lg P = -L\epsilon + C, \quad (16)$$

где P – давление прессования, a , b – константы, определяемые свойством данного порошка, ϵ – коэффициент пористости. Они хорошо описывают экспериментальные данные в интервале давлений 10-200 МПа, но при условиях $P \rightarrow 0$ и $P \rightarrow \infty$ теряют физический смысл. Обычно коэффициенты a и b лежат в пределах 23-80 и 3-10, соответственно. Чем меньше отношение этих параметров, тем выше способность порошков к уплотнению [106]. Также зависимость плотности прессовки от давления можно описать степенной функцией и экспоненциальной, однако, эти выражения являются менее распространёнными и менее надёжными.

При прессовании нанопорошков возникают различные осложнения, связанные с низким уплотнением частиц вследствие значительного влияния сил трения между ними. Это связано с высокой поверхностной энергией частиц и высокой адсорбционной способностью [105]. Частицы образуют рыхлые агломераты, препятствующие их равномерному распределению в объеме и плотной упаковке. На поверхности наночастиц находится большое количество всевозможных дефектов, обусловленных наличием ненасыщенных ионов, анионно-катионных вакансий и избытков электронов [88]. Учитывая высокую шероховатость поверхности частиц нано-ГА и его гидрофильность в условиях даже невысокой влажности, агломераты порошка интенсивно захватывают молекулы воды из воздуха. При прессовании таких структур воздух и вода, находящиеся в порах, сжимаются, перераспределяются в объеме заготовки, в то время как их выход на поверхность затрудняется. При этом накапливаются механические напряжения, которые после снятия давления прессования реализуются в виде эффекта упругого расширения в различных направлениях, что служит одной из основных причин склонности к перепрессовке наноразмерных порошков, в частности гидроксиапатита [107]. Существует несколько приёмов, которые позволяют преодолеть эту трудность – ис-

пользование повторного прессования, так называемое «ложное шамотирование», использование ультразвуковых колебаний и др. [108].

В [109] показано, что в процессах квазистатического компактирования нанопорошков к заметному ухудшению прессуемости приводят дисперсионные межчастичные силы притяжения. При этом наиболее заметные различия в относительных величинах осевого давления возникают в области невысоких плотностей, порядка $\rho = 0.5-0.6$. А именно: для достижения плотности $\rho = 0.55$ при прессовании порошка с размером частиц $d = 10$ нм могут потребоваться на порядок более высокие давления, чем при прессовании порошка с частицами $d = 100$ нм.

Обжиг

Термическая обработка порошков может сопровождаться различными физико-химическими процессами: химической реакцией, перерождением кристаллической решетки, изменением состояния поверхности, изменением размера частиц и состояния их объема и т.д. [70]. Наиболее важной характеристикой исходных материалов является активность к спеканию, связанная с наличием искажений в кристаллической решетке типа дислокаций, границ кристаллов, микронарушений сплошности и др. В основном, понятие активность к спеканию связывают с дисперсностью частиц, т.к. существуют методы количественного установления их размеров (микроскопия, измерение площади удельной поверхности), в то время как о микронапряжениях, искажениях и т.п. часто можно судить лишь качественно. Изменять свойства исходных порошков возможно изменением температуры и скорости нагрева при их прокаливании: в условиях нагрева напряжения релаксируют, происходит перекристаллизация частиц, подстройка границ, удаление пор и т.д.

Многочисленные исследования, направленные на изучение общих закономерностей спекания керамических материалов на основе ГА и изучение ее конечных свойств описаны в [110-114]. Фазовая диаграмма системы $\text{CaO-P}_2\text{O}_5$, представлена на рис. 1.4.1.

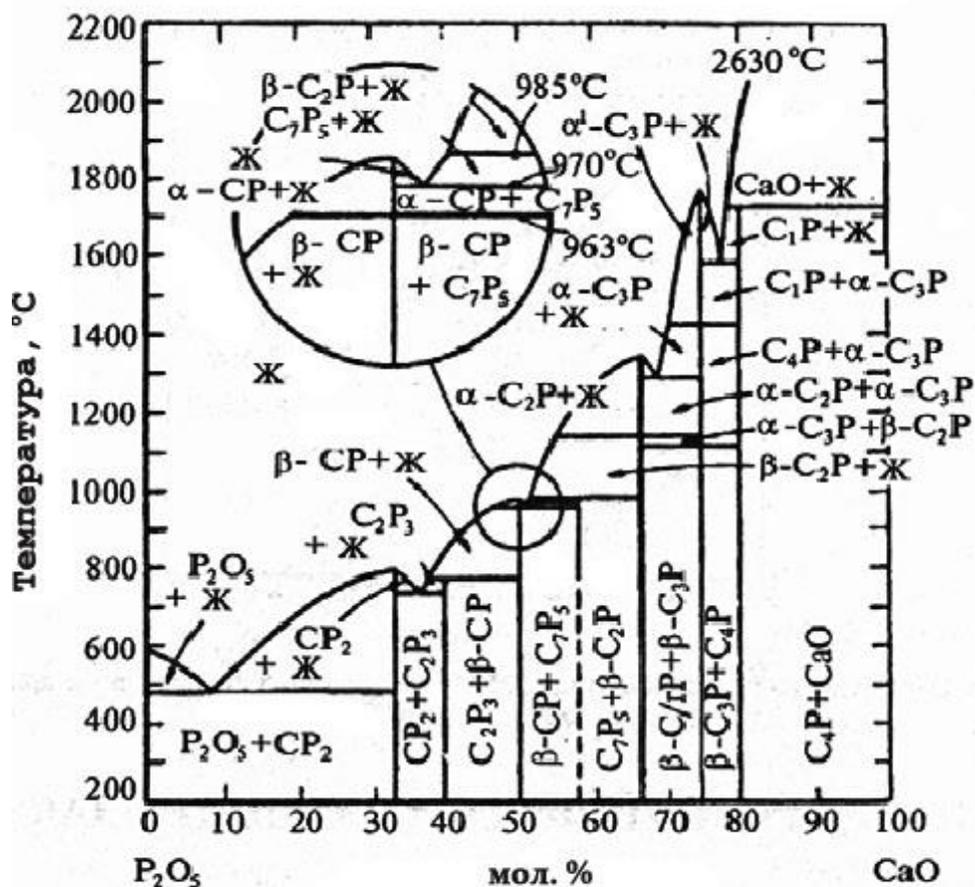


Рис. 1.4.1. Фазовая диаграмма системы CaO-P₂O₅: C – CaO; P – P₂O₅; CP – Ca(PO₃)₂; Ca₂P – Ca₂P₂O₇; α-Ca₃P – α-Ca₃(PO₄)₂; β-Ca₃P – β-Ca₃(PO₄)₂; Ca₄P – Ca₄P₂O₅; C₇P₅ – Ca₇P₁₀O₃₂; C₂P₃ – Ca₂P₆O₁₇; Ж – жидкость [51].

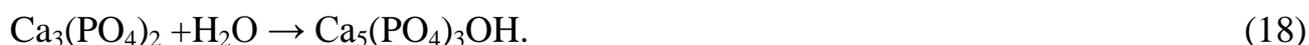
Уменьшение удельной поверхности порошка ГА начинается при температурах около 500°C, а уплотнение – обычно при 850°C. На процесс спекания ГА существенно влияет парциальное давление паров воды в атмосфере, оказывающие каталитическое действие. Полагают, что при относительно низких температурах спекание ГА происходит по механизму поверхностной диффузии и контролируется скоростью адсорбции-десорбции водяного пара на поверхности материала, тогда как при высоких температурах определяющим механизмом является транспорт через газовую фазу [110, 111]. Процесс уплотнения происходит последовательно по механизмам граничной и объемной диффузии. Рассчитанная в работе

[2] кажущаяся энергия активации процессов составила 117 кДж/моль при $T < 850^\circ\text{C}$ и 208 кДж/моль при $T > 850^\circ\text{C}$.

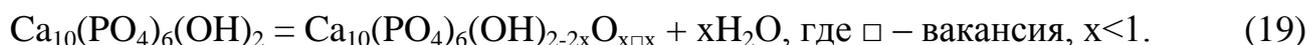
Обжиг керамики на основе ГА проводят при температурах до 1300°C , т.к. при повышении температуры от 1200 до 1550°C происходит разложение ГА с образованием α -ТКФ и тетракальцийфосфата. Последний иногда представляют в виде двойной соли ТКФ и оксида кальция: $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaO}$. Реакция разложения ГА может быть представлена следующим образом:



Данная реакция обратима, т.е. в случае избытка паров воды в атмосфере, в которой происходит нагрев, возможен обратный переход ТКФ в ГА:



Некоторыми авторами [110, 111] отмечается также потеря радикалов ОН-гидроксиапатитом в процессе спекания ГА-керамики при высоких температурах, что можно описать реакцией:



Температурно-временные параметры процесса спекания зависят от фазового состава и дисперсности порошка, влияющих на активность при спекании. Увеличение размера частиц исходного порошка ГА от 1 до 4,2 мкм приводит к значительному повышению температуры начала интенсивной усадки при спекании. Несмотря на более высокую плотность прессовок, полученных из крупных порошков, достигаемая при спекании плотность увеличивается с уменьшением размера частиц. Энергии активации процесса роста зерна ГА при спекании составляет 122 кДж/моль, что соответствует нижней границе интервала известных значений энергии активации самодиффузии в ГА (140-240 кДж/моль) [53]. Однако систематические исследования по росту зерна и энергии активации этого процесса в материалах на основе ГА не проводились. Полагают, что критической для сохранения фазового состава верхней температурой спекания тонкодисперсных порошков ГА является 1300°C , причем точное ее значение зависит от атмосферы, в которой проводится обжиг, т.е. от парциального давления паров воды [15]. При этом достигается плотность, близкая к теоретической. Дальнейшее повышение темпе-

ратуры до 1450°C приводит к увеличению размера кристалла от 4 до 14 мкм. Зависимость размера от температуры термообработки описывается уравнением Аррениуса, кажущаяся энергия активации составляет 196 кДж/моль.

В [114] были исследованы кривые непрерывной усадки образцов ГА. В интервале температур до 500-800°C происходит лишь некоторое термическое расширение образцов до 0,3%. Начало усадки соответствует температурам 750-1000°C. Можно полагать, что в этом интервале спекание происходит по механизму поверхностной диффузии, при котором наблюдается сфероидизация частиц и образование контакта между ними, но не происходит сближение их центров [115]. Далее, с повышением температуры, начинается ускоренная усадка, что свидетельствует о лимитирующей роли объемной диффузии в процессах уплотнения. В интервале 1230-1300°C скорость усадки максимальная. Этот участок соответствует, по-видимому, интенсивному росту шеек с образованием новых границ между зернами, удалению открытых пор. Основная роль в уплотнении принадлежит, по-видимому, объемной диффузии вакансий.

Для интенсификации процесса уплотнения могут быть использованы различные приёмы: активирующие спекание добавки [114, 116-118], спекание в различных атмосферах (с различным парциальным давлением паров воды, CO₂) [15, 110, 119], горячее прессование [120-122] и др. В качестве добавки, формирующей жидкую фазу при спекании, может быть использовано фосфатное или силикатное стекло. Это позволяет повысить механические свойства керамики, улучшить ее биологическое поведение (на поверхности такой керамики при выдержке в жидкости, моделирующей плазму крови, образуется слой апатита) [116], а также получить керамику с размером частиц, приближенных к нанометровому (200 нм) [118]. Введение соединений щелочных металлов Na₃PO₄ и K₃PO₄ как при традиционном спекании, так и при горячем прессовании позволяют снизить температуру спекания более чем на 50°C, избежать разложения ГА в обжиге, а также способствует уплотнению керамики [119]. Действие некоторых добавок можно объяснить созданием временных технологических барьеров на пути движения межзеренных границ при спекании [6]. В качестве такой добавки может быть использо-

ван хлорид кальция, который при нагревании дает низкотемпературную эвтектику в системе с фосфатами кальция [118]. Расплав распределяется равномерным слоем по границам кристаллов, и рассматривается авторами как поверхностно-активное вещество.

Метод горячего прессования представляет собой совмещенный процесс спекания и прессования, что позволяет реализовать наблюдаемое при повышении температуры увеличение текучести материалов и получить практически беспористые материалы [105,123]. Благодаря более низким температурам и меньшей длительности процесса по сравнению с обычным спеканием, при этом достигается мелкозернистая структура [121,122]. Авторы [124] проводили горячее изостатическое прессование заготовок из порошка ГА, покрытых слоем нитрида бора и помещенных в вакуумируемую ампулу из стекла пирекс. Это позволило получить плотную прозрачную ГА-керамику при температуре горячего изостатического прессования выше 800°C и давлении газа 100 МПа.

В гидроксипатите после синтеза содержится некоторое количество карбонат-ионов (до 12 масс.%). Карбонат-группы удаляются из структуры при температурах существенно ниже температур спекания. С повышением содержания CO_3^{2-} -групп температура кристаллизации апатита снижается [125]. Добавление в состав газовой среды углекислого газа с 3% водяного пара повышает температуру кристаллизации с 900 до 1100°C , а температуру превращения КГА в ТКФ с 1300 до 1500°C . Установлено влияние типа замещения на его термическую стабильность [126]. Ионы фтора повышают термодинамическую стабильность структуры ГА, однако введение карбонат-групп и ионов магния приводит к существенному снижению устойчивости при воздействии высоких температур, необходимых для спекания [127].

В медицинской практике при восстановлении целостности поврежденной костной ткани создают пространственные трехмерные пористые материалы, максимально приближенные по структуре и составу к минеральной компоненте естественной кости. Пористая структура с определенным количеством и диаметром пустот создает благоприятные условия для циркуляции жидкости и прорастания

новой костной ткани. В зависимости от необходимого размера и количества пор, пористую биокерамику на основе ГА получают различными способами: спеканием спрессованных заготовок, методом выгорающих добавок, пропиткой и последующим обжигом органических (полиуретановых) губок, вспениванием при введении перекиси водорода [121, 128, 130-132]. Общая пористость таких материалов достигает 50-60 %, а в некоторых – до 80 %. Для регулирования биологического поведения пористой керамики поверхность пор может быть покрыта слоем ТКФ. С этой целью исходные заготовки керамических образцов пропитывают раствором двузамещённого фосфата аммония, после чего подвергают их термообработке при температуре 900°C [133]. Большое значение для процесса остеоинтеграции имеет форма пор. Пористую керамику на основе ГА с улучшенными прочностными показателями можно изготовить с применением волокон в качестве упрочняющей фазы. В работах [15,134] предложены следующие методы изготовления ГА керамики с волокнистой структурой: спекание β -ТКФ волокон, с последующим преобразованием в пористый каркас ГА путём обработки в расплавах солей; спекание нитевидных кристаллов ГА; преобразование α -ТКФ при гидротермальных условиях; динамическое уплотнение волокон.

Таким образом, заготовки из порошков ГА обычно получают одноосным прессованием без введения технологической связки. С ростом размеров частиц порошков плотность прессовок увеличивается, а плотность керамики снижается. Плотную керамику в основном получают обжигом отформованных образцов при температурах 1200-1300°C в воздушной среде, поскольку стараются избежать разложения ГА с образованием α -ТКФ и ТеКФ; также возможна потеря радикалов ОН- при высоких температурах с образованием окси-ГА. Температура начала интенсивной усадки при спекании повышается с ростом размера частиц микропорошков (от 1 до 4,2 мкм). Считают, что при относительно низких температурах припекание частиц ГА происходит по механизму поверхностной диффузии и контролируется скоростью адсорбции-десорбции водяного пара на поверхности материала, тогда как при высоких температурах определяющим механизмом является транспорт через газовую фазу. Процесс уплотнения происходит последова-

тельно по механизмам граничной и объемной диффузии. Керамика после обжига при 1200-1300°C обладает открытой пористостью до 5-10%, плотностью до ~95% от теоретической, и невысокими показателями прочности: 30-60 МПа при изгибе. Для повышения плотности и прочности керамики следует использовать наиболее дисперсные, наноразмерные исходные порошки. Необходимо обеспечивать высокую плотность прессовок посредством повышенного давления прессования, использования приемов повторного прессования, гидростатического прессования. Спекание можно проводить в среде вакуума или с приложением давления, т.е. горячего прессования, а также с использованием спекающих добавок.

1.4.2 Свойства

В первом ряду среди свойств керамических материалов для костного имплантирования стоят их прочностные характеристики и способность к биорезорбции. В литературе отмечены специальные методы, позволяющие повысить эти характеристики [5, 6, 15, 20, 21, 51, 70]. Одним из приоритетных направлений технологии ГА-керамики является переход от микро- к наноструктурированности, поскольку такая керамика показывает повышенные механические свойства. Кроме того, нано-ГА обладает повышенной способностью адсорбировать белки, необходимые для жизнедеятельности клеток, а также избирательностью по отношению к функциям клеток, образующих костную и фиброзную ткани [21]. Нанокристаллы фосфатов кальция находятся в динамическом равновесии с биологическим окружением в цикле ремоделирования.

В современной технологии керамики, в том числе гидроксиапатитовой, при использовании в качестве исходных нанопорошков основным моментом является сохранение у слагающих ее кристаллов размерности, позволяющей относить их к наноструктурным. С этой целью стремятся снизить температуру спекания и, тем самым, избежать стадии интенсивного роста кристаллов, в том числе в процессе рекристаллизации. Это возможно, например, посредством введения легкоплавкой добавки в исходный порошок, что при нагревании приводит к образованию жид-

кой фазы и снижению температуры спекания материала. В [31] приведены примеры структур ГА, полученных указанным способом. При жидкофазном спекании такой керамики происходила вторичная рекристаллизация, в результате чего из расплава выростали стержневидные кристаллы приводящие к эффекту “самоармирования”. Прочность при изгибе таких материалов, полученных обжигом при 750 °С, составляла 125 МПа, в то время как прочность образцов из микропорошков ГА, обожжённых при 1250°С до плотного состояния, не превышала 90 МПа.

Использование высоких давлений прессования также является способом сохранения наноразмерности кристаллов керамики. В [100] применение высокого давления (3 ГПа) позволило снизить температуру спекания и сохранить размер кристаллов на уровне 35-50 нм. При этом микротвердость материала достигает 5,8 ГПа, что в 1,6 раза выше микротвердости керамики из микропорошков.

Улучшить биологические свойства возможно посредством химического модифицирования ГА, т.е. введением изоморфных примесей в кристаллическую решетку. При стремлении максимально приблизить состав и свойства к таковым для природной костной ткани немаловажным является значительное содержание в ее минеральной фазе таких элементов как натрий, магний, калий, хлор, фтор, и анионных групп: карбонат-, сульфат-, силикат-группы [11, 34, 35, 39, 40, 52]. Анионные и катионные замещения оказывают значительное влияние на биологическое поведение ГА. При этом наиболее важными являются анионные замещения карбонат- и силикат-группами и катионные – ионами магния и натрия. С точки зрения кристаллохимии изоморфные примеси создают искажения и дефекты в структуре ГА, повышая энергию решетки. В свою очередь, это отражается в дальнейших высокотемпературных процессах получения керамики, а также при физиологических процессах в организме.

Повышение резорбируемости ГА-керамики может быть достигнуто использованием композиционного материала, содержащего более растворимую фазу; таким является двухфазная система ГА-ТКФ. Посредством изменения соотношения менее (ГА) и более (ТКФ) растворимых фаз в одном материале можно регулировать кинетику его биодеградации. Кроме этого, растворение ТКФ-составляющей в

жидкости организма способствует процессу минерализации [135, 136]. Композиционные материалы в системе ГА-ТКФ получают термическим разложением кальцийдефицитного апатита при температуре более 700°C, либо при механическом смешении исходных ГА и ТКФ [137, 138].

Повышенные биологические свойства проявляют материалы со специальным дизайном структуры. При этом материал представляет собой трехмерный каркас, позволяющий проникать биологическим потокам и клеткам, осуществляющим резорбцию и образование новой ткани. Такой *матрикс* служит источником элементов для построения костной ткани; он осуществляет опорную функцию и является подложкой для роста новой ткани. Высокую пористость, а также необходимые размер и распределение пор в материале получают различными способами: введение пористых гранул, создание высокопористой ячеистой керамики, вспенивание и др. [128-132].

Плотную керамику на основе ГАП разрабатывают для имплантатов, несущих относительно высокую механическую нагрузку. Высокая прочность достигается за счет высокой плотности и небольшого размера кристаллов, поскольку прочность возрастает с их уменьшением согласно зависимости Холла-Петча [139]:

$$\sigma = \sigma_0 + bD^{-1/2}, \quad (20)$$

где σ_0 и b – постоянные, D – размер кристалла.

Также известно, что прочность при изгибе поликристаллических керамических материалов может быть описана формулой Кнудсена [140]:

$$\sigma = kDa \cdot e^{(-bP)}, \quad (21)$$

где D – средний размер кристаллов, мкм; P – пористость; K , a , b – эмпирические постоянные, зависящие от материала и характера его разрушения.

Предел прочности при изгибе, сжатии и растяжении плотной ГА-керамики находится в диапазонах 35-250, 120-150 и 38-300 МПа, соответственно [15,141]. Разброс данных вызван статистическим характером распределения прочности, что связано с влиянием остаточной микропористости, отклонениями размеров кристаллов, наличием примесей и т.д. При увеличении отношения Са/Р, прочность

увеличивается, достигая пиковой величины около $Ca/P=1,67$, и резко уменьшаясь при $Ca/P>1,67$ [15].

Модуль функции Вейбулла статистического распределения прочности плотной керамики находится между 5 и 18. Модуль Юнга, измеряемый при изгибе, соответствует 44 - 88 ГПа. Твёрдость по Виккерсу плотной керамики равна 3 - 7 ГПа. Соппротивление износу и коэффициент трения плотной ГА-керамики сравнимы с таковым у зубной эмали. Значения трещиностойкости ($K1c$) находится на уровне $0,8 - 1,2 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$, причём она уменьшается почти линейно с увеличением пористости [5, 15, 142].

Для биокерамики важной характеристикой является ее устойчивость в коррозионно-активных средах, под действием которых при наличии механических напряжений происходит подрастание существующих микроструктурных дефектов. Скорость этого процесса, $V = AK^n$ (A – постоянная, K – коэффициент интенсивности приложенных напряжений), зависит от величины показателя степени n . Значение n можно определить методом динамической усталости при нахождении зависимости прочности от скорости деформирования образца [139]. Коэффициент n может изменяться в широких пределах, например, от 26 до 80 при испытаниях в сухих условиях (по сравнению с $n=30$ для керамики из оксида алюминия). Однако, коэффициент снижается до 12-49 во влажной среде, отражая высокую чувствительность ГА-керамики к замедленному росту трещины [15].

1.5 Заключение и основные выводы

Область биоматериалов для костной имплантации находится в постоянной разработке; открываются новые технологии, потенциально подходящие для медицинского применения. Керамика на основе гидроксиапатита привлекательна, благодаря отсутствию местной и общей токсичной реакции, биосовместимости и биоактивности, способности связываться непосредственно с костью, постепенно биодеградируя. При этом основной задачей в области керамической технологии является повышение прочностных и биологических характеристик, одним из приоритетных направлений является создание нанокристаллической керамики.

Первым этапом является синтез нанопорошков на пути получения нанокристаллической керамики. Среди большого количества методов синтеза наиболее распространенными являются осаждение из растворов и механохимическая активация ввиду их воспроизводимости, простоты и достаточно высокой производительности. Осаждением из растворов в щелочной среде может быть получен нестехиометричный гидроксипатит с низкой степенью закристаллизованности, игольчатой, пластинчатой или изометричной формы частиц, с коэффициентом формы от 1 до 10 (20), с высокой площадью удельной поверхности (до 130 м²/г). Такой ГА подобен биологическому, составляющему природную кость. Основными параметрами синтеза являются температура реакционной среды, время старения в маточном растворе, температурная обработка продукта реакции. Однако сложность одновременного контроля большого числа управляющих параметров синтеза методом осаждения может привести к плохой воспроизводимости состава и морфологии получаемых частиц [51]. В этой связи метод механохимической активации в закрытых емкостях обладает преимуществами при получении ГА с заданными характеристиками. На фазовый состав, дисперсность и морфологию продукта оказывают влияние время и скорость смешения, время и температура старения осадка в маточном растворе. По этим причинам выявление роли изменений в условиях синтеза представляется важным для получения порошков ГА, в частности наноразмерных, для последующего изготовления из них керамики.

Формование порошков в заметной степени определяет характеристики готового материала, поэтому важно получить заготовку с высокой плотностью, равномерным распределением пор по объему и с наименьшим размером частиц порошка. Обычно эту операцию проводят путем холодного полусухого прессования в стальных пресс-формах без введения временной технологической связки. Учитывая, что нанопорошки ГА способны активно адсорбировать воду из воздуха, целесообразно их сушить перед прессованием. Избежать перепрессовочных трещин возможно путем гранулирования (компактирования) и повторного прессования порошков. Плотность заготовки увеличивается с ростом давления прессова-

ния, а также при использовании специальных методов, например, гидростатического прессования.

Плотную ГА-керамику в основном получают обжигом отформованных образцов при температурах 1200-1300°C в воздушной среде. При изготовлении материалов с повышенными прочностными характеристиками стремятся к получению структуры, состоящей из одинаковых по форме кристаллов минимального (нано-) размера. При этом стараются избежать или свести к минимуму ту стадию спекания, при которой начинается рекристаллизация, приводящая к росту кристаллов. Для этого может быть использовано горячее прессование, при котором посредством дополнительного внешнего усилия интенсифицируются процессы массопереноса при термической активации. Кроме этого, для увеличения плотности и прочности керамики можно проводить спекание в вакууме, при котором возможна интенсификация процесса удаления газов из пор и более полное их зарастание.

Изучение хода синтеза нанопорошков при различных методах его проведения и выявление его основных закономерностей дает возможность регулировать протекание процесса с помощью внутренних и внешних воздействий – химических, механических, тепловых. Направленно изменяя, таким образом, характеристики порошков можно оказывать существенное влияние на последующие процессы технологии керамики и конечные свойства материалов.

Анализ литературных источников позволяет сформулировать следующие выводы.

1. В области изготовления однофазной гидроксипатитовой керамики приоритетным направлением является получение материала с высокими плотностью и прочностью. Это возможно путем достижения его беспористого состояния с однородной структурой и нанометровым размером кристаллов.
2. Наноразмерный ГА получают обычно методом осаждения из водных растворов нитрата кальция и гидрофосфата аммония при pH=10-12. В процессе синтеза осаждением из растворов дисперсность и морфология частиц ГА изменяются в

зависимости от роста температуры синтеза, времени старения осадка в маточном растворе, температуры обработки порошка после синтеза.

3. Наноразмерный ГА возможно получить методом механохимической активации оксида кальция и гидрофосфата аммония, например, при перемешивании в планетарной мельнице. В этом случае на фазовый состав, размер и морфологию частиц влияет продолжительность взаимодействия исходных компонентов.

4. Для получения наиболее плотных, равномерных по строению заготовок обычно используют одноосное прессование, иногда применяют гидростатическое прессование. Плотность прессовок зависит от размера частиц порошков, давления прессования.

5. Обжиг ГА-керамики проводят, как правило, в интервале температур 1000-1300°C на воздухе; при этом оценивают изменение фазового состава, пористости, плотности, прочности при изгибе, среднего размера кристаллов. Специальные методы для получения керамики с повышенной плотностью и прочностью заключаются в обжиге в среде вакуума в интервале температур 1000-1200 °C, а также горячее прессование при температурах 900-1200°C.

Экспериментальная часть

2 Материалы и методы экспериментов

Ниже приведены характеристики использованных в экспериментах материалов, технологическая схема получения керамики, описаны этапы получения порошков и керамики, а также рассмотрены методы исследования их структуры и основных свойств. В ходе работы изменяли условия проведения опытов для изучения их влияния на свойства конечного продукта.

2.1 Материалы и технология

В работе были использованы следующие материалы: оксид кальция CaO марки «хч» ГОСТ 8677-66, гидрофосфат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ марки «хч» ГОСТ 3772-74, нитрат кальция $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ марки «чда» ГОСТ 4142-77, 25%-ный водный раствор NH_4OH марки «хч» ГОСТ 3760-79, вода дистиллированная в соответствии с ГОСТ 6709-72, спирт этиловый ректификованный из пищевого сырья ГОСТ Р 51652-2000. Ниже приведена технологическая схема получения плотной керамики (рис.2.1.1).



Рис. 2.1.1. Технологическая схема получения ГА-керамики.

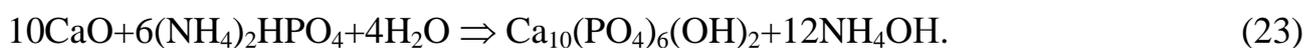
Получение порошков ГА

Синтез порошков гидроксиапатита из водных растворов солей проводили с учетом уравнения реакции:



Раствор фосфата аммония концентраций 0,6 М прикапывали со скоростью примерно 10 мл/мин. к смеси растворов нитрата кальция концентрацией 1 М и 25%-ной гидроокиси аммония при постоянном перемешивании со скоростью мешалки 200-300 об./мин. Перемешивание продолжали в течение 2 ч. В процессе синтеза поддерживали pH=11-12 добавлением раствора аммиака.

Механохимический синтез проводили с учетом уравнения реакции:



Для работы использовали планетарную мельницу ПЦМ-50, тефлоновые барабаны и корундовые мелющие тела сферической формы различного диаметра от 5 до 20 мм, с загрузкой шары: материал примерно 3:1. Синтез проводили в две стадии: вначале смешивали сухие компоненты в течение 30 мин., затем к смеси приливали воду и смешивали в течение 30 мин.

В обоих способах полученный раствор подвергали старению в маточном растворе в течение 24 ч. Затем осадок отделяли путем фильтрования на воронке Бюхнера, промывали дистиллированной водой, переносили в этиловый спирт, перемешивали в течение 1 ч., и снова отделяли от жидкости на воронке Бюхнера. Высушивали осадок в сушильном шкафу при 80-100°C; затем порошки протирали через сито с размером ячейки 96 мкм.

При осаждении из растворов варьировали температуру реакционной среды от 13 до 80°C, время старения осадка в маточном растворе от 0 до 96 ч., температуру прокаливания от 400 до 1000°C.

При синтезе методом механохимической активации изменяли продолжительность взаимодействия исходных компонентов от 0 до 60 мин. без воды и с добавлением воды, температуру старения осадка в маточном растворе от 20 до 80°C и его продолжительность от 0 до 15 сут.

В работе методами рентгенофазового анализа (РФА) изучали фазовый состав полученных порошков, производили расчет среднего размера областей когерентного рассеяния (ОКР), параметров a и c кристаллической решетки, в некоторых случаях – микродеформации решетки; методом ИК-спектроскопии исследовали наличие функциональных групп; методом БЭТ измеряли площадь удельной поверхности и рассчитывали средний размер частиц; изучали морфологию и размер частиц по данным СЭМ и ПЭМ. В некоторых случаях исследовали поведение порошков при повышенных температурах: ход непрерывной усадки, потерю массы и изменение энтальпии методом ДТА. Эти результаты позволяют судить о фазовых переходах и химических превращениях при нагревании, а также об активности материала к спеканию.

Изготовление керамики

Прессование порошков проводили одноосным двусторонним прессованием без введения связки в стальной пресс-форме сечением 30×4 мм² на гидравлическом ручном прессе при комнатной температуре. Давление прессования изменяли от 40 до 100 МПа. Гидростатическое прессование проводили в резиновых оболочках в воде на прессе гидростатического прессования Avure technologies CIP 62330 при давлении 250 МПа в течение 5 мин.

Обжиг заготовок проводили в печах различного типа в зависимости от необходимого режима. Обжиг прессовок проводили при температурах 900, 1000, 1100, 1200, 1300 °С с выдержкой 2 ч. в печи с Si-C нагревателями в воздушной атмосфере; прокаливание проб порошков проводили при 400, 700, 900 и 1000 °С с выдержкой 1 ч. в муфельной печи сопротивления в воздушной атмосфере. Обжиг прессовок в атмосфере вакуума проводили в вакуумной печи с вольфрамовыми нагревателями и внутренними экранами из молибдена с предельным вакуумом $6,65 \times 10^{-5}$ мм рт. ст. при температурах 1000 и 1200 °С. Скорость нагревания во всех экспериментах составляла 10 °С/мин.

Горячее прессование порошков проводили в печи горячего прессования Thermal technology Inc HP 250-3560-20 в атмосфере азота при давлении 30 МПа и температурах 800, 900, 1000, 1100, 1200 °С.

В работе изучали фазовый состав получаемых материалов, в некоторых случаях рассчитывали средний размер ОКР и микронапряжения кристаллической решетки, изучали кинетику уплотнения при непрерывном нагреве, устанавливали интервалы интенсивного спекания, измеряли открытую пористость, усадку, относительную плотность, прочность при изгибе, микротвердость, размеры кристаллов керамики.

2.2 Методы исследований

Рентгенографические исследования

Рентгенофазовый анализ (РФА) материалов проводили на дифрактометре Shimadzu XRD-6000, сопряженным с компьютером и автоматизированной стандартной системой съемки, позволяющей осуществлять сбор данных, графическую обработку и идентификацию фаз по банку данных JCPDS 2003. Также рентгенофазовый анализ проводили с помощью дифрактометра Rigaku Ultima IV. Исследования общего фазового анализа материалов выполняли на порошковых препаратах при монохроматизированном излучении $\text{CuK}\alpha$ при скорости движения счетчика $V_{\text{сч.}} = 2$ град./мин.

Определение удельной поверхности порошка

Удельную поверхность (Суд.) порошков измеряли по методу БЭТ низкотемпературной адсорбции азота на приборе Tristar 3000 Micromeritics. Действие метода основано на измерении количества вещества, необходимого для образования насыщенного адсорбционного мономолекулярного слоя на поверхности твердого тела, которую измеряют по числу молекул в монослое и площади, занимаемой каждой из них.

Инфракрасная спектроскопия

ИК-спектры поглощения образцов регистрировали на ИК-Фурье спектрометре Nicolet Avatar-330 в диапазоне $7800\text{-}350\text{ см}^{-1}$ с разрешением $0,9\text{ см}^{-1}$. Для исследования прессовали образцы в виде таблеток $\varnothing 12\text{ мм}$ с бромистым калием при 250 МПа. Анализ спектров проводили на основании литературных и справочных данных.

Электронная микроскопия

Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ)

Исследования поверхности и излома керамики проводили с использованием сканирующего электронного микроскопа Tescan Vega II SBU, оснащенный энергодисперсионным спектрометром INCA Energy 300 фирмы Oxford Instruments.

Работу на СЭМ осуществляли в режиме действия вторичных электронов (SE) и вторичных отраженных электронов (BSE); разрешающая способность прибора 3.0 нм (при 30 кэВ), максимальное увеличение до $\times 300000$, ускоряющее напряжение 1-30кэВ.

Для уменьшения электрического заряда, образующегося на образце при его сканировании пучком электронов с высокой энергией, при помощи напылительной установки Q150R фирмы Quorum Technologies на поверхность керамики наносили токопроводящее покрытие, в основном – золото.

Просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ)

Исследование структуры и фазового состава нанопорошков проводили методом просвечивающей электронной микроскопии на электронном микроскопе ЭМ-100БР в Воронежском государственном университете (ГОУ ВПО ВГУ).

Термический анализ

Методы дифференциального термического анализа (ДТА), дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), термогравиметрии (ТГ)

Исследования химических и физико-химических процессов, происходящих в образце при непрерывном нагреве изучали на приборе синхронного термическо-

го анализа STA 409 Luxx в режимах ДТА/ДСК/ТГ. Используемое оборудование фиксирует изменение линейных размеров образца при изменении температуры, позволяет определить изменение теплосодержания исследуемого материала и изменение энтальпии как функцию температуры или времени.

Дилатометрические измерения

Изучение спекания керамики выполняли на дилатометре DIL 402-C Netzsch. В качестве основной методики изучения спекания керамики было выбрано измерение линейных размеров образцов при непрерывном повышении температуры с постоянной скоростью.

Керамические показатели: плотность прессовки, пористость, плотность и усадка керамических образцов

Для расчета этих параметров измеряли массу образцов на аналитических весах с точностью до 0,0001 г и линейные размеры с помощью штангенциркуля с точностью 0,05 мм. Ошибка определения плотности прессовки составляла до 0,02 %, открытой пористости керамических образцов – до 0,05%, плотности керамических образцов – до 0,05%.

Пористость и плотность керамики

Открытую пористость (По) и среднюю плотность (ρ_m) керамических образцов измеряли методом гидростатического взвешивания. по формулам:

$$Po = (m_1 - m_0) / (m_1 - m_2) 100, \quad (24)$$

$$\rho_m = (m_0 \rho_{ж}) / (m_1 - m_2), \quad (25)$$

где m_0 – масса сухого образца, г; m_1 – масса насыщенного жидкостью образца, взвешенного в жидкости, г; $\rho_{ж}$ – плотность применяемой жидкости, г/см³; m_2 – масса пикнометра с жидкостью, г.

Определение прочностных характеристик

Прочность при изгибе

Испытания проводили при комнатной температуре на разрывной машине Instron 5581 при скорости деформирования 0,5 мм/мин. при расстоянии между

внешними опорами нагружающего устройства 20 мм. Точность измерения нагрузки составляла 0,25 %. Предел прочности при трехточечном изгибе определяли для плотных керамических образцов в форме балочек прямоугольного сечения. Расчет производился автоматически с учетом формулы:

$$\sigma_{изг} = 3 P l / (2 b h^2), \quad (26)$$

где $\sigma_{изг}$ – прочность при изгибе, МПа; P – разрушающая нагрузка, Н; l – расстояние между опорами, мм; b – ширина образца, мм; h – высота образца, мм. Для получения среднего значения проводили не менее трех параллельных определений. Отклонение значений составляло до 10 %.

Микротвердость

Микротвердость измеряли по методу Виккерса с помощью микротвердометра Micro-hardness tester 401 MVD с нагрузкой на индентор 490 мН. Значение микротвердости (HV) прибор рассчитывал автоматически с учетом формулы:

$$HV = 0,102 \cdot F / S = 0,102 \cdot (2F \sin(\alpha/2)) / (d_1 \cdot d_2) = 0,1891 \cdot F / (d_1 \cdot d_2), \quad (27)$$

где F – нагрузка, используемая при измерении, Н; d – среднеарифметическое значение длин диагоналей отпечатка d_1 и d_2 .

2.3 Обработка экспериментальных данных

Обработка рентгенографических данных

Для проведения количественного анализа использовали дифракционно-адсорбционный метод, не требующий введения эталонов в пробы. Аналитической формулой этого метода является выражение:

$$C_i = \frac{J_i}{J_{0i}} \left(\frac{\mu_{cm}^*}{\mu_{0i}^*} \right), \quad (28)$$

где C_i – концентрация определяемой фазы;

J_i – интенсивность пика определяемой фазы, выбранного в качестве аналитического;

J_{0i} – интенсивность эталона сравнения;

μ_{cm}^* – массовый коэффициент поглощения образца;

μ_{0i}^* – массовый коэффициент поглощения эталона.

Для вычисления массового коэффициента поглощения образца необходимы точные данные о химическом составе анализируемых образцов определяемых фаз. С учетом кристаллохимических особенностей определяемых фаз погрешность их количественной оценки составила ± 5 отн. %.

Для расчета параметров ячейки выбирали индицированные, наиболее четкие, неперекрывающиеся, достаточно интенсивные линии. Желательно выбирать линии в области больших углов, т.к. при одной и той же точности измерения углов погрешность определения межплоскостных расстояний, $\frac{\Delta d}{d}$, возрастает с увеличением угла отражения θ в соответствии с уравнением [143]:

$$\frac{\Delta d}{d} = -\text{ctg } \theta \cdot \Delta \theta \quad (29)$$

Например, для $\theta = 20, 40, 50, 60^\circ$ значения $\frac{\Delta d}{d}$ при $\Delta \theta = \pm 0,001$ радиан равны 0,275; 0,12; 0,084; 0,058, соответственно [143].

Параметры элементарной ячейки кристаллов гидроксиапатита рассчитывали в зависимости от межплоскостных расстояний со следующими индексами плоскостей (hkl): (100), (200), (002), (210), (300), (310), (410), (004). Для гексагональной ячейки ГА расчет проводили исходя из формулы [144]:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{3} \left(\frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2}, \quad (30)$$

где d_{hkl} – межплоскостное расстояние, hkl – индексы атомных плоскостей, a и c – размеры элементарной ячейки.

Объем кристаллической ячейки гексагональной сингонии вычисляли по формуле:

$$V_{\text{гекс.}} = \frac{\sqrt{3}}{2} a^2 c, \quad (31)$$

где a и c – размеры гексагональной ячейки.

Определение характеристик нанокристаллических материалов наиболее часто осуществляют путем анализа интегральной полуширины дифракционных линий [145]. При этом разделяют эффекты уширения дифракционных линий, обу-

словленные малым размером областей когерентного рассеяния (ОКР) и микродеформациями [146].

Размер области когерентного рассеяния кристаллов (ОКР), составляющих частицы порошков, определяли по эффекту уширения дифракционных линий, обусловленному их малым размером, по формуле Шеррера:

$$D_{hkl} = \frac{\lambda}{\beta_s \cdot \cos \theta}, \quad (32)$$

где D_{hkl} – величина ОКР, которая зависит от направления отражения $[hkl]$; λ – длина волны монохроматического рентгеновского излучения; β_s – интегральная полуширина пиков, если считать, что все уширение пика обусловлено только размерным эффектом; θ – угол дифракции. Расчет проводили на полувысоте дифракционных отражений (002), (310), (210), (300), (410), (003), (004) исследуемых порошков ГА. Итоговое значение D_{cp} определяли как среднее арифметическое полученных величин:

$$D_{cp} = (\sum D_i) / i \quad (33)$$

К уширению дифракционных пиков также приводит определенный тип микродеформаций. При наличии в кристалле зон сжатия и растяжения можно условно считать, что образец разбит на блоки, каждый из которых характеризуется в выбранном направлении hkl своим значением межплоскостного расстояния, лежащим в пределах от $(d - \Delta d)$ до $(d + \Delta d)$. В этом приближении каждый “блок” рассеивает рентгеновские лучи независимо от других “блоков” и дает дифракционный максимум в положении, соответствующем своему значению межплоскостного расстояния. В итоге суммарный максимум от всего образца оказывается размытым, а уширение описывается выражением:

$$\beta_D = 4 \left\langle \frac{\Delta d}{d} \right\rangle \operatorname{tg} \theta, \quad (34)$$

При наличии двух эффектов уширения дифракционных линий, обусловленных размером областей когерентного рассеяния (ОКР) β_s и решеточными дефор-

мациями β_D в первом приближении можно считать, что интегральная ширина результирующего пика определяется как:

$$\beta = \beta_s + \beta_D, \quad (35)$$

если и функции уширения за счет размеров, и функция уширения за счет микроискажений являются функциями Лоренца (или Коши). Или как:

$$\beta^2 = \beta_s^2 + \beta_D^2, \quad (36)$$

в случае, если обе функции являются функциями Гаусса.

Расчет микродеформаций кристаллической решетки, ε , производили по методу Уильямсона-Холла [147], используя графики зависимости $\beta \cos \theta$ от $\sin \theta$ в приближении, что функции вклада микроискажений описываются функциями Лоренца:

$$\beta \cos \theta = \frac{\lambda}{D} + 4\varepsilon \sin \theta. \quad (37)$$

В приближении, что вклад от микродеформаций описывается функциями Гаусса, использовали графики зависимости $\beta^2 \cos^2 \theta$ от $\sin^2 \theta$. Тогда:

$$\beta^2 \cos^2 \theta = \left(\frac{\lambda}{D}\right)^2 + (4\varepsilon \sin \theta)^2, \quad (38)$$

Величину деформации решетки оценивали по тангенсу угла наклона прямой графика зависимости $\beta \cos \theta$ от $\sin \theta$ или $\beta^2 \cos^2 \theta$ от $\sin^2 \theta$ [147, 148]. Расчеты в приближении аппроксимации по Лоренцу и по Гауссу дают крайние оценки (наибольшую и наименьшую величину) искомых параметров. Используя эти два приближения, можно оценить погрешность определения величины ε .

Обработка данных площади удельной поверхности порошков

Удельная поверхность – это общая площадь поверхности раздела между твердой и газообразной фазами в наноматериале, приходящаяся на 1 г твердой фазы. Удельная поверхность твердого тела данной массы обратно пропорциональна размеру составляющих его частиц.

В случае частиц сферической формы и одинакового диаметра D (нм), удельная поверхность $S_{уд}$ (м²/г), позволяет рассчитать этот диаметр по формуле:

$$D = \frac{6000}{S_{y\phi} \cdot \rho_{уст}}, \quad (39)$$

где $\rho_{уст}$ – плотность, г/см³; 3,156 г/см³ для ГА.

Обработка данных сканирующей электронной микроскопии

Сканирующая электронная микроскопия дает наглядное представление о структуре и о фазовом составе исследуемого материала.

При использовании современного программного обеспечения в результате анализа изображений можно получить не только качественную, но и количественную информацию. При обработке СЭМ-фотографий с помощью программы Image получали изображения поверхностей материалов с цветовой картой распределения пор и зерен по размерам.

Расчет керамических характеристик

По результатам геометрических измерений и гидростатического взвешивания рассчитывали:

- плотность прессовки для образцов цилиндрической формы и в форме балочки, соответственно:

$$\rho_{пресс.} = m_{пресс.} / (\pi d^2 h), \quad (40)$$

$$\rho_{пресс.} = m_{пресс.} / (bhl), \quad (41)$$

- плотность обожженного образца:

$$\rho = (m_2 - m_0) / (m_2 - m_1); \quad (42)$$

- пористость обожженного образца:

$$Po = m_0 / (m_2 - m_1); \quad (43)$$

- линейную усадку образцов после обжига:

$$\Delta l = (l_0 - l_1) / l_0, \quad (44)$$

где l_0 – длина образца до обжига, мм; l_1 – длина образца после обжига, мм.

где $m_{пресс}$ – масса отпрессованного образца, г; d – диаметр образца, мм; h – высота образца, мм; b – толщина образца, мм; l – длина прессовки, мм; m_0, m_1, m_2 – масса образца: сухого, мокрого и насыщенного водой, г.

Дилатометрические измерения

Кинетику изотермического уплотнения обычно описывают выражением:

$$\Delta l/l = K \tau^n, \quad (45)$$

$$K = K_0 \exp(-Q/RT), \quad (46)$$

где $\Delta l/l$ – относительная усадка; τ – время; $n = const$ – характеризует механизм уплотнения, Q – энергия активации, R – газовая постоянная. Константа скорости K экспоненциально растет с температурой T и включает поверхностное натяжение, размер частиц, коэффициент диффузии и др. величины.

Величины показателя n и энергии активации Q можно найти из опытов, проведенных при непрерывном подъеме температуры с различной постоянной скоростью по методике определения непрерывной усадки. Из кинетического уравнения усадки можно вывести, что логарифм скорости усадки линейно зависит от обратной температуры, причем тангенс угла наклона равен $-Q/R(m+1)$. С другой стороны, логарифм усадки линейно связан с логарифмом скорости нагревания, а тангенс угла наклона этой зависимости соответствует величине $1/(m+1)$. Таким образом, имея кривые непрерывной усадки при различных скоростях подъема температуры, можно определить m и Q [70].

Результаты исследований

Современные исследования в области технологии керамики показывают, что при направленном изменении характеристик исходных порошков возможно оказывать существенное влияние на протекание процессов их уплотнения и упрочнения при спекании и, тем самым, на свойства получаемого материала. С точки зрения технологии как эволюции структуры на различных технологических этапах, синтез порошка имеет целью накопление энергии частиц, связанной с наличием свободной поверхности частиц и атомных дефектов кристаллической решетки. Поэтому особое внимание уделяется получению керамических порошков как одной из начальных стадий, влияющей на все последующие. При этом основным условием является достижение высокой дисперсности однородных по размеру частиц необходимой формы. Создание из исходного порошка полуфабриката необходимой формы и размера также является важной стадией получения керамики с заданным уровнем свойств. При этом движущей силой является внешнее механическое воздействие; основной целью процесса является получение однородной по составу и строению заготовки с минимальной пористостью. На заключительной стадии спекания при высоких температурах формируется структура конечного материала. При этом энергия, запасенная в материале на предыдущих этапах, используется для уплотнения и упрочнения тела.

В соответствии с целью работы здесь рассмотрены полученные данные по изучению синтеза нанопорошков ГА, их прессованию и спеканию керамики на их основе.

Раздел 3 посвящен изучению двух методов синтеза порошков гидроксиапатита: осаждению ГА из водных растворов нитрата кальция и гидрофосфата аммония и механохимической активации при взаимодействии оксида кальция и гидрофосфата аммония. Среди большого количества методов, на наш взгляд, выбранные являются наиболее простыми, воспроизводимыми и производительными для получения наноразмерного ГА. При осаждении из растворов варьировали температуру реакционной среды от 0 до 80°C, время старения осадка в маточном растворе от 0 до 96 ч., температуру прокаливания от 400 до 1000°C. При синтезе ме-

тодом механохимической активации изменяли продолжительность взаимодействия исходных компонентов от 0 до 1 ч. без воды и с добавлением воды, температуру старения осадка в маточном растворе от 20 до 80°C и его продолжительность от 0 до 15 сут. Изучали фазовый состав, площадь удельной поверхности, размер и морфологию частиц, а также такие структурные характеристики как размер ОКР, параметры кристаллической решетки, микронапряжения.

В разделе 4 представлены исследования процессов формирования микроструктуры и изменения механических свойств керамики в зависимости от дисперсности исходных порошков, плотности полуфабриката, среды и температуры обжига, в том числе при использовании горячего прессования. Для этого использовали пять видов порошка с различным размером частиц от 18 до 350 нм, полученных как осаждением, так и механохимической активацией. Вначале изучали изменение плотности прессовок от дисперсности исходных порошков (от 18 до 350 нм), давления прессования (от 40 до 100 МПа), использования гидростатического прессования. Затем прессовки обжигали при 900, 1000, 1100, 1200, 1300 °С с выдержкой 2 ч. в воздушной среде; при 1000 и 1200 °С с выдержкой 1 ч. в вакууме; при 900, 1000, 1200, 1300°C подвергали горячему прессованию при давлении 30 МПа в атмосфере азота. Изучали фазовый состав материалов, измеряли открытую пористость, усадку, относительную плотность, прочность при изгибе, микротвердость, размеры кристаллов керамики. Исследовали изменение указанных свойств от условий спекания. Основными характеристиками при этом выбрали плотность и прочность при изгибе, а также размер кристаллов керамики.

3 Влияние метода и условий синтеза на характеристики нанопорошков ГА

Раздел посвящен изучению двух методов синтеза порошков гидроксиапатита и влиянию основных факторов на характеристики полученных порошков. В качестве первого способа рассматривали осаждение из водных растворов, который довольно распространен при получении высокодисперсных порошков, в частности гидроксиапатита. В работе использовали реакцию взаимодействия нитрата кальция и гидрофосфата аммония. На первом этапе изучали влияние температуры реакционной среды на дисперсность, морфологию, особенности строения полученного гидроксиапатита. На втором этапе варьировали время старения осадка в маточном растворе в комнатных условиях и изучали изменение фазового состава и рентгеноструктурных характеристик.

В качестве второго способа получения гидроксиапатита использовали синтез в условиях механохимической активации, поскольку этот метод довольно прост и дает воспроизводимые результаты. Исследовали влияние продолжительности синтеза на фазовый состав получаемого продукта. Кроме этого, изучали влияние температуры и длительности процесса старения осадка в маточном растворе на дисперсность и рентгеноструктурные характеристики конечных порошков.

По полученным результатам судили об изменении структурных характеристик частиц в зависимости от варьируемых параметров синтеза. Сделана попытка установить некоторые закономерности изменения структурных характеристик и других свойств в зависимости от температурных и временных условий проведения синтеза.

3.1 Осаждение из водных растворов солей

При осаждении ГА из растворов происходит образование осадка в результате смешения водных растворов соединений, содержащих ионы Ca^{2+} и PO_4^{3-} , при сохранении $\text{pH} \geq 7$ и выдерживании осадка в соответствующих условиях [5, 51-53, 75, 78, 135]. В настоящей работе применяли метод, использующий нитрат кальция

в качестве источника ионов кальция и гидрофосфат аммония в качестве источника фосфат ионов, основанный на реакции:



Как известно [87], на протекание реакций осаждения оказывает влияние температура проведения процесса, на старение частиц осадка в маточном растворе – время и температура его старения и условия термической обработки после фильтрования. В этой связи варьировали температуру реакционной среды от 0 °С до 80°С, не доводя раствор до кипения. Время старения осадка в маточном растворе варьировали от 0 до 96 ч. (т.е. 4 сут.).

В технологии керамики обычно перед формованием проводят термическую обработку порошков при 700-900°С для завершения процессов кристаллизации, удаления адсорбированной воды и газов. В настоящей работе температуру прокаливания порошков изменяли от 400 до 1000°С для того, чтобы проследить тенденцию изменения их характеристик.

3.1.1 Температура осаждения

Влияние температуры осаждения на свойства порошков гидроксиапатита изучали при осаждении растворов $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ и $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ концентрациями 0,1 М и 0,06 М, соответственно. Синтез проводили в закрытой емкости с гидродинамической рубашкой при температурах реакционной среды 0, 13, 35, 60 и 80°С с погрешностью измерения ± 2 °С. Продукт реакции подвергали старению в течение 24 ч. при комнатной температуре. Следующие этапы получения порошков соответствовали описанным в основной схеме п. 2.1.

Продукт синтеза при всех температурах представляет собой тонкодисперсный порошок белого цвета, состоящий из частиц размером существенно менее 1 мкм. СЭМ-микрофотографии продуктов приведены на рис. 3.1.1. При температурах синтеза 0, 13, 35°С порошок состоит из рыхлых агломератов вытянутых частиц до 20 нм в сечении, при 60 и 80°С частицы имеют игольчатую форму около 40 нм в ширину и 100-200 нм в длину (рис. 3.1.1).

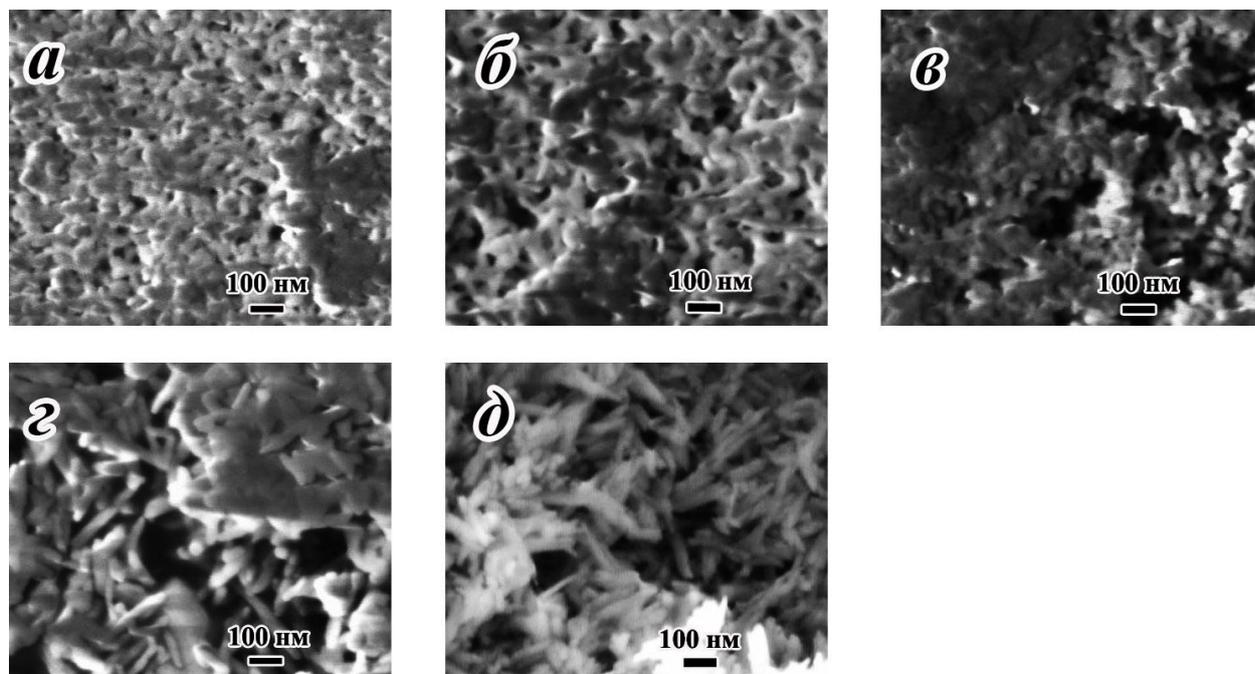


Рис. 3.1.1. СЭМ-микрофотографии порошков ГА, полученных осаждением из растворов при температурах, °С: а – 0, б – 13, в – 37, г – 60, д – 80.

ИК-спектры порошков (рис. 3.1.2) имеют полосы поглощения, характерные для карбонатсодержащих ГА [64]. Поглощения при 3570 , 1640 и 635 см^{-1} соответствуют характерным для гидроксиапатита ОН-группам [64, 90, 91]. Широкая полоса поглощения в интервале 2500 - 3700 см^{-1} обусловлена наличием адсорбционной воды [90, 91]. Полосы с волновыми числами в интервалах 560 - 573 и 600 и 961 - 963 см^{-1} соответствуют ν_4 и ν_1 модам колебаний фосфатных групп [64, 90]. Полосы в интервале 1300 - 1650 см^{-1} и 873 - 880 см^{-1} соответствуют ν_3 и ν_2 модам колебаний карбонат-групп.

С возрастанием температуры синтеза пики сужаются, становятся более разрешенными; интенсивность пиков, соответствующих (ОН) и (PO₄)-группам, возрастает. Интенсивность полос ОН-групп при 3571 см^{-1} и фосфат-групп при 961 - 963 см^{-1} могут рассматриваться как индикатор степени закристаллизованности ГА [91]. Увеличение интенсивности этих полос с повышением температуры синтеза указывает на возрастание степени закристаллизованности продукта синтеза. Снижение интенсивности широкой полосы поглощения адсорбционной воды в интервале 2500 - 3700 см^{-1} также подтверждает этот вывод, поскольку закристаллизован-

ный ГА менее гидрофилен по сравнению с аморфным предшественником его кристаллизации [82].

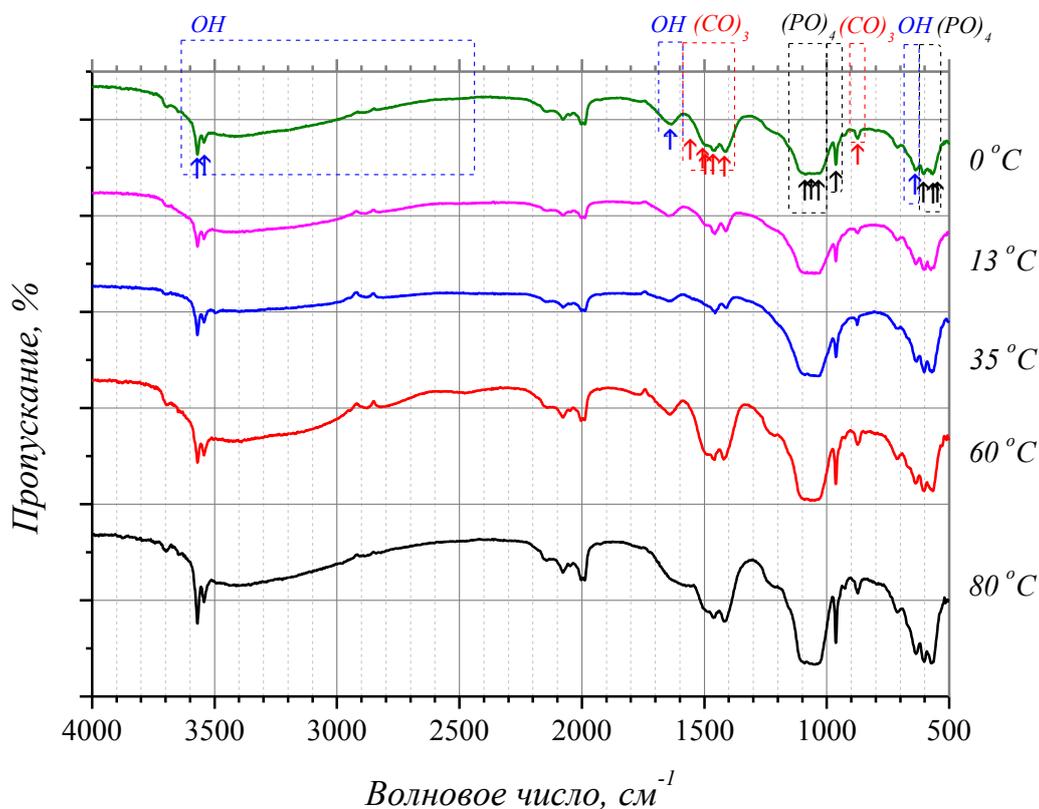


Рис. 3.1.2. ИК-спектры порошков, осажденных при различных температурах.

Согласно данным РФА, кристаллической фазой продуктов синтеза, проведенного при различных температурах, является гидроксиапатит $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ (№09-0432) (рис.3.1.3, а). Дифракционные линии от порошков, синтезированных при высоких температурах (60 и 80°C), более интенсивные и четкие по сравнению с рефлексами порошков, полученных при низких температурах (0, 13, 35°C). Рис. 3.1.3, б иллюстрирует это различие: показаны наиболее интенсивные пики ГА с рефлексами отражений (211), (112) и (300) при 2θ в интервале 31,5 и 33,2°. Это обусловлено более высокой степенью закристаллизованности и большим размером кристаллов, что подтверждают расчеты ОКР. Средний размер ОКР растет с увеличением температуры синтеза: от 14 нм при 0°C до 41 нм при 80°C (рис. 3.1.3, в).

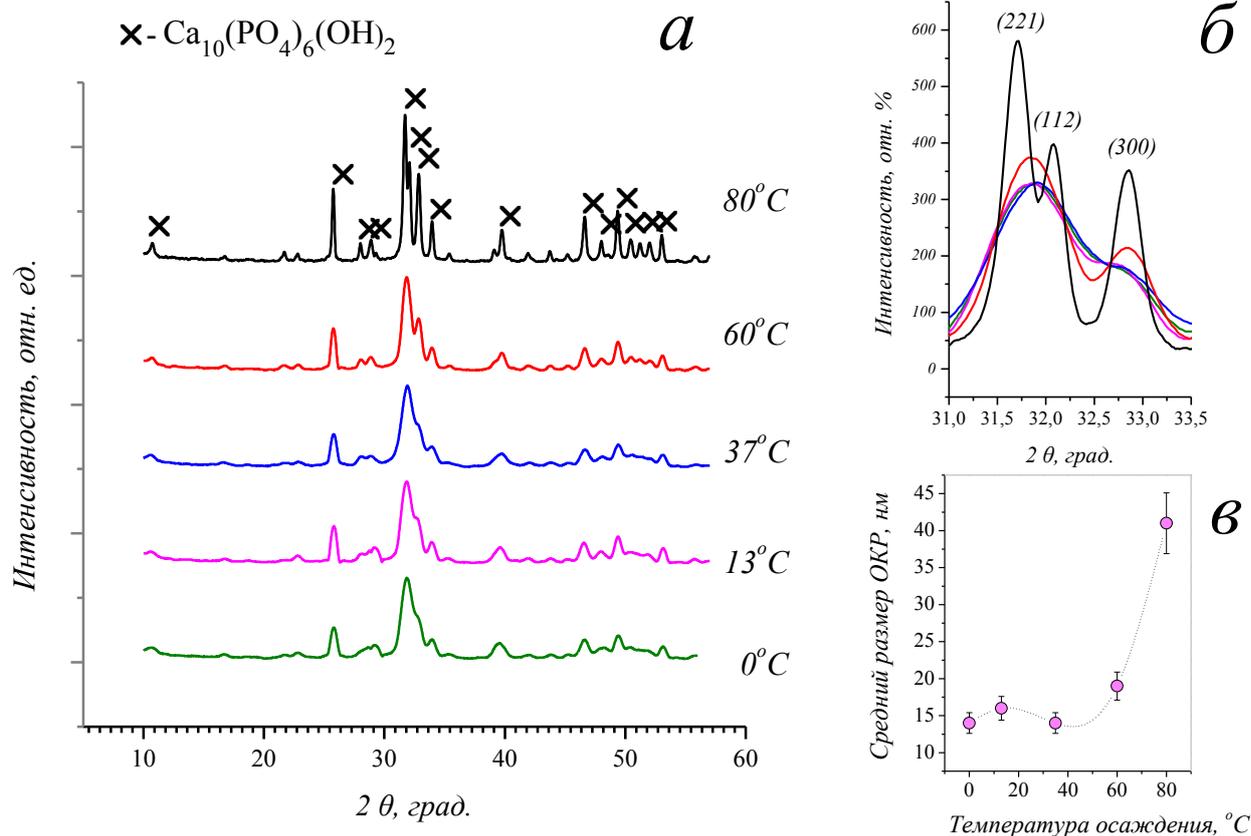


Рис. 3.2.3. Рентгенограммы порошков, осажденных при различных температурах: а – общий вид, б – вид основных пиков ГА, в – зависимость среднего размера ОКР от температуры осаждения.

Результаты измерений удельной поверхности, оценки среднего размера ОКР, параметров элементарной ячейки a и c кристаллов порошков приведены в табл. 3.1. Рассчитанный по площади удельной поверхности средний размер частиц растет от 20 до 40 нм с увеличением температуры синтеза от 0 до 80 $^\circ\text{C}$. Данные по размеру частиц, рассчитанных по удельной поверхности и рентгенофазовому анализу (размер ОКР), в целом хорошо согласуются между собой, что указывает на низкую степень агломерированности порошков. Однако, для определения среднего размера кристаллов, особенно в области малых размеров, мы считаем более точным параметр ОКР, поскольку удельная поверхность порошков по методу низкотемпературной адсорбции включает только внешнюю поверхность частиц и не включает внутренние поры (низкоплотные рыхлости).

Таблица 3.1.

Результаты измерения удельной поверхности ГА и данных РФА

Температура синтеза, °С	0	13	35	60	80	ГА (09-0432)
Удельная поверхность, $\pm 0.5, \text{ м}^2/\text{г}$	100	90	140	70	55	
Средний размер частиц по удельной поверхности, $\pm 2, \text{ нм}$	20	22	14	19	40	
Средний размер ОКР, $\pm 10\%, \text{ нм}$	14	16	14	19	41	
Параметр a, $\pm 0.002, \text{ \AA}$						
(hkl)						
(100)	9,492	9,466	9,545	9,440	9,440	9,434
(200)	9,443	--	9,396	9,447	9,440	9,399
(210)	9,421	--	9,468	9,439	9,433	9,410
(300)	9,434	9,44	9,423	9,429	9,436	9,422
(310)	--	9,475	9,458	9,444	9,431	9,417
(410)	9,330	9,337	9,337	9,428	9,431	9,419
среднее	9,424	9,429	9,438	9,439	9,436	9,418
Параметр c, $\pm 0.002, \text{ \AA}$						
(hkl)						
(002)	6,893	6,893	6,896	6,902	6,906	6,880
(004)	6,891	6,888	6,895	6,896	6,902	6,888
среднее	6,892	6,891	6,896	6,899	6,904	6,884

Здесь можно также отметить, что в литературе часто размеры ОКР приравнивают к размерам так называемых «кристаллитов», точнее блоков когерентного рассеяния материала. Блоки когерентного рассеяния являются участками с правильным периодическим расположением атомов или с небольшим отклонением от этого строения, которое не нарушает когерентного рассеяния рентгеновских лучей [149]. Другими словами, ОКР является характеристикой наноструктуры и определяет размер кристаллических блоков, составляющих кристаллы материала. Для порошков размеры ОКР определяют размеры частиц, часто лежащие в нанометровом диапазоне. Для поликристаллических материалов, таких, например, как керамика, или другой крупнокристаллической «матрицы», размер ОКР определя-

ет размеры субкристаллов, составляющих крупные кристаллы материала. Структуру объединенных мелких субкристаллов в крупные наблюдали в прозрачной керамике на основе Y_2O_3 [150]. Наличие субкристаллов в подобных материалах объясняется процессами роста, диффузионной переориентировки, исчезновением границ и объединением в более крупные кристаллы при термической активации.

Возвращаясь к нагреванию в процессе осаждения ГА отметим, что В интервале температур 0-35 °С размеры частиц порошков ГА меняются незначительно (14-16 нм), однако при температурах выше 60 и до 80 °С происходит активный рост частиц (до 40 нм). Это согласуется с мнением о том, что температуры 60-70 °С является переходной от кристаллизации монокристаллического до поликристаллического ГА [90, 91]. Т.е. при повышении температуры осаждения до 80 °С (в нашем случае) рост кристаллов ГА превалирует над процессом их образования. Кроме этого, происходит рост кристаллов преимущественно вдоль оси *c* посредством захвата из раствора ионов Ca^{2+} и $CaOH^+$ отрицательно заряженной поверхностью кристаллов ГА [51].

Расчет параметров *a* и *c* элементарной ячейки полученных ГА и ГА №09-0342 вели в соответствии с описанной в п. 2.3 методикой с учетом индексов (*hkl*). Полученные значения параметров *a* и *c* элементарной ячейки указаны в табл. 3.1 и на рис. 3.1.4, а, б и в. Параметр *a* элементарной ячейки с различными (*hkl*) сильно колеблется для всех материалов, и его изменения сложно интерпретировать однозначно. Рис. 3.1.4, а иллюстрирует значительные колебания значений параметра *a* для температур 0, 13, 35 °С; при 60 и 80 °С различия в значениях параметра *a* находятся в пределах ошибки. Значения параметра *c* для температур 0 и 13 °С близки, а с ростом температуры от 13 до 80 °С параметр *c* монотонно увеличивается.

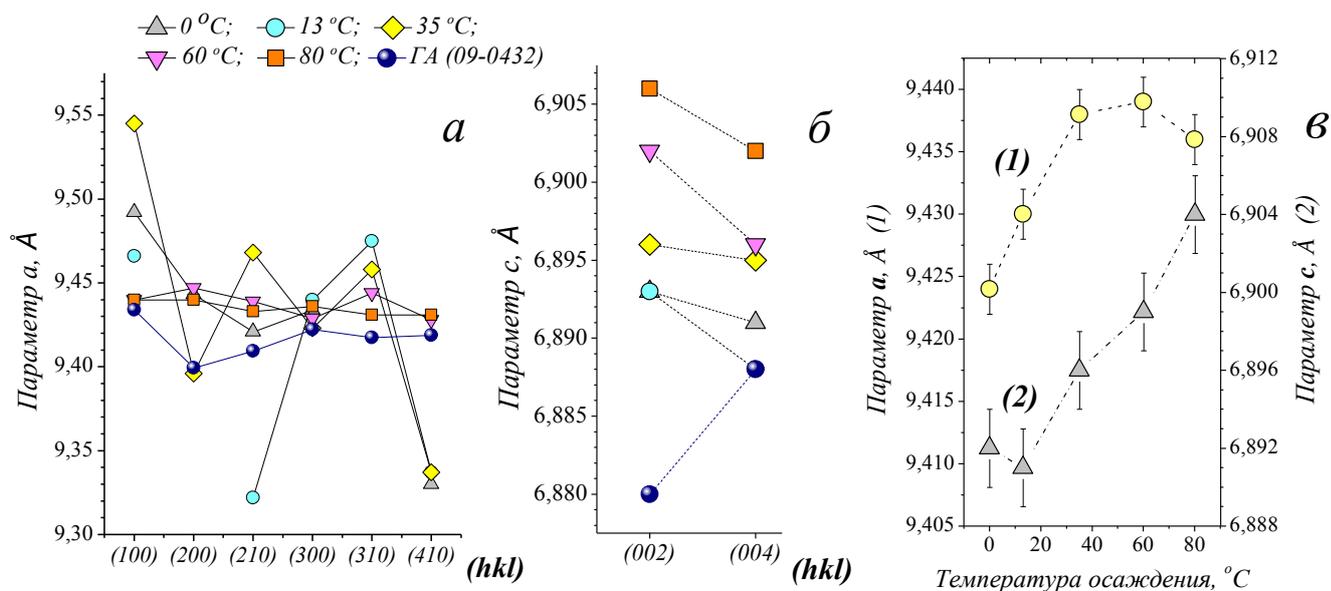


Рис. 3.1.4. Зависимость параметров элементарной ячейки гидроксипатитов от температуры осаждения: а – параметр a с учетом индексов (hkl) , б – параметр c с учетом индексов (hkl) , в – средние значения параметров a и c .

Большое различие в значениях параметра a с различными (hkl) относительно среднего объясняется низкой степенью закристаллизованности материала, в свою очередь – низкой разрешенностью профилей линий на дифрактограммах, и, следовательно, большой неточностью в расчетах. Наиболее подходящими для расчета являются не перекрывающиеся, четкие и достаточно интенсивные пики с индексами (002) , (222) , (213) , (004) . На рис. 3.1.5 отмечены эти пики, а также в большем масштабе представлены пики (200) и (310) в качестве примера удобных для расчета параметра a , однако ошибочных для полноценного определения, т.к. перекрываются. Пик с индексами (002) на рис. 3.1.5 показан как наиболее интенсивный, отдельностоящий, и подходящий для расчета параметра c . Ввиду специфики структуры гидроксипатита и вида его дифрактограммы для плохо закристаллизованных материалов с большой долей аморфной составляющей для расчета параметра a мы остановились на рассмотрении среднего арифметического по всем (hkl) , где $l=0$.

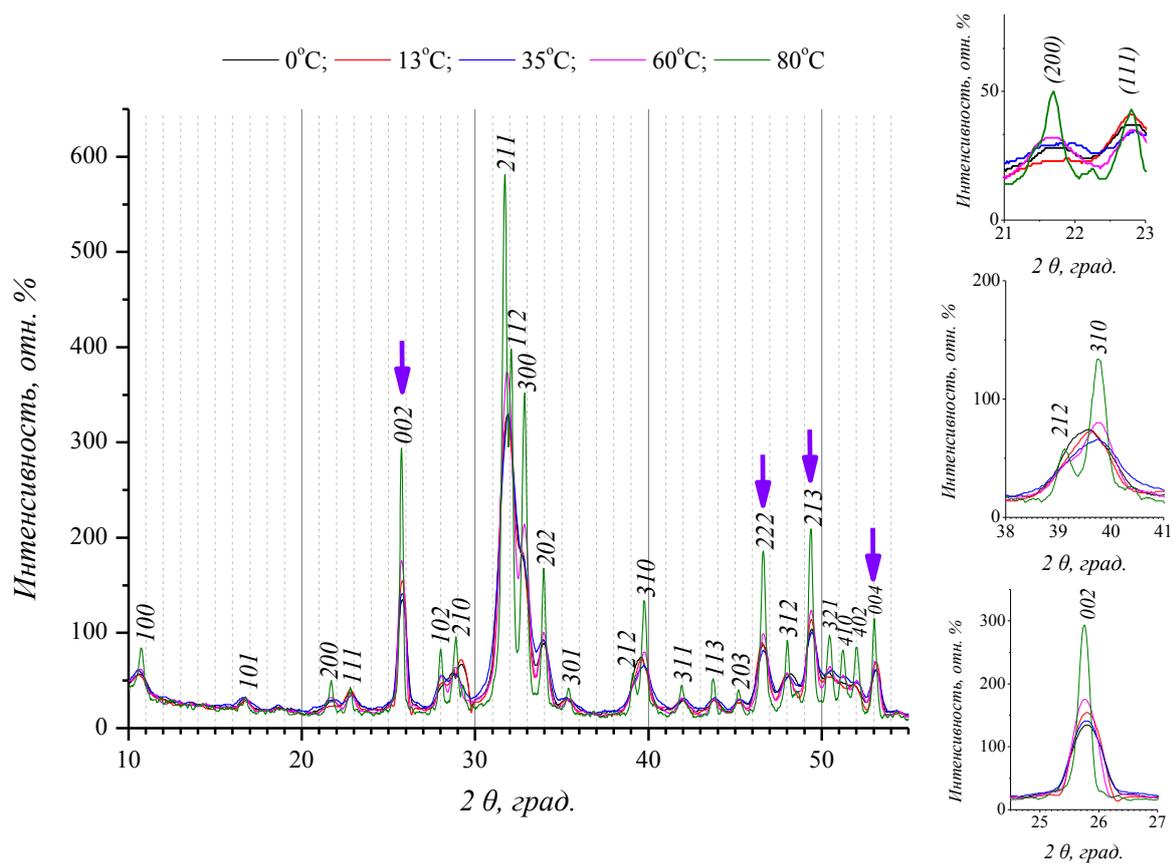


Рис. 3.1.5. Дифрактограммы осажденных при различных температурах ГА с детализацией некоторых пиков (стрелками отмечены перекрытые пики).

При рассмотрении средних значений параметров a , можно отметить, что для ГА, полученного при 0 и 13 °С, параметры ($a=9,424$ Å и $c=6,892$) и ($a=9,429$ Å и $c=6,891$), соответственно, близки к параметрам $a = 9,418$ Å и $c = 6,884$ Å для стехиометрического ГА $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$ (№09-0432). Параметры материалов, синтезированных при 35, 60, 80 °С: ($a=9,438$ Å и $c=6,896$ Å), ($a=9,438$ Å и $c=6,899$), ($a=9,436$ Å и $c=6,904$), соответственно, близки к параметрам $a = 9,441$ Å и $c = 6,881$ Å для кальций-дефицитного ГА $\text{Ca}_9\text{HPO}_4(\text{PO}_4)_5\text{OH}$ (№46-0905).

Колебания около положения стехиометрического состава гидроксиапатита, возможно, связаны с входением в структуру карбонат-ионов, захваченных при синтезе из воздуха. При этом, вероятно, с ростом температуры синтеза количество карбонат-ионов в структуре ГА увеличивается. Известно, что благодаря различию в размерах между анионами PO_4^{3-} , OH^- и CO_3^{2-} происходит изменение параметров кристаллической решетки ГА. Замещение OH -групп (А-тип) приводит к расшире-

нию элементарной ячейки вдоль оси a и небольшому сжатию вдоль оси c . Замещение PO_4 -групп (Б-тип) сопровождается уменьшением параметра a и увеличением c [64, 65]. Обращаясь к ИК-спектрам и данным из табл. 3.1, можно предположить, что при всех температурах имеет место карбонат-замещение смешанного типа, однако при 0 и 13 °С изменение параметров связано с преимуществом вхождения CO_3 -групп в позиции ОН-анионов, при температурах от 35 до 80°С параметры изменяются благодаря приоритетному замещению в позиции PO_4 -групп. Однако, эти соображения остаются пока на стадии предположения, т.к. требуется еще дополнительные исследования для детального и точного расчета.

Таким образом, осаждением из водных растворов нитрата кальция и гидрофосфата аммония синтезирован нанокристаллический порошок нестехиометрического гидроксиапатита, содержащего карбонатные ионы. При увеличении температуры реакционной среды от 0 до 80 °С характеристики порошков меняются, соответственно: прослеживается тенденция перехода от стехиометрического к кальций-дефицитному ГА, снижается удельная поверхность от 98 до 54 м²/г, растет размер ОКР от 14 до 40 нм, увеличиваются параметры кристаллической решетки a – от 9,424 до 9,436 Å и c – от 6,892 до 6,904 Å, меняется морфология от изометрической до игольчатой.

3.1.2 Время старения осадка

Влияние времени старения осадка гидроксиапатита в маточном растворе изучали после осаждения растворов $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ и $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ концентрациями 1 М и 0,6 М, соответственно, при комнатной температуре. Продукт реакции подвергли старению в маточном растворе в течение 0, 1, 3, 6, 24, 96 и 240 ч. при комнатной температуре. Затем действовали по описанной в п. 2.1 технологии.

По данным РФА (рис. 3.1.6) в течение первых шести часов старения продукт содержит 60 масс.% аморфной фазы, и 40 масс.% кристаллической фазы. Кристаллическая составляющая представлена витлокитом, т.е. β -ТКФ, (60 масс.%) и гидроксиапатитом (40 масс.%). С увеличением времени старения происходит снижение доли β -ТКФ: при 0 и 1 ч. – около 60 масс.%, при 3 ч. и 6 ч. –

около 25-30 масс.%, после 24 ч. – 0 масс.%. При старении в течение 24 ч. материал плохо закристаллизован со значительной долей (50 масс.%) аморфной фазы, кристаллическая составляющая – однофазный гидроксипатит. При 96 ч. старения количество аморфной составляющей продукта меняется незначительно. Из литературы известно, что предшественником образования ГА является АФК [52], и в общем случае АФК может также рассматриваться как ТКФ [79]. При этом в нашем случае идентифицировать фазу АФК на ранних сроках старения осадка нам не удалось, и в этой связи можно говорить о том, что образование ГА происходит через β -ТКФ или в его присутствии.

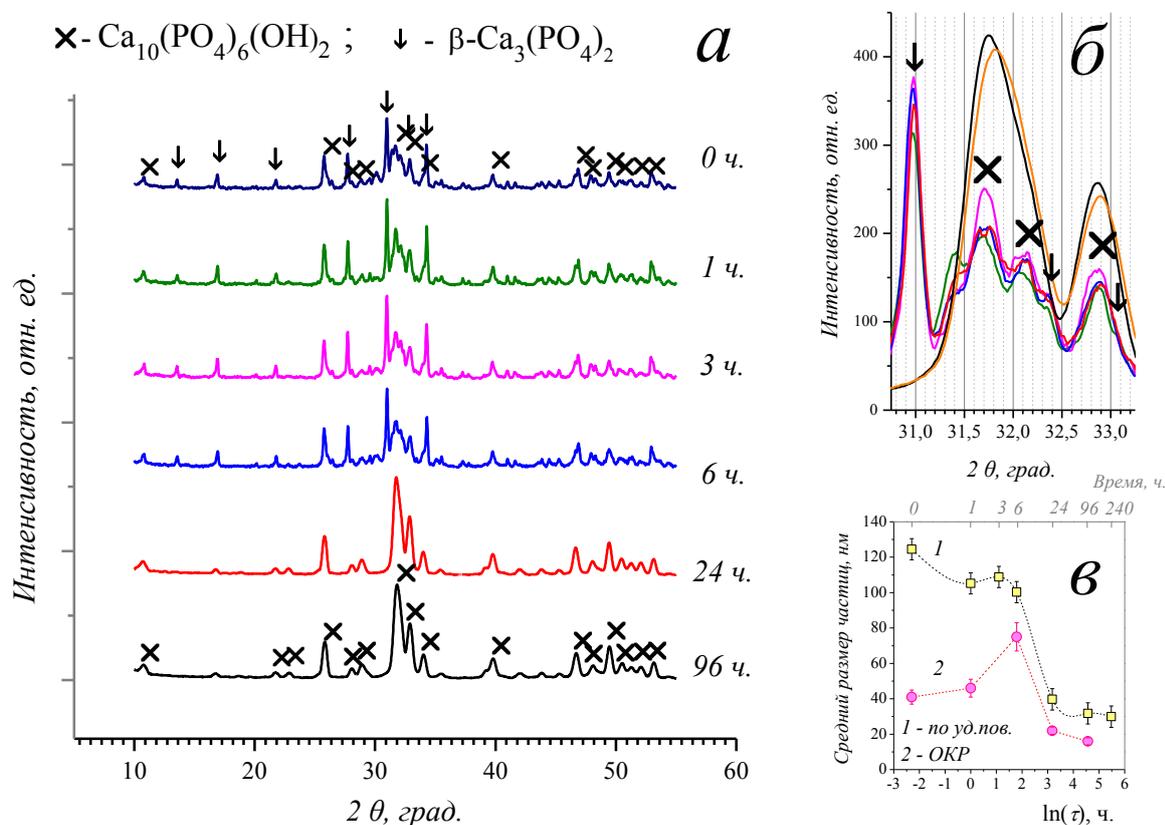


Рис. 3.1.6. Рентгенограммы осажденных ГА, состаренных разное время при комнатной температуре: а – общий вид, б – вид основного пика ГА и ТКФ, в – зависимость среднего размера частиц от времени старения осадка.

Согласно результатам измерений удельной поверхности порошков (рис.3.1.6, в), средний размер частиц в общем снижается с увеличением времени старения, но не монотонно: размер частиц при 0 ч. составляет 125 нм, при 1 ч. –

105 нм, далее изменение незначительное – при 3 ч. – 108 нм, при 6 ч. – 101 нм. При дальнейшем старении средний размер частиц снижается до 40 нм при 24 ч., 32 и 30 нм – при 96 ч. и при 240 ч., соответственно. В табл. 3.2. представлены данные по площади удельной поверхности порошков, расчетный средний диаметр частиц и результаты расчетов из данных рентгенофазового анализа: средний размер ОКР, параметры кристаллической решетки с учетом направлений (*hkl*).

Таблица 3.2.

Результаты измерения удельной поверхности ГА и данных РФА

Температура синтеза, °С	0	1	3	6	24	96	ГА (09-0432)
<i>Удельная поверхность, ±0.5, м²/г</i>	15	18	18	19	48	60	
<i>Средний размер частиц по удельной поверхности, ±2, нм</i>	125	105	109	100	40	32	
<i>Средний размер ОКР по Шерреру, ±10%, нм</i>	41	46	-	75	22	16	
<i>Параметр a, ±0.002, Å</i>	9,454	-	9,433	9,421	9,442	9,439	9,418
<i>Параметр c, ±0.002, Å</i>	-	-	-	-	6,900	6,896	6,884

По расчетам среднего размера ОКР частиц в течение первых шести часов происходит рост, а затем его уменьшение (рис. 3.1.6, в). В результате синтеза в течение первого часа старения материала размер ОКР частиц растет незначительно от 41 до 46 нм, продолжая увеличиваться к 6 ч. до 75 нм. При дальнейшем старении осадка происходит значительное уменьшение расчетного ОКР: на 24 ч. – 22 нм и на 96 ч. – 16 нм. Расчеты параметров кристаллической решетки апатитовой фазы осложнились присутствием витлокита, причем перекрытие дифрактограмм обеих фаз происходит на основных расчетных пиках. В этой связи оценку ОКР для ГА производили по неперекрывающимся достаточно интенсивным линиям с индексами (*hkl*): (210) и (300). Полученные зависимости параметров *a* и *c* гидроксиапатита от времени пребывания осадка в маточном растворе представлены на

рис. 3.1.7. В течение первых шести часов старения параметр a значительно снижается от 9,454 при 0 ч. до 9,421 Å при 6 ч., затем увеличивается до 9,442 Å при 24 ч. и остается примерно постоянным в пределах ошибки измерения $9,439 \pm 0,002$ Å при 96 ч. старения.

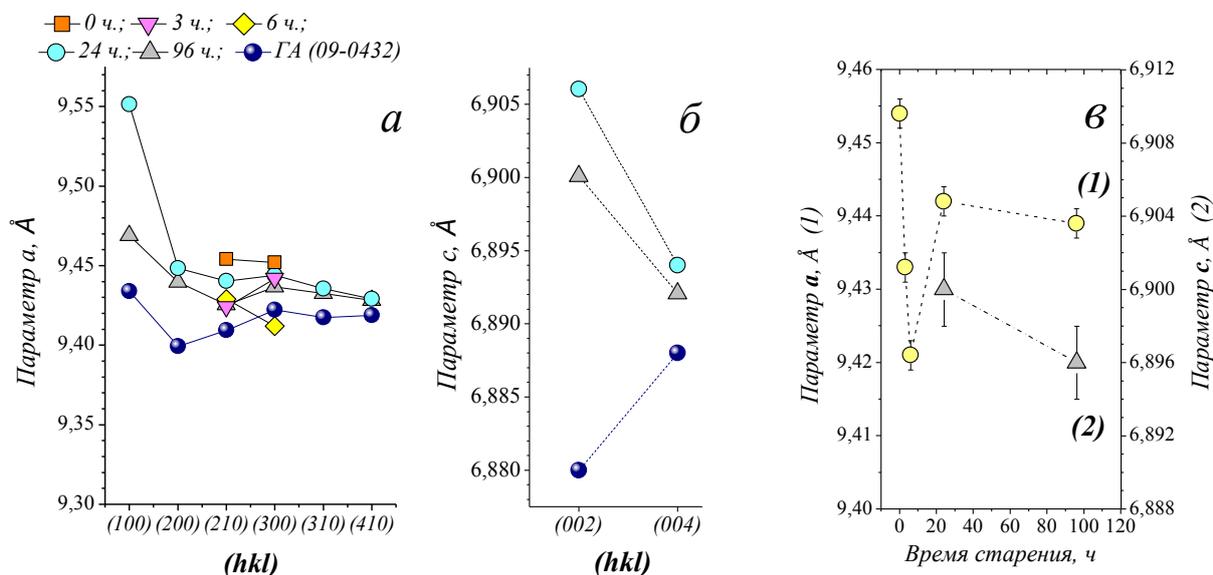


Рис. 3.1.7. Зависимость параметров элементарной ячейки ГА от времени осаждения в маточном растворе: а – параметра a с учетом индексов (hkl) , б – параметра c с учетом индексов (hkl) , в – средние значения a и c .

Из вышесприведенного можно сделать следующие выводы. Формирование апатитовой фазы при осаждении происходит через образование β -ТКФ или в его присутствии. В течение первых шести часов старения в маточном растворе происходит химическое старение осадка: остаточная химическая реакция между осадком и маточным раствором. Кроме этого, происходит созревание осадка: увеличение размеров кристаллов, уменьшение параметров кристаллической решетки. При этом порошок характеризуется относительно низкой удельной поверхностью за счет высокой агломерированности и гидрофильности. К 24 ч. и далее к 96 ч. старения осадок представляет собой апатитовую фазу с большой долей аморфной составляющей (до 50-60 масс.%), происходит кристаллизация осадка: средний размер частиц и размер ОКР уменьшается, параметры кристаллической решетки остаются постоянными.

В связи с этим после синтеза из водных растворов нитрата кальция и гидрофосфата аммония необходимо производить старение осадка в маточном растворе по крайней мере 24 ч. для получения нанокристаллического однофазного гидроксипатита. Несостаренный материал обладает высоким содержанием дефектов кристаллической решетки, при этом структура еще не оформлена и обладает не объемным состоянием, а поверхностным. Однако в следующих технологических этапах, в том числе высокотемпературных, повышается вероятность разложения такого материала, т.к. его состояние существенно неравновесно.

3.1.3 Температурная обработка порошков

В данном подразделе использовали порошок ГА, полученный по методу осаждения из растворов $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ и $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ концентрациями 1М и 0,6М, соответственно, при комнатной температуре ($17 \pm 2^\circ \text{C}$). Продукт реакции подвергали старению в течение 24 ч. при комнатной температуре. Затем его отделяли от маточного раствора, промывали, замораживали при -45°C , сушили с помощью лиофильной сушилки и просеивали через сито с размером ячейки 96 мкм. Термообработку проводили при 400, 700, 900 и 1000°C со скоростью нагревания $10^\circ/\text{мин}$. и выдержкой 1 час. Данные удельной поверхности порошков, среднего размера частиц, ОКР, параметров и деформации кристаллической решетки материалов представлены в табл. 3.3.

Таблица 3.3.

Характеристики порошков ГА, прокаленных при различных температурах

Температура прокаливания, $^\circ\text{C}$	400	700	900	1000
<i>Удельная поверхность, $\pm 0.5, \text{ м}^2/\text{г}$</i>	46	32	7	5
<i>Средний размер частиц по удельной поверхности, $\pm 4\%, \text{ нм}$</i>	40	60	300	350
<i>Средний размер ОКР, $\pm 10\%, \text{ нм}$</i>	17	21	59	73
<i>Параметр a, $\text{ \AA}, \pm 0,002$</i>	9,434	9,436	9,436	9,441
<i>Параметр c, $\text{ \AA}, \pm 0,002$</i>	6,899	6,889	6,889	6,890
<i>Деформация решетки $\varepsilon, \pm 20\%, \%$</i>	0,34	0,26	0,08	0,06

РФА прокаленных при различных температурах порошков выявил кристаллизацию единственной фазы - гидроксиапатита (рис. 3.1.8, а). Интенсивность пиков основных отражений возрастает с повышением температуры обработки, что свидетельствует о росте степени закристаллизованности порошков и укрупнении частиц (рис. 3.1.8, б). Средний размер ОКР растет от 17 нм при 400°C до 73 нм при 1000°C (рис. 3.1.8, в). Параметр a кристаллической ячейки после термообработки порошка при 400°C близок к его значению для стехиометрического ГА ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, $a = 9,432 \text{ \AA}$ и $c = 6,884 \text{ \AA}$ [52]) и увеличивается с повышением температуры обработки до 700°C. Тенденция изменения параметра решетки соответствует переходу от стехиометрического состава апатита к кальций-дефицитному ($\text{Ca}_9\text{HPO}_4(\text{PO}_4)_5\text{OH}$, №46-0905 JCPDF, $a = 9,441 \text{ \AA}$ и $c = 6,881 \text{ \AA}$) (рис. 3.1.9, а).

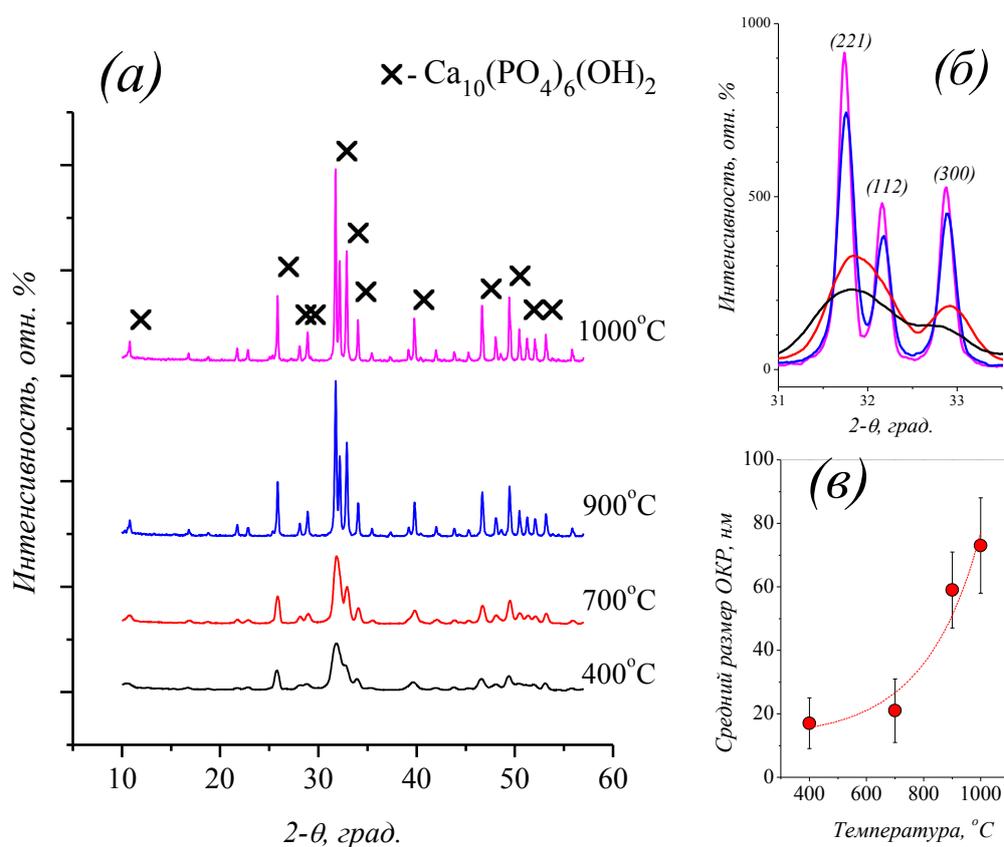


Рис. 3.1.8. Рентгенограммы порошков, прокаленных при различных температурах: а – общий вид, б – вид основного пика ГА, в – зависимость среднего размера ОКР от температуры.

Деформация кристаллической решетки (ε) кристаллов порошков (табл. 3.3) снижается от 0,34 до 0,06 %. Значения определяли как среднее, полученное методами аппроксимации данных по Гауссу и по Лоренцу (рис.3.1.9, б). Линейное снижение ε с повышением температуры обработки свидетельствует о снятии в процессе структурообразования значительного количества напряжений, связанных с неоднородной деформацией кристаллов, и как следствие, с неоднородным изменением межплоскостных расстояний.

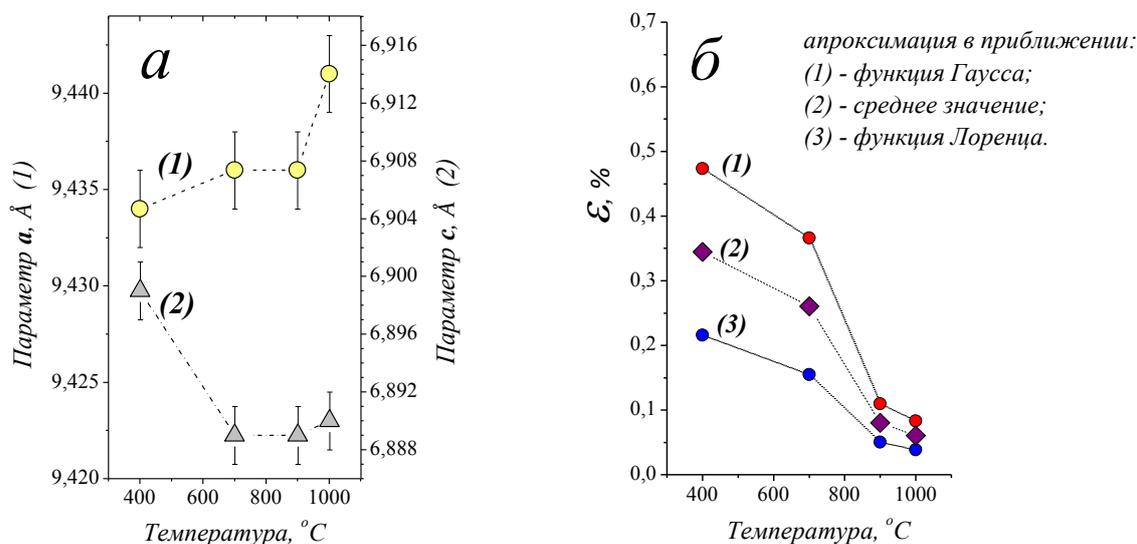


Рис.3.1.9. Зависимость некоторых параметров от температуры предварительной обработки порошков ГА: (а) – параметров, (б) – микродеформаций кристаллической решетки.

По данным просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) (рис. 3.1.10), с увеличением температуры обработки происходит изменение формы частиц и их среднего размера. Порошок, термообработанный при 400°С (рис.3.1.10, а), имеет игольчатую форму частиц длиной около 30 нм и 5-10 нм в поперечном сечении. Частицы порошка, прокаленного при 700°С (рис. 3.1.10, б), также игольчатой формы, имеют длину 50-100 нм и ширину 10-20 нм. После термообработки порошка при 900°С (рис.3.1.10, в) частицы приобретают форму пирамиды гексагонального сечения с диагональю 70-100 нм, высота которой примерно равна раз-

меру диагонали. Обработка при температуре 1000°C (рис.3.1.10, г) приводит к укрупнению кристаллов до 150-200 нм.

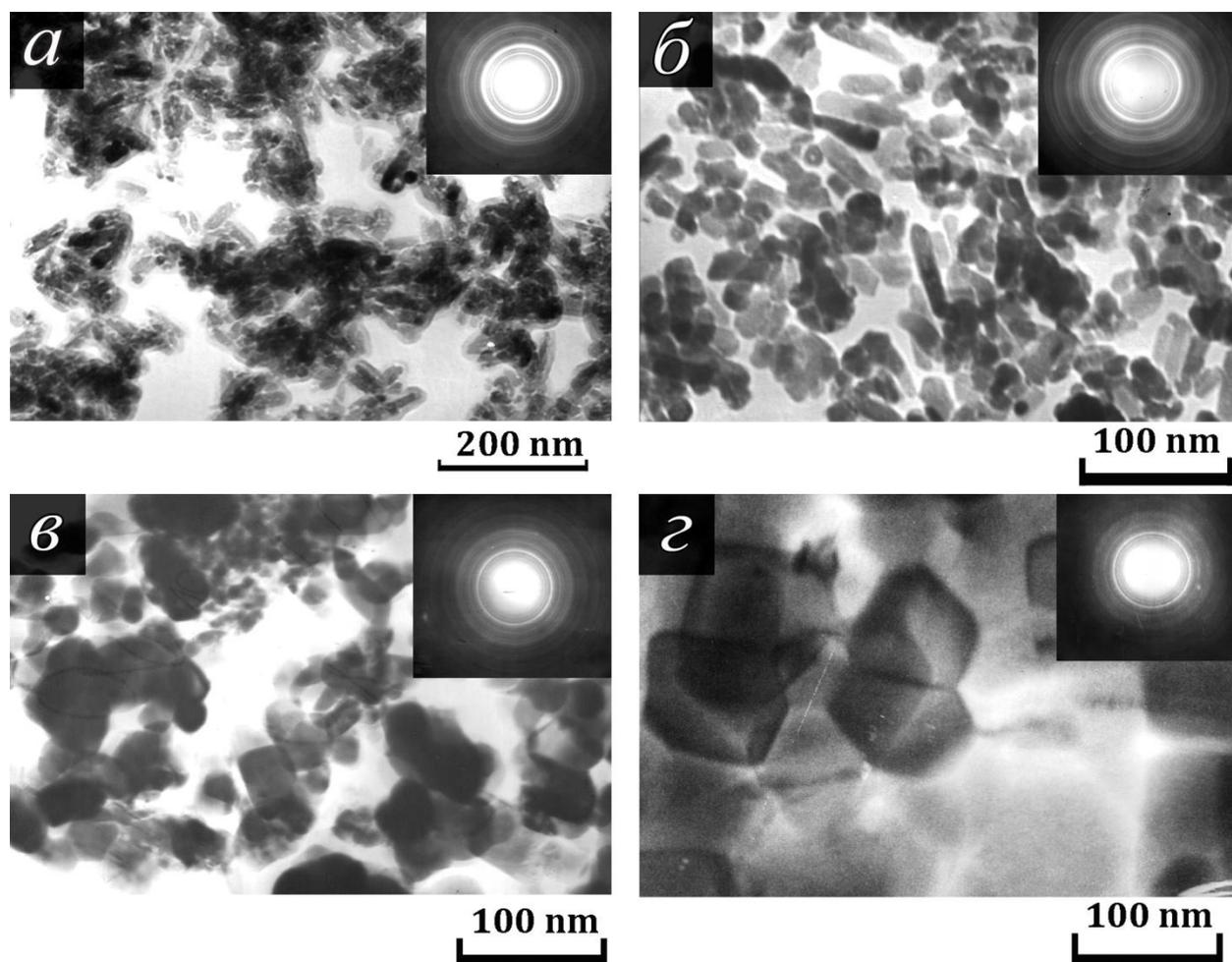


Рис. 3.1.10. ПЭМ-микрофотографии порошков гидроксипатита, прокаленных при температурах: а - 400°C, б - 700°C, в - 900°C, г - 1000°C.

На рис.3.1.11 приведены микрофотографии изображений порошков, полученные методом сканирующей электронной микроскопии. Порошки, прокаленные при 400 и 700°C представляют собой агломераты, состоящие из частиц игольчатой формы, причем длина их в примерно 10 раз больше, чем ширина ($l \approx 100$ нм, $b \approx 10$ для 400°C и $l \approx 80$ нм, $b \approx 15$ для 700°C, соответственно). Порошки, прокаленные при 900°C и 1000°C, представлены агломератами из частиц гексагонального сечения с равными высотой и шириной. Средний размер частиц, прокаленных при 900°C, составляет 50-100 нм, а при 1000°C – 150-200 нм. С увеличением темпера-

туры прокаливания площадь контакта между частицами увеличивается и при 1000°C угол встречи границ достигает 120°.

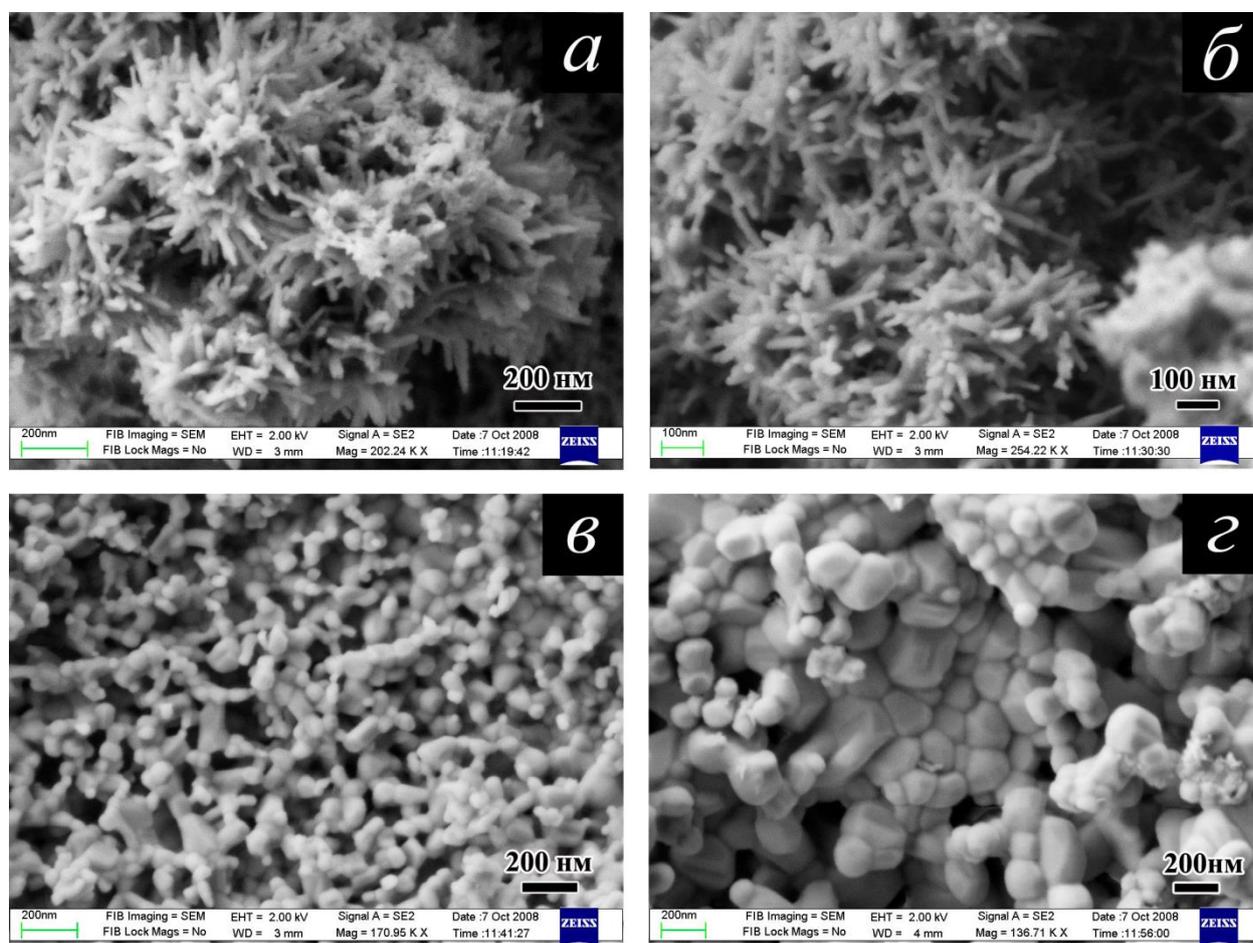


Рис. 3.1.11. СЭМ-микрофотографии порошков гидроксиапатита, обработанных при температурах: а - 400°C, б - 700°C, в - 900°C, г - 1000°C.

На рис. 3.1.12 представлена зависимость среднего размера частиц от температуры обработки, полученные при анализе результатов методов ПЭМ, СЭМ, РФА и измерения площади удельной поверхности. Наибольшие величины при оценке среднего размера частиц дал метод измерения площади удельной поверхности, что объясняется возможностью метода измерять площадь поверхности только агрегатов или отдельных укрупненных частиц. Результаты СЭМ и ПЭМ исследований совпадают и дают возможность оценить размеры действительной частицы порошка. Данные РФА, полученные для среднего размера ОКР, дают значения для кристаллитов, слагающих частицы.

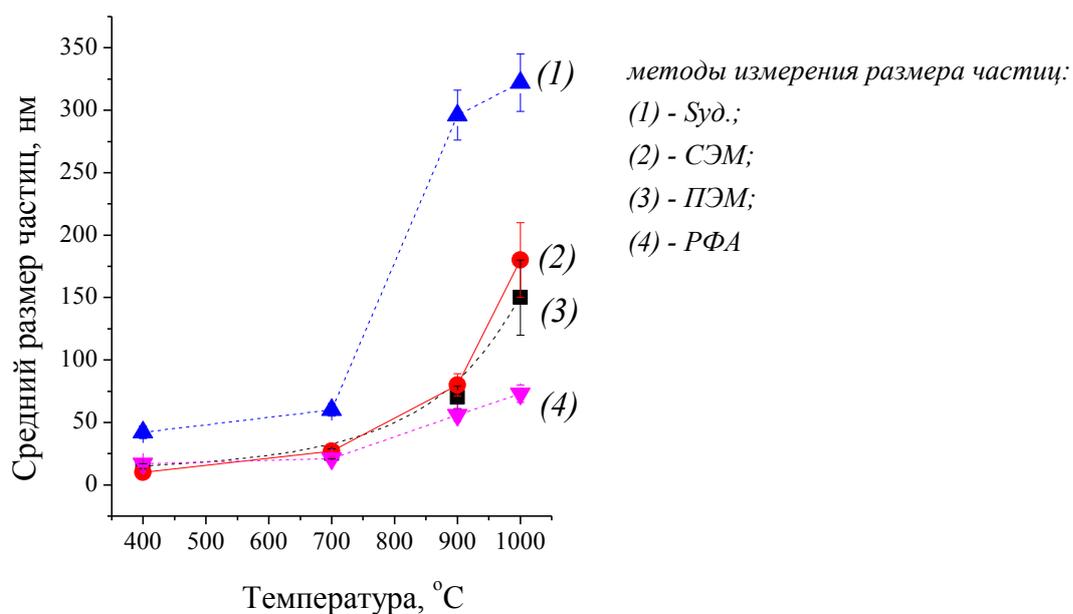


Рис. 3.1.12. Оценка среднего размера частиц порошков различными методами.

На рис. 3.1.13 показаны изменения массы и тепловые эффекты при непрерывном нагреве порошков до 1250 °C. Суммарные потери массы порошков, прокаленных при более высоких температурах, меньше и составляют 6 % и 16 %, соответственно, для порошков, обработанных при 1000 и 400 °C. Термические эффекты при температурах 200-300 °C связаны с потерей адсорбированной воды, они максимальны для порошка, подвергнутого термообработке при наименьшей температуре. Дальнейшее поглощение энергии при нагреве связано, по-видимому, с процессами спекания. Общая закономерность изменения теплового эффекта от низкотемпературного до высокотемпературного порошков сохраняется до температуры около 780°C. Тепловой эффект при температуре выше 820°C схож для порошков, прокаленных при 400 и 900°C, с близкими размером и формой частиц порошков.

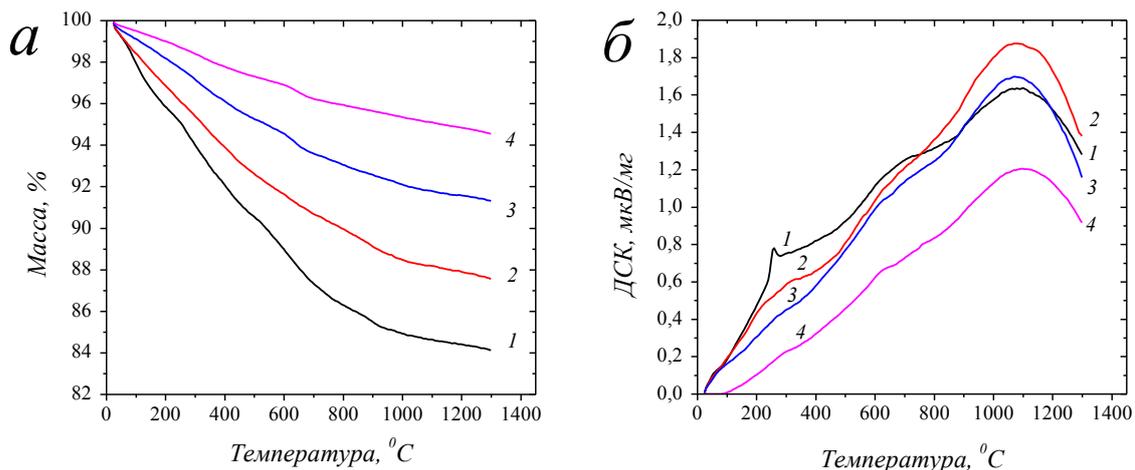


Рис. 3.1.13. Кривые ТГ (а), ДСК (б) порошков ГА, прокаленных при температурах: 1 – 400° С, 2 – 700° С, 3 – 900° С, 4 – 1000° С.

Кинетика роста кристаллов с температурой

При рассмотрении процессов роста кристаллов с температурой необходимо учитывать, что размеры описываются кинетическими уравнениями функции от времени:

$$D = K\tau^n, \quad (48)$$

где D – размер кристаллов материала, K - константа, определяемая температурой и свойствами материала; τ - время; n - экспонента, зависящая от механизма роста.

При этом

$$K = K_0 \exp(-Q/RT), \quad (22)$$

где K - константа скорости роста частиц; T - температура; Q - энергия активации процесса; K_0 - предэкспоненциальный множитель, включающий энтропию активации и поверхностное натяжение; R - газовая постоянная

В свою очередь, при непрерывном нагреве с постоянной скоростью и неизменности условий, можно считать $T=f(\tau)$. Поэтому возможно произвести оценку параметров уравнения кинетики роста частиц порошков в зависимости от температуры.

Зависимость скорости роста кристаллов от температуры характеризуется величиной кажущейся энергией активации. В данном опыте попытались произве-

сти оценку кажущейся энергии активации Q процесса роста кристаллов с ростом температуры. Использовали данные по размеру кристаллов, полученные из площади удельной поверхности порошков с учетом того, что от точки к точке соблюдали постоянство условий. Соответствующий график в координатах $(\ln D) - (1/T)$ приведен на рис. 3.1.14.

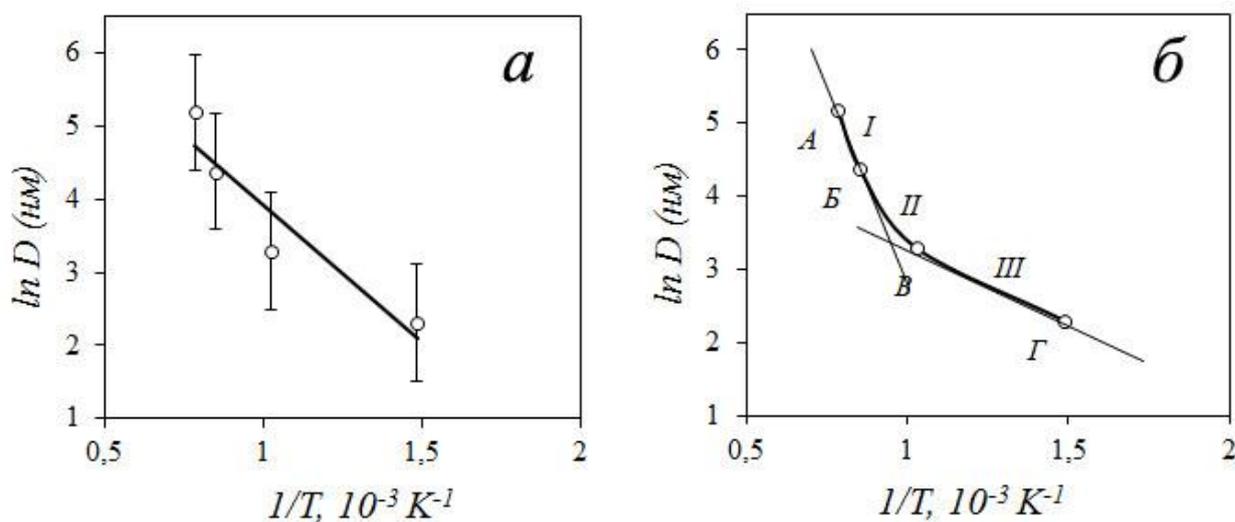


Рис. 3.1.14. Зависимость роста частиц порошка от температуры прокаливания: а – линейная аппроксимация, б – кусочно-линейная аппроксимация с переходным участком.

При аппроксимации графика линейной зависимостью (рис. 3.1.14, а) тангенс угла наклона прямой соответствует значению $Q = 40$ кДж/моль. Однако кажущаяся энергия активации может быть чувствительной к размеру и форме частиц, их структурному состоянию, которые изменяются в процессе термообработки. Поэтому зависимость $(\ln D) - (1/T)$ может быть нелинейной и в таком случае можно аппроксимировать такую нелинейную зависимость как кривую с тремя участками (рис. 3.1.14, б), рассчитав на каждом соответствующие значения Q . На первом, низкотемпературном участке, получили $Q_I = 25$ кДж/моль, на последнем участке роста относительно крупных наночастиц $Q_{III} = 166$ кДж/моль; зависимости для этих двух участков пересекаются в точке, соответствующей температуре 820°C .

При синтезе порошков сначала происходит химическая реакция образования нового вещества, затем возникновение зародышей новой фазы и рост частиц новообразований, сопровождающийся их агрегацией [152]. Такие порошки аморфны, не структурированы, обладают значительным количеством дефектов, способствующих их интенсивному росту. Значительные различия в величинах кажущейся энергии активации процесса роста и изменении морфологии частиц исследуемых порошков в зависимости от температуры их обработки можно объяснить различием преобладающих на каждом из участков механизмов процессов. На начальной стадии термообработки (при 400°C) таких порошков наблюдается сначала формирование частиц гидроксипатита из аморфной фазы и их рост вдоль оси *c* до 100 нм (700°C). Движущей силой процессов служит избыток свободной энергии, связанный с высокоразвитой поверхностью наноразмерных частиц порошка. Значение энергии активации на этом участке $Q = 25$ кДж/моль (рис. 3.1.14, б). В дальнейшем с ростом температуры прокаливания (900 и 1000°C) состояние кристаллов приближается к равновесному, происходит их укрупнение в результате рекристаллизации, свободная энергия снижается, а кажущаяся энергия активации процессов роста возрастает до $Q = 166$ кДж/моль. Для сравнения: кажущаяся энергия активации спекания керамики из микропорошков ГА составляет $Q = 196$ кДж/моль [2].

Однако при использовании данных настоящего эксперимента мы не учитывали влияние на рост кристаллов изотермической выдержки, во время которой также происходит их укрупнение.

Термообработка без изотермической выдержки

Для более детального исследования закономерностей роста частиц порошков при нагреве проводили следующий эксперимент. Исходный порошок термообработывали при непрерывном нагреве без выдержки со скоростью роста температуры 2,5 и 10 град./мин. до 1200°C. Для оценки изменения удельной поверхности с ростом температуры каждые 100°C пробу порошка извлекали из печи и немедленно охлаждали. Зависимость расчетного среднего размера частиц порошка

представлена на рис.3.1.15, а. Исходный порошок характеризуется удельной поверхностью $95 \text{ м}^2/\text{г}$, и средним размером частиц 20 нм . Средний размер частиц растет с температурой, причем с увеличением температуры рост идет активнее (3.1.15, а). Видны два участка точек, которые можно аппроксимировать линейно (рис. 3.1.15, б). Различие в ходе двух прямых обусловлено изменением механизмов, происходящих на каждом из отрезков. Первый участок можно определить как рост частиц в нанометровом диапазоне (от 20 до 50 нм), рассчитанная для него энергия активации $Q_I=845 \text{ Дж/моль}$, существенно ниже всех известных. По-видимому, порошки размером частиц до 50 нм ведут себя особо. Второй участок можно отнести к процессам роста микроразмерных порошков с $Q_{II}=104 \text{ кДж/моль}$ (от 70 нм до $4,5 \text{ мкм}$). Механизм процесса роста частиц изменяется в интервале температур $600\text{-}700^\circ\text{C}$, а переход собственно размерности частиц от нано- (до 100 нм) к микродиапазону (более 100 нм) прослеживается для температур $800\text{-}900^\circ\text{C}$.

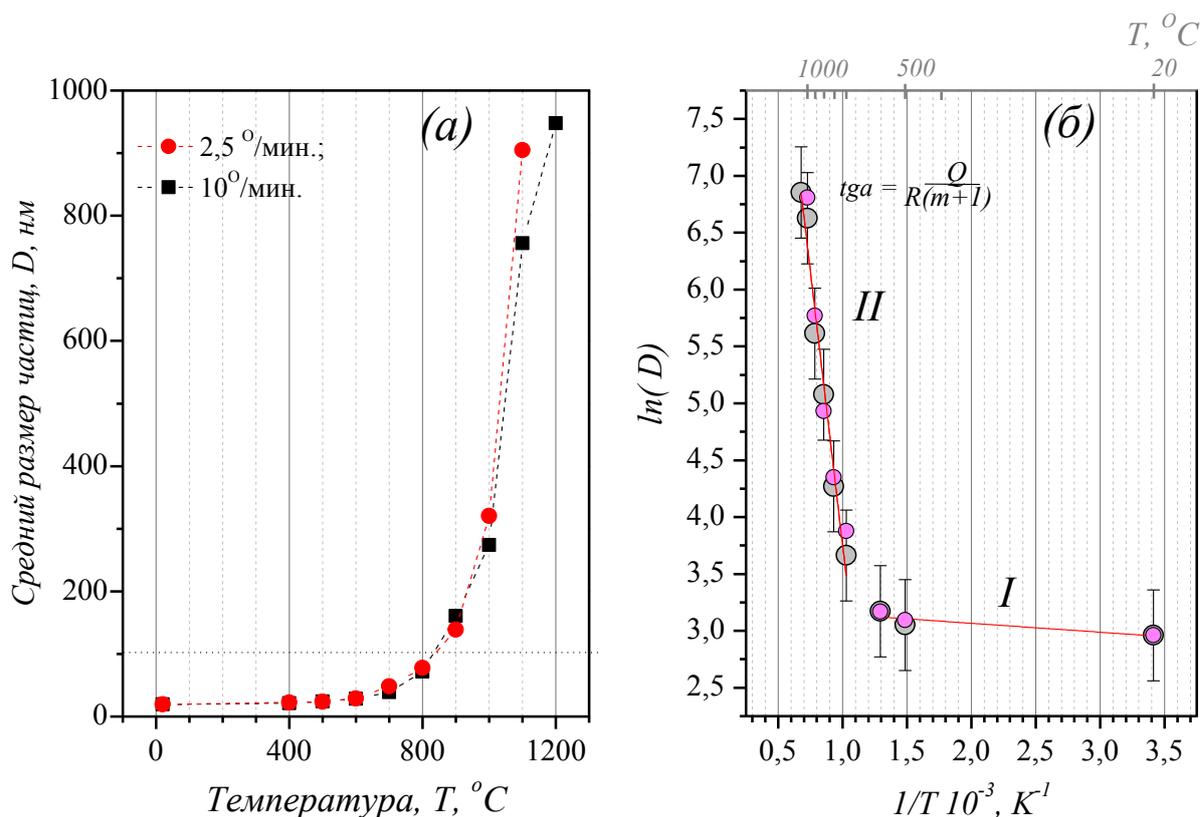


Рис. 3.1.15. Зависимость роста частиц порошка с температурой; а – в координатах D - T , б - в координатах $\ln D$ - $1/T$ с разделением на два участка: I – для наноразмеров (до 100 нм), II – для микроразмеров (более 100 нм).

На рис. 3.1.16 представлены микрофотографии порошков, прокаленных при наиболее высоких температурах: 1000, 1100, 1200°C. Порошки, прокаленные при 1000 и 1100 °С, состоят из рыхлых агломератов размером до 1-2 мкм, поверхность которых сложена относительно мелкими частицами. Частицы порошков, прокаленных при 1000°C изометричные, размером до 200 нм. При 1100°C частицы на поверхности агломератов имеют размеры от 200 до 400 нм формы близкой к сферической. При 1200°C отдельные частицы около 200 нм слагают более крупные спеченные образования до 0,6-1 мкм, образуя пористый каркас.

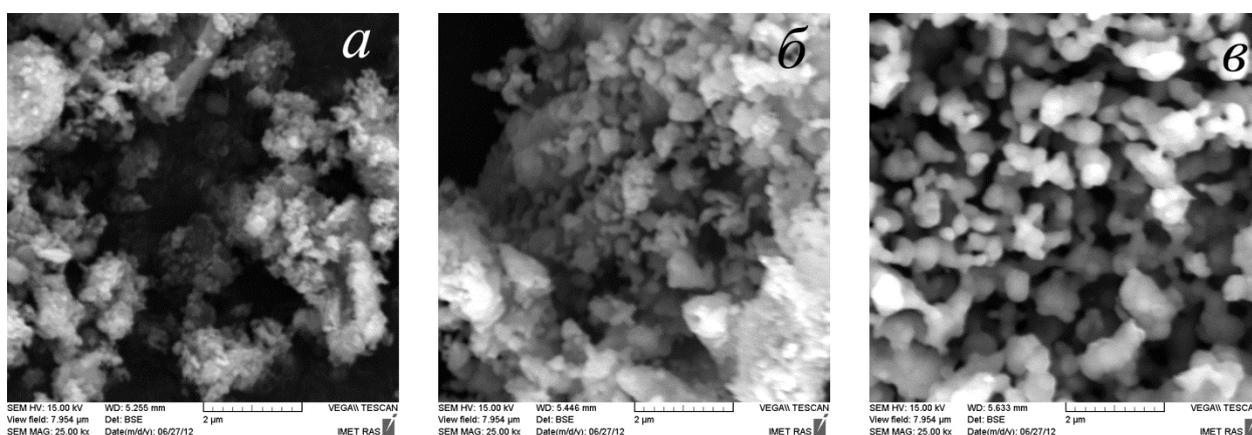


Рис. 3.1.16. СЭМ-изображения порошков, прокаленных со скоростью 10 °/мин. при температуре: а – 1000°C, б – 1100°C, в – 1200°C (метка – 2 мкм).

Таким образом, осаждением из водных растворов, последующей сублимационной сушкой и термообработкой с изотермической выдержкой были получены порошки гидроксиапатита различной дисперсности и морфологии. При температурах обработки 400°C порошки представляют собой агломераты частиц кальций-дефицитного ГА, частицы характеризуются игольчатой формой около 30 нм в длину и 5-10 нм в поперечном сечении, содержат аморфную фазу до 60 масс.%. При обработке при 700°C происходит рост кристаллов вдоль оси *c*, сохраняется игольчатая форма, с длиной 50-100 нм и шириной 10-20 нм; по фазовому составу они представляют собой гидроксиапатит с содержанием аморфной составляющей 40 масс.%. При температуре обработки до 900°C частицы приобретают гексаго-

нальную форму с равными высотой и шириной поперечного сечения и средним размером 70-100 нм. Обработка при температуре 1000°C приводит к укрупнению кристаллов до 150-200 нм.

При исследовании зависимости роста частиц от температуры без изотермической выдержки определено, что переход от нано- (до 100 нм) к микроразмерам (более 100 нм) для частиц ГА с исходным размером 20 нм происходит при их термообработке при 800-900°C при скорости нагрева 2,5 и 10°/мин. Происходит изменение механизма процесса роста частиц для размеров до 50 нм (при температурах 600-700°C). По предварительной оценке кажущаяся энергия активации роста частиц ГА размером до 50 нм (нанометровый диапазон) составляет 845 Дж/моль, кажущаяся энергия активации роста частиц ГА в диапазоне от 70 нм до 4,5 мкм (микронном) составляет 104 кДж/моль.

В общем, можно отметить, что осаждением из водных растворов нитрата кальция и гидрофосфата аммония в щелочной среде получен нанокристаллический гидроксиапатит нестехиометрического состава, карбонат-содержащий. Для получения повышенной дисперсности порошков ГА следует проводить синтез при пониженной температуре (0 °C), для повышения закристаллизованности следует старить осадок в маточном растворе не менее 24 ч., для удаления примесей и избыточной влаги и повышения закристаллизованности порошков – проводить прокаливание порошков при температурах не менее 400°C и до 700 °C.

3.2 Механохимическая активация

Синтез с использованием механохимической активации проводили в планетарной мельнице в тефлоновых барабанах с использованием корундовых мелющих тел при одновременном смешивании и измельчении материалов в твердом виде, и последующим добавлением воды, согласно уравнению реакции:



Как известно, при измельчении происходит взаимодействие реагентов на поверхности раздела. При этом продукт реакции является твердым и не уходит с поверхности частиц, его образование тормозит дальнейший процесс. При измель-

чении в жидкой среде слой продукта непрерывно удаляется и не замедляет процесс. В этой связи при исследовании ставили целью выяснить полноту протекания взаимодействия между сухими компонентами и в водной среде, и судить о том, является ли процесс измельчения только механическим воздействием или посредством его происходит механическая активация. Принимая во внимание, что продолжительность старения осадка в маточном растворе оказывает существенное влияние на состав, дисперсность и морфологию частиц, варьировали время и температуру старения суспензии после синтеза.

3.2.1 Продолжительность синтеза

Процесс синтеза условно разделили на два этапа: “сухой” (τ_1) и “мокрый” (τ_2), т.е. собственно смешивание сухих материалов и перемешивание при добавлении воды ($\tau_1 : \tau_2$), соответственно. Продолжительность указанных этапов (τ_n) составляла 0, 30, 60 мин. Осадки отделяли от маточного раствора фильтрованием на воронке Бюхнера, промывали водой и спиртом, сушили в сушильном шкафу при 80°C . Рентгенограммы исходных твердых компонентов CaO и $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ представлены на рис. 3.2.1, а.

По данным РФА, при смешении исходных компонентов в течение 30 мин. (30:0) имеем механическую их смесь (рис. 3.2.1, б). Увеличение времени смешения до 60 мин. (60:0) приводит лишь к незначительному снижению интенсивностей пиков основных отражений компонентов, что свидетельствует об увеличении дисперсности материалов. Смешение компонентов в присутствии воды в течение 30 мин. (0:30) приводит к образованию ГА и остаточному присутствию сложного соединения аммоний кальций фосфата гидрата $\text{NH}_4\text{CaPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (рис. 3.2.1, в), вероятно, промежуточной фазы образования ГА при данных условиях синтеза. При перемешивании компонентов в воде в течение 60 мин. (0:60) образуется однофазный гидроксипатит, идентичный полученному при времени синтеза (30:30).

Продукт реакции после синтеза во всех случаях представляет собой плохо закристаллизованный материал, содержащий большую долю аморфной фазы (50-60 масс.%). Полученные осадки прокаливали при 900°C в муфельной печи в тече-

ние 1 ч. для изучения изменений фазового состава. Дифрактограммы этих порошков представлены на рис.3.2.1, б. Материал, полученный смешением сухих исходных компонентов в течение 30 мин. (30:0), состоит из смеси гидроксиапатита, трикальций фосфата β -модификации, оксида кальция и пирофосфата кальция β -модификации. Порошки, полученные при добавлении воды, т.е. со временем синтеза (0:30), (0:60), (30:30), представлены хорошо закристаллизованным однофазным гидроксиапатитом.

Таким образом, в процессе синтеза гидроксиапатита в планетарной мельнице на первом “сухом” этапе происходит смешение и измельчение твердых компонентов. Это позволяет снизить энергию активации последующего химического превращения и увеличить площадь межфазовых поверхностей для диффузии компонентов. На “мокрое” этапе смешивания с водой происходит собственно реакция образования гидроксиапатита. При этом образование ГА происходит через промежуточное соединение аммоний кальций фосфат гидрат, которое неустойчиво при 900°C и переходит в гидроксиапатит при нагревании.

Различают механохимические процессы, когда время механического воздействия больше времени химической реакции и процессы, при которых время механического воздействия меньше времени химической реакции, или вообще эти процессы разделены во времени. Наш случай по такому разделению можно отнести к синтезу гидроксиапатита в условиях механической активации, когда процессы механического воздействия и химической реакции разделены во времени. При этом искомый результат в виде однофазного ГА достигается при проведении химической реакции в любом случае как без, так и с механическим воздействием (т.е. сухого перемешивания).

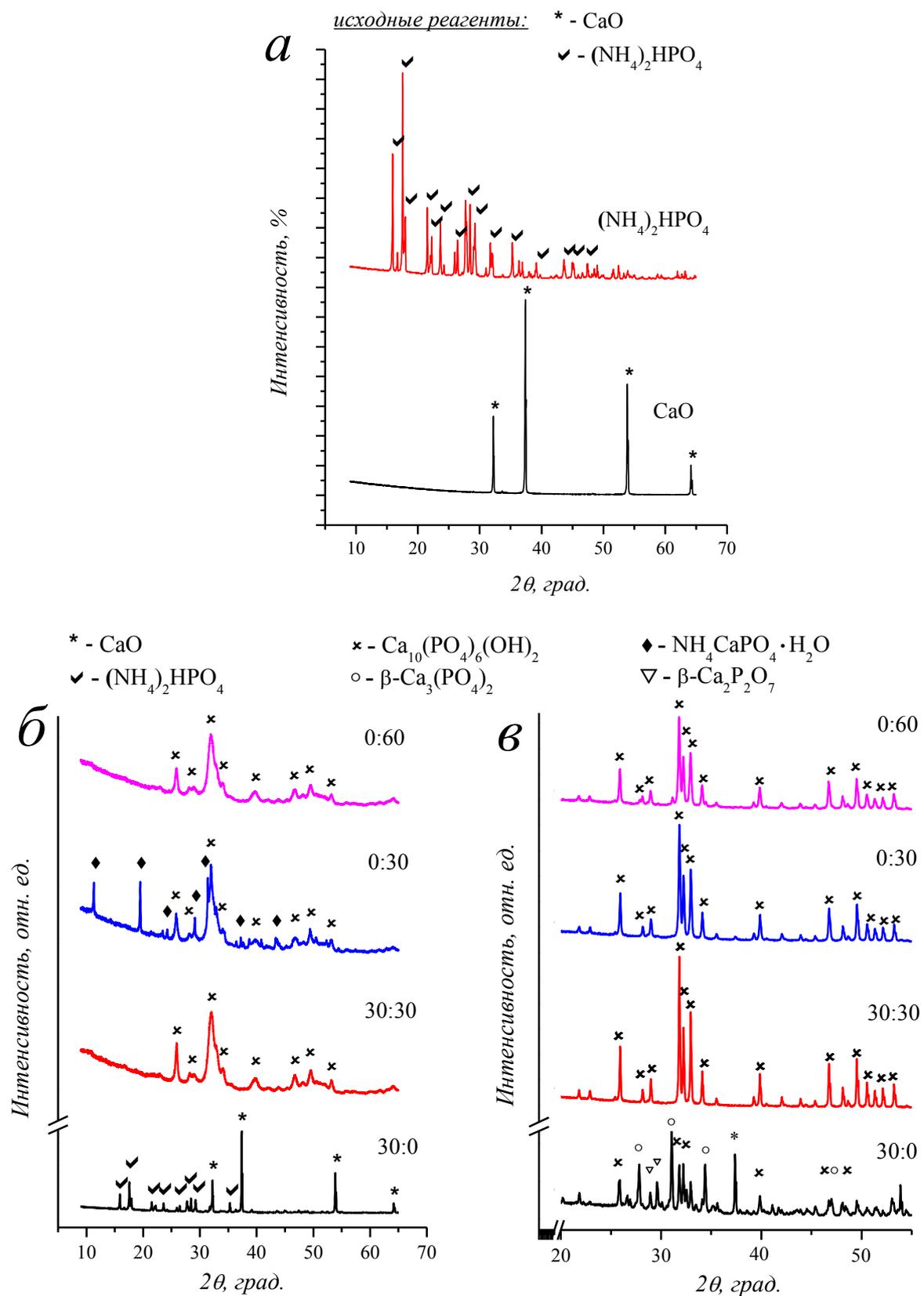


Рис. 3.2.1. Дифрактограммы исходных материалов (а) и полученных смешением в планетарной мельнице в течение различного времени после синтеза (б) и термообработанных при 900°C (в).

3.2.2 Условия старения

При синтезе с соотношением временных интервалов 30:30 после извлечения из барабана температура суспензии была 35 ± 2 °С, что связано с выделением энергии при ударе или истирании шаров во время синтеза. Величина рН имела значения 11,8-12,2, что соответствует рН среды получения ГА. Полученную суспензию оставляли на старение в маточном растворе в барабане при комнатной температуре и в термостате при 37 и 60°С. Пробы отбирали через 0 ч., 1 ч., 3 ч., 6 ч., 12 ч., 24 ч., 144 ч. (6 сут.), 360 ч. (15 сут.), затем промывали на воронке Бюхнера дистиллированной водой и сушили в сушильном шкафу при 80°С.

При старении осадка в условиях комнатной температуры и в термостате при 37 и 60°С происходило равномерное снижение величины рН суспензии; через 6 ч. она составляла $11,7 \pm 0,5$ при $t_{\text{комн.}}$ (20 ± 2 °С), 11,0 при 37°С и 10,5 при 60°С (рис. 3.2.2, а и б). Снижение рН с увеличением температуры свидетельствует об уменьшении содержания щелочных реагентов, а именно NH_4OH , согласно уравнению реакции, что, вероятно, связано с более интенсивным его выделением при повышенных температурах и более полным протеканием химической реакции.

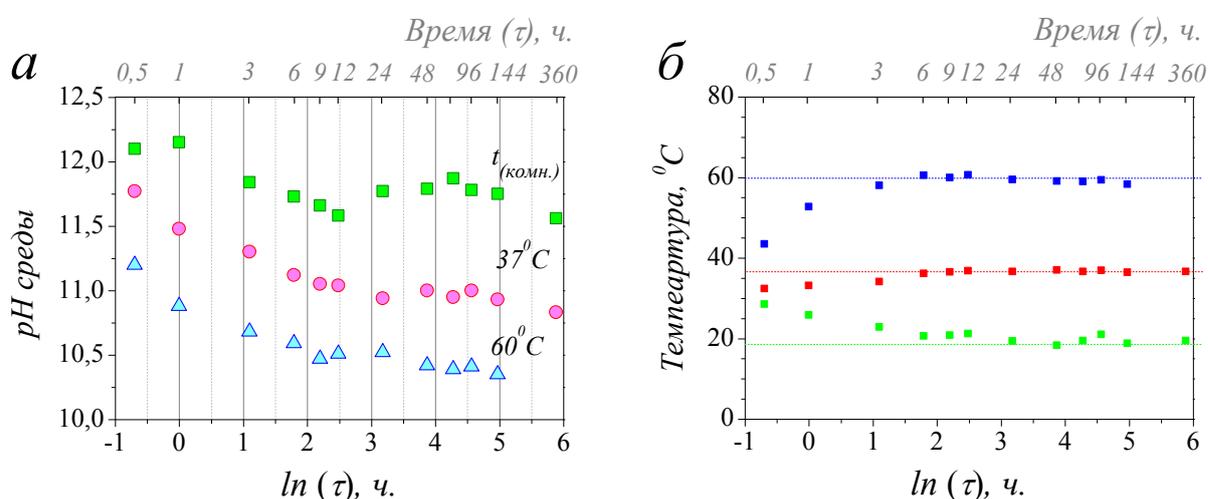


Рис. 3.2.2. Изменение рН (а) и температуры (б) суспензии с увеличением времени старения осадка в маточном растворе при различных условиях старения.

По данным РФА, все полученные материалы соответствуют низко кристаллизованному гидроксипатиту с количеством закристаллизованной фазы до 40 масс. % (рис. 3.2.3). Интенсивность и ширина пиков основных отражений из-

меняются незначительно при изменении температуры и продолжительности старения (рис. 3.2.3, в, г). Расчет ОКР (D) также показал незначительное изменение значений в зависимости от условий старения: при 20 °C старения $D = 13 \pm 1$ нм во всем временном интервале, при 37 °C значение D растет от 13 до 16 нм при изменении времени старения от 1 до 6 ч., и затем не изменяется. Такое незначительное различие в значениях ОКР можно отнести к погрешности расчета.

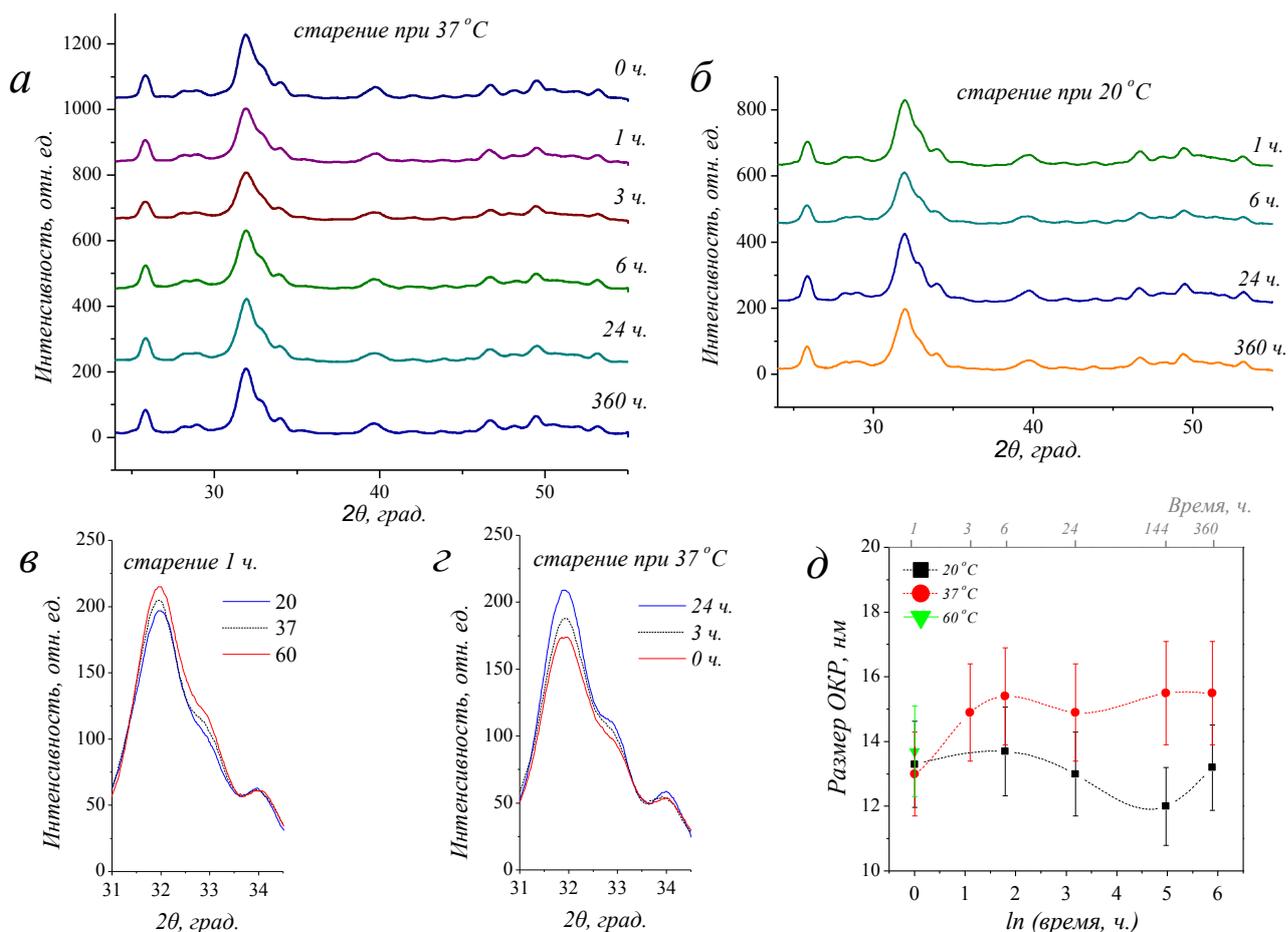


Рис. 3.2.3. Дифрактограммы порошков, полученных при старении при 37 °C (а), при 20 °C (б), детализация основных пиков (в, г); зависимость среднего размера ОКР от условий старения (д).

Расчет параметров кристаллической решетки полученных гидроксипатитов был проведен с учетом кристаллографических направлений (210), (300), (310), (410) и показал большой разброс результатов; окончательные значения параметров были определены как среднее арифметическое полученных. Однако здесь

можно рассматривать основную тенденцию изменения параметров, для более точного их определения необходимо более детальное исследование. Параметр a кристаллической решетки ГА, состаренного при 20 °С, растет от 9,439 до 9,448 Å с увеличением времени старения от 1 до 144 ч. (6 сут.), однако к 360 ч. (15 сут.) его величина снижается до 9,442 Å. Изменение параметра c при этом незначительное от 6,892 до 6,895 Å и лежит в пределах погрешности расчетов. При старении осадка при 37 °С параметр a растет от 9,432 до 9,447 Å с увеличением времени старения от 1 до 3 ч., а затем снижается до 9,433 Å к 360 ч. (15 сут.) старения. Параметр c растет от 6,894 до 6,895 Å к 6 ч. старения, затем снижается до 6,893 Å к 360 ч. старения.

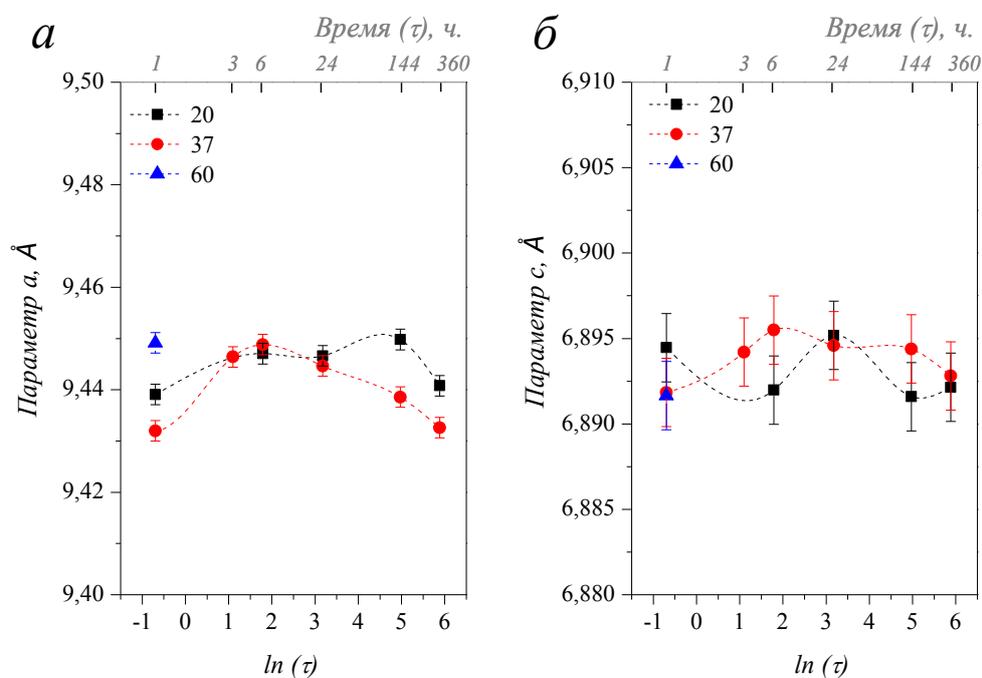


Рис. 3.2.4. Зависимость параметров a (а) и c (б) кристаллической решетки ГА от температуры и продолжительности старения осадка.

Площадь удельной поверхности порошков, состаренных при 37°С, изменяется незначительно и лежит в пределах погрешности измерения: от 89 до 104 м²/г при изменении времени старения от 0 ч. до 15 сут., что соответствует изменению расчетного размера частиц от 21 нм до 18 нм.

По данным ПЭМ порошок сразу после синтеза ($\tau_{\text{стар.}} = 0$ ч.) представляет собой в основном агрегаты частиц вытянутой эллипсоидальной формы с поперечными размерами до 20 нм по ширине и до 80 нм по длине (рис. 3.2.3). Частицы состоят из блоков нанокристаллов ГА размером около 5 нм, оцененному по темнопольным изображениям. Анизотропия частиц, вероятно, обусловлена текстурой преимущественного роста нанокристаллов по $\langle 0001 \rangle$. Анализ контраста светлопольных и темнопольных ПЭМ-изображений свидетельствует о том, что частицы окружены аморфной оболочкой, и содержат большое количество пор размером 2 нм. Частицы, препарированные на прозрачной для электронов углеродной пленке, имели тенденцию к агломерации.

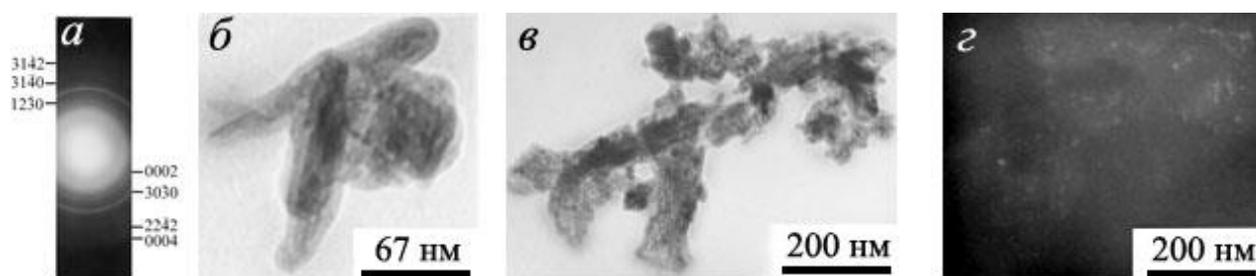


Рис. 3.2.5. Фрагмент электронограммы (а), светлопольные (б, в) и темнопольное (г) ПЭМ изображения не подвергнутого старению нанопорошка ГА.

Исследование влияния длительности старения было проведено для порошка, состаренного при 37°C. Рис. 3.2.6-3.2.8 иллюстрируют электронограммы и изображения порошков, прошедших старение в течение 6 ч., 24 ч., 144 ч. (6 сут.), соответственно. В процессе старения порошков наибольшее увеличение частиц происходило за 6 часов старения – приблизительно в полтора раза; после более длительного времени изменение размеров частиц незначительное, морфология не изменялась (рис.3.2.8). Вероятно, это обусловлено полнотой протекания химической реакции и процессов структурирования частиц во время синтеза. Влияние температуры (комн., 37°C, 60°C, 20°C) на морфологию и размер частиц было исследовано на порошках, состаренных в течение 24 ч. (рис. 3.2.7, 3.2.9, 3.2.10). Состаренные при 24 ч. порошки с ростом температуры старения от 20 до 60°C про-

являют тенденцию к росту размеров частиц примерно в два раза и снижению агрегированности.

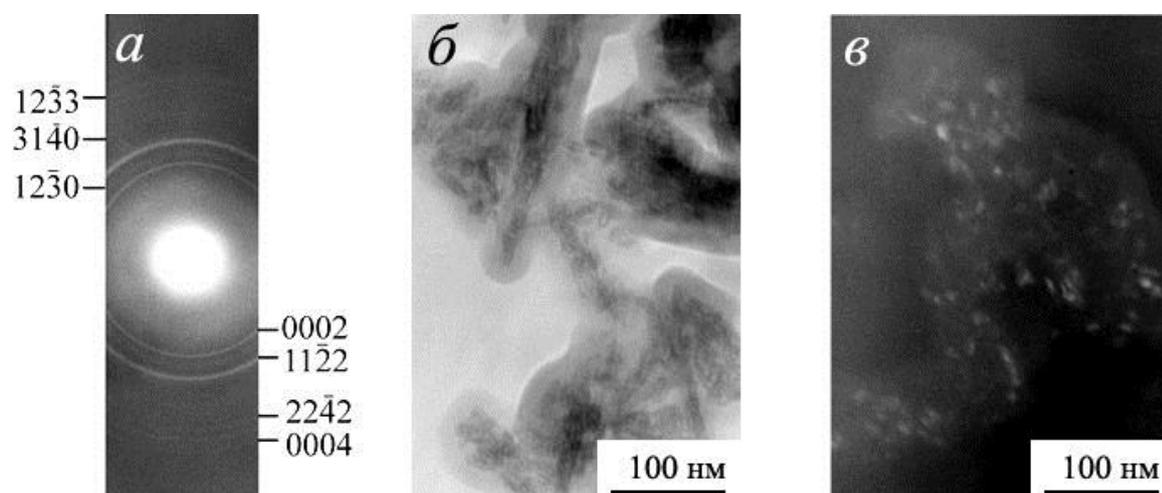


Рис. 3.2.6. Фрагмент электронограммы (а), светлопольное (б) и темнопольное (в) ПЭМ изображения нанопорошка ГА, состаренного при 37 °С в течение 6 часов.

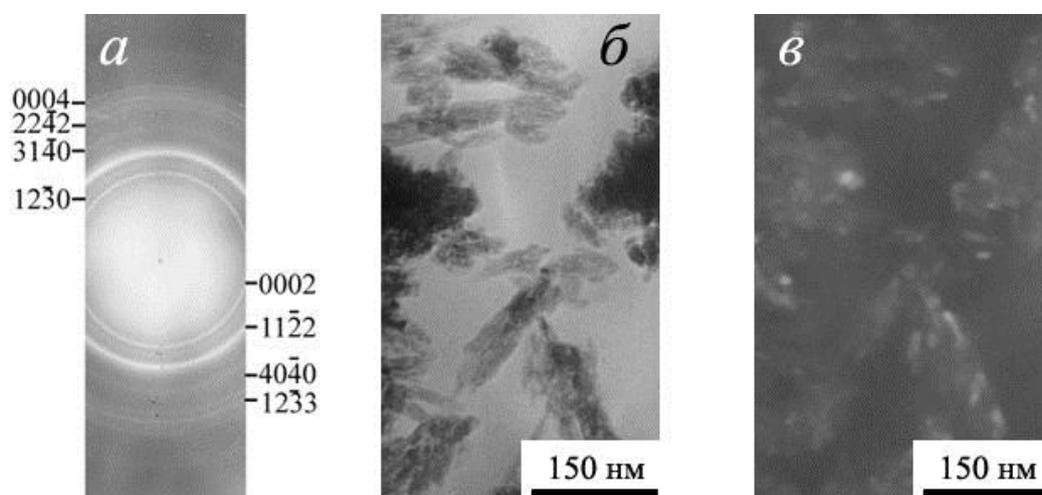


Рис. 3.2.7. Фрагмент электронограммы (а), светлопольное (б) и темнопольное (в) ПЭМ изображения нанопорошка ГА состаренного при температуре 37 °С в течение 24 часов.

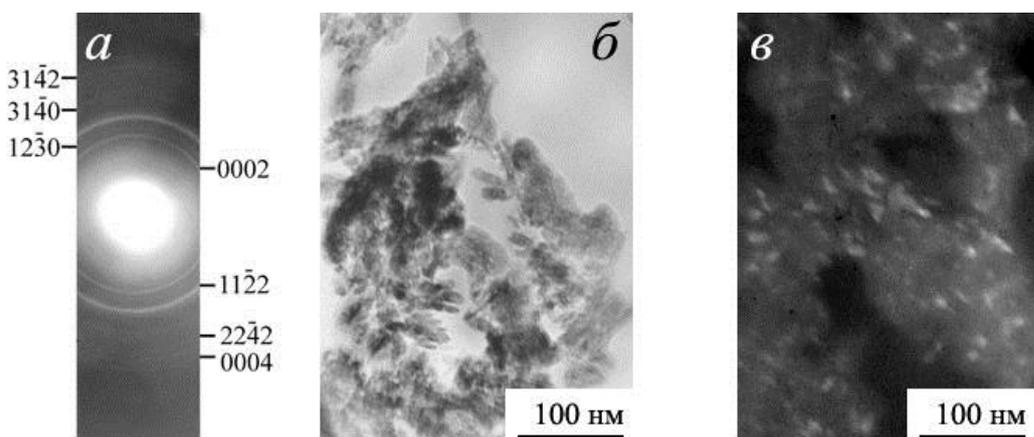


Рис. 3.2.8. Фрагмент электронограммы (а), светлопольное (б) и темнопольное (в) ПЭМ изображения нанопорошка ГА, состаренного при температуре 37 °С в течение 6 суток.

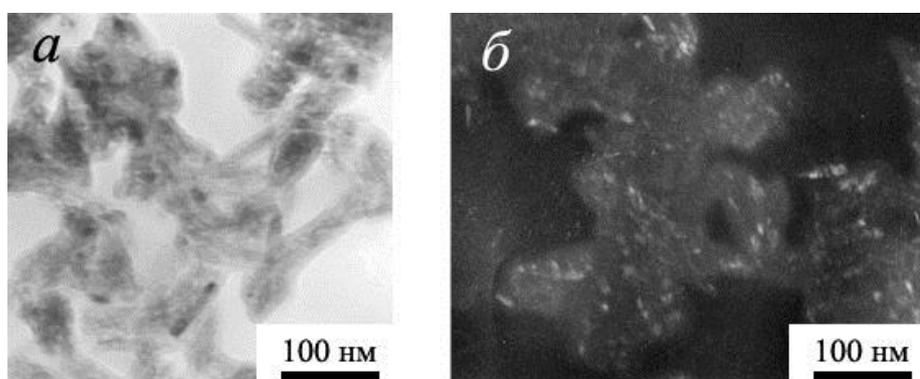


Рис. 3.2.9. Светлопольные (а) и темнопольное (б) ПЭМ изображения нанопорошка ГА, состаренного при температуре 60 °С в течение 24 часов.

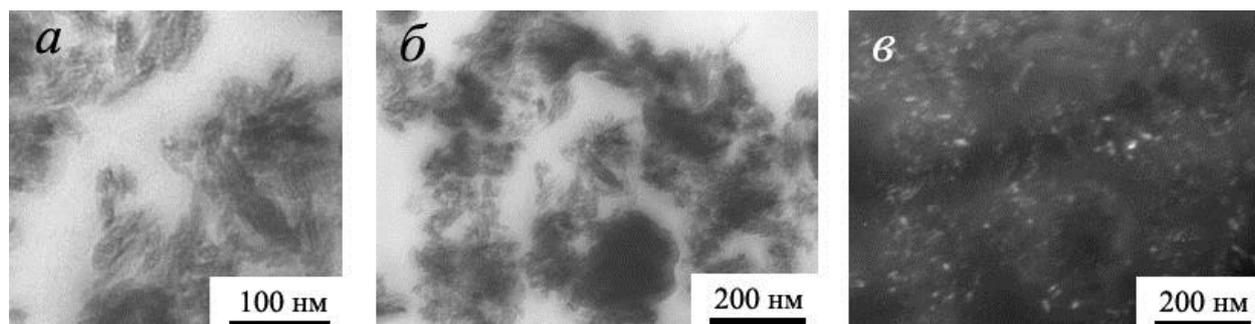


Рис. 3.2.10. Светлопольные (а,б) и темнопольное (в) ПЭМ изображения нанопорошка ГА, состаренного при комнатной температуре в течение 24 часов.

На рис. 3.2.11 показаны изменения массы и тепловые эффекты при непрерывном нагреве до 1300 °С некоторых полученных порошков. Суммарные потери массы порошков (рис.3.2.11, а и в) уменьшаются от 9 до 5 % в ряду сроков старения: 6 ч., 6 сут. и 15 сут. (при 37 °С) и увеличиваются от 7 до 12 % для температур 20, 37 и 60 °С, соответственно, (старение в течение 1 ч.). Различия незначительны и, скорее всего, связаны с удалением адсорбированной воды, количество которой уменьшается с увеличением времени и температуры старения. Для сравнения: потеря массы при нагреве до 1250 °С порошков, полученных осаждением из водных растворов солей и прокаленных при 400 °С (п. 3.1.3), составляла 16 %. Ход кривых ДСК до 1200 °С указанных порошков (рис. 3.2.11, б и д) отражает в основном поглощение энергии для процессов спекания, и схож для порошков состаренных при 6 ч., 6 сут. и 15 сут. (37 °С) и для порошков, состаренных при 37 и 60 °С (1 ч.). Однако расход энергии меньше для порошка для порошка, состаренного при 20 °С (1 ч) (рис. 3.2.11, д); для объяснения этого факта необходимы дополнительные исследования.

В литературе описаны способы получения ГА при механоактивации, в основном, включающие взаимодействие сухих компонентов в течение продолжительного времени (до 20 ч.), естественно исключающие стадии фильтрования и сушки. В нашем случае однофазный гидроксипатит был получен в течение 30 мин. при обработке исходных компонентов оксида кальция и гидрофосфата аммония в среде воды и последующем прокаливании при 900 °С. Такой ГА обладает высокой поверхностью частиц, устойчив при термообработке; используемый метод дает воспроизводимые результаты, показывает большой выход продукта, прост в аппаратном обеспечении и удобен в работе. Все это имеет достаточно большое значение в любой технологии, в частности, при получении материалов, необходимых для использования в медицине в большом количестве и постоянно применяемых.

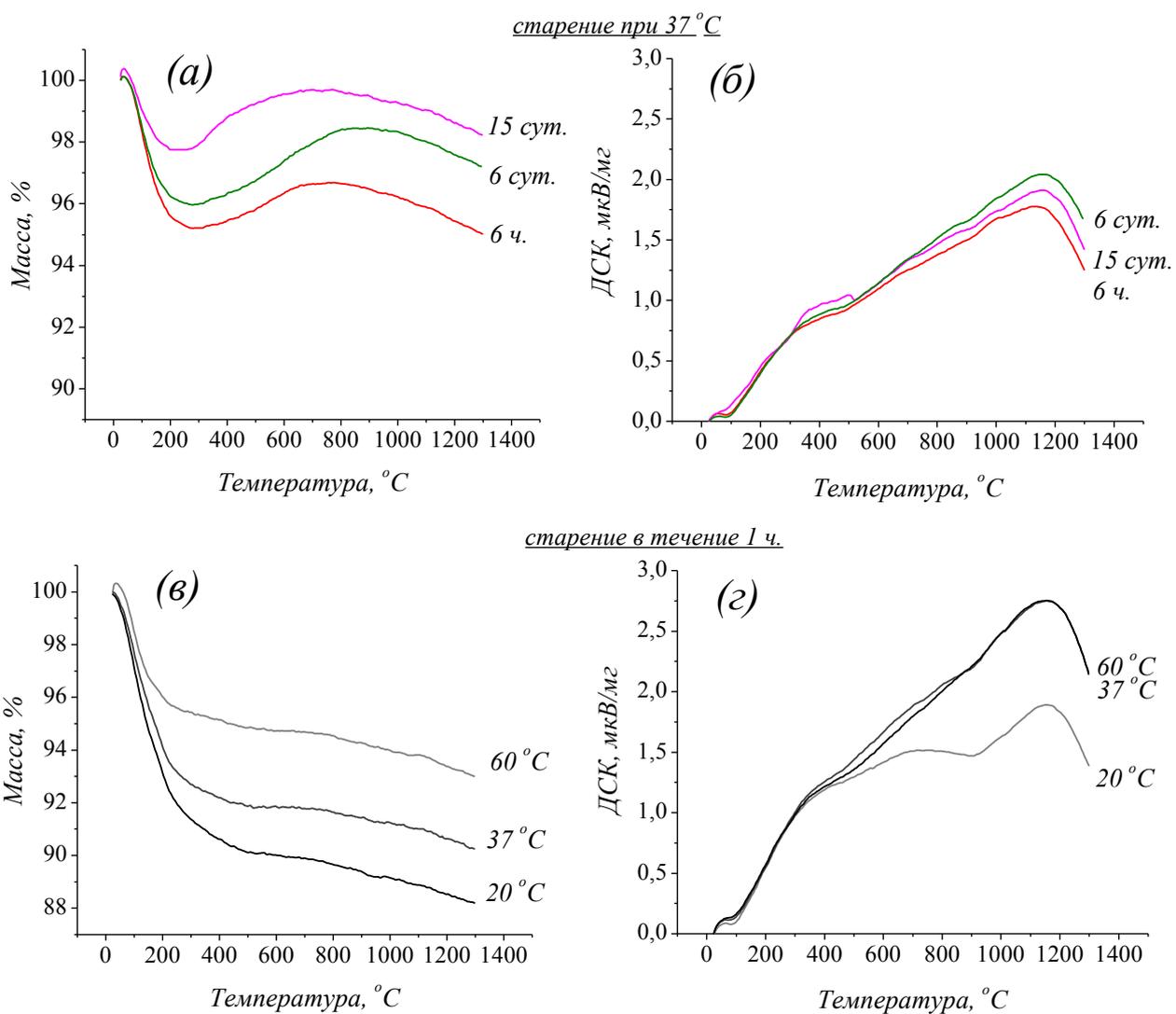


Рис. 3.2.11. Кривые ТГ (а, в), ДСК (б, г) порошков ГА, состаренных при одной температуре 37 °С (а и б) и одном времени в течение 1 ч. (в и г).

Полученные результаты позволяют сделать вывод о том, что метод механохимической активации является простым и воспроизводимым методом получения наноразмерных порошков ГА (наравне с методом осаждения из растворов). Поскольку взаимодействие происходит в замкнутых системах (помольных барабанах), то влияние таких условий окружающей среды как температура, влажность, а также поступление примесей или газов из воздуха значительно снижено. В связи с тем, что продолжительность старения осадка влияет незначительно на состав, размер и морфологию частиц, можно эту стадию свести к минимуму, т.е. использовать несостаренные порошки, тем самым упростив технологию.

4 Влияние технологических факторов на формирование микроструктуры и механических свойств керамики из нанопорошков ГА

Раздел посвящен изучению микроструктуры, плотности, прочности при изгибе, микротвердости, и других свойств керамики в зависимости от метода получения исходных порошков и их дисперсности, плотности прессовки и давления прессования, температуры, среды и приложения давления при обжиге. Раздел разделен на четыре подраздела, отражающие основные этапы технологии керамики – влияние условий прессования, плотности полуфабриката, дисперсности порошка и условий спекания на характеристики получаемого продукта.

4.1 Условия прессования

Как следует из обзора литературы, придание формы полуфабрикату возможно достичь различными технологическими приемами. В работе использовали традиционное одноосное двустороннее прессование в стальной пресс-форме как наиболее распространенный и простой в исполнении метод, а также дополнительное гидростатическое прессование в резиновых оболочках в воде. Здесь описаны результаты экспериментов по формованию порошков ГА, полученных двумя изучаемыми в работе способами: осаждением из растворов (ос) и механохимической активацией (ма). Исследовали влияние давления прессования и дисперсности порошков на показатели относительной плотности прессовок.

Проведенные эксперименты разделяются на две серии. В первой серии использовали порошок (ма) с площадью удельной поверхности $108 \text{ м}^2/\text{г}$, расчетным средним размером частиц 18 нм. Образцы в виде балочек прессовали в стальной пресс-форме при давлении 80 МПа. Прессование сопровождалось появлением значительных дефектов в виде перепрессовочных трещин в направлении, перпендикулярном приложенному давлению, часто с расслоением и даже разрушением образца (нарушением сплошности); поэтому измерить их относительную плотность не удалось. Это связано с особенностями уплотнения нанопорошков, обладающих высокой поверхностной энергией и высокой адсорбционной способностью газов поверхностью. Частицы образуют рыхлые агломераты, препятствующие

щие их равномерному распределению в объеме и созданию плотной упаковки. При высокой шероховатости поверхности частиц нано-ГА и его гидрофильности в условиях даже невысокой влажности агломераты порошка интенсивно захватывают молекулы воды из воздуха. В процессе прессования таких материалов воздух и вода, находящиеся в порах, сжимаются, перераспределяются в объеме заготовки, их выход на поверхность затрудняется. Вследствие этого в материале накапливаются механические напряжения, которые после снятия давления прессования реализуются в виде эффекта упругого последействия – расширения, что служит одной из основных причин склонности к перепрессовке.

В этой связи нанопорошок ГА с размером частиц 18 нм (гр. 1, табл. 4.1) предварительно гранулировали (компактировали) посредством прессования при 80 МПа с последующим измельчением до частиц размером ~100 мкм, а затем повторно прессовали для получения заготовки. Относительная плотность изготовленных образцов составляла 41%.

Кроме того, указанный порошок прокаливали при 700°C в течение 1 часа и прессовали при 80 МПа (гр. 2, табл. 4.1). Площадь удельной поверхности составила 29 м²/г и расчетный средний размер частиц – 65 нм, плотность прессовок – 40 %.

Часть прессовок подвергали гидростатическому прессованию (ГСП) при 250 МПа в течение 5 мин.; относительная плотность образцов из порошка гр. 1 (18 нм) составила 53%, из порошка гр. 2 (65 нм) – 50%. Повышение значений на 12% для порошков гр. 1 и 2 связано с дополнительным всесторонним сжатием; при этом не обнаружено снижение общего усилия вследствие потерь на трение материала о стенки пресс-формы. Вместе с тем, снижаются неравноплотность заготовки и анизотропия ее строения, которые проявляются при одноосном сжатии посредством ориентированного расположения частиц, неодинаковых величин усадки по вертикали и горизонтали и прочности материалов в различных направлениях.

Во второй серии экспериментов использовали прокаленные в течение 1 ч. при 700°C порошки (ос) и (ма) с конечной удельной поверхностью 56 и 27 м²/г, и

средним размером частиц около 35 и 70 нм, соответственно, (гр. 3 и 4, табл. 4.1). Образцы прессовали при давлении 40, 60, 80 и 100 МПа. При этом перепрессовочных трещин не наблюдали. Зависимость плотности прессовок от давления прессования представлена на рис. 4.1.1. Она монотонно растет с увеличением давления прессования: от 31 до 38% - для порошка гр. 3; от 36 до 42 % - для порошка гр. 4. Различие между величинами плотностей прессовок из порошков двух методов сохраняется постоянным во всем изученном интервале давлений.

Таблица 4.1.

Характеристики эксперимента и свойства используемых порошков

Давление прессования, МПа	Относительная плотность прессовки, $\rho_{отн.} \pm 2$, г/см ³ (после ГСП)			
	средний размер частиц, D , нм			
	18 (ма)	65 (ма)	35 (ос)	70 (ма)
<i>серия</i>	<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>
40			31	35
60			34	37
80	41(53)	40(50)	37	40
100			38	41
<i>прокаливание, °С</i>	-	700	700	700

Таким образом, нанопорошки ГА склонны к агломерации, адсорбции воды и захвату воздуха при прессовании, что ведет за собой необходимость первоначального их гранулирования (компактирования) для получения бездефектных образцов. С уменьшением дисперсности порошков эта необходимость снижается, т.к. снижается их удельная поверхность и склонность к агломерации и адсорбции воды. В результате плотность прессовок выше для порошков, полученных из более крупных нанопорошков (70 нм). Кроме этого, при увеличении приложенного давления от 40 до 100 МПа относительная плотность заготовок растет примерно на 5-7%. Гидростатическая допрессовка приводит к росту плотности на 12%.

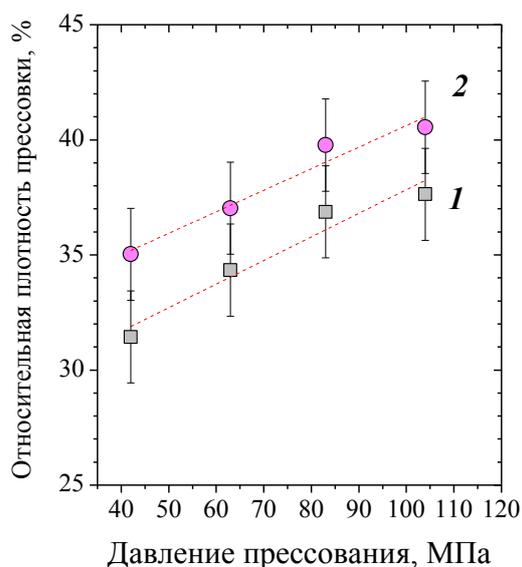


Рис. 4.1.1. Зависимость плотности прессовки от давления прессования порошков с различным средним размером частиц: 1 – 35 нм, 2 – 70 нм.

4.2 Плотность полуфабриката

Здесь приведены результаты изучения влияния относительной плотности прессовок из материалов групп 1 и 2 (табл. 4.1) на свойства керамики. Обжиг проводили при температурах 900, 1000, 1100, 1200 °С со скоростью нагревания 10 °С/мин. и выдержкой 2 ч. в воздушной среде. Значения показателей открытой пористости и относительной усадки, относительной плотности и прочности при изгибе образцов групп 1 и 2 от плотности прессовки и температуры обжига представлены в табл. 4.2.

Таблица 4.2.

Показатели свойств керамики, полученной из порошков групп 1 и 2

Свойства материала	Температура обжига, °С							
	900		1000		1100		1200	
ГСП	-	+	-	+	-	+	-	+
<i>Гр. 1 (18 нм), $\rho_{пресс} = 41\%$, $\rho_{пресс+ГСП} = 53\%$,</i>								
Открытая пористость, %	48	32	40	26	35	16	17	2
Относительная усадка, %	10	6	15	13	17	16	23	19
Отн. плотность керамики, %	50	65	59	69	63	79	80	93
Прочность при изгибе, МПа	20	65	40	90	45	95	50	120
<i>Гр. 2 (65 нм), $\rho_{пресс} = 40\%$, $\rho_{пресс+ГСП} = 50\%$,</i>								
Открытая пористость, %	50	-	37	-	34	-	30	5
Относительная усадка, %	6	-	11	-	15	-	32	23
Отн. плотность керамики, %	49	-	54	-	65	-	68	88
Прочность при изгибе, МПа	15	-	16	-	35	-	55	170

Значения указанных свойств материалов групп 1 и 2, полученных без ГСП, отличаются незначительно в интервале температур обжига 900-1100 °С: пористость в группе 1 уменьшается от 48 до 33%, в группе 2 – от 50 до 34%; усадка в группе 1 растет от 10 до 17%, в группе 2 – от 6 до 16%, плотность в группе 1 увеличивается от 50 до 63%, в группе 2 – от 49 до 65 %. При обжиге при 1200°С показатели свойств материалов группы 1 выше, чем группы 2: пористость 17 и 30 %, усадка 23 и 17 %, плотность 80 и 68%, соответственно для групп 1 и 2. Прочность при изгибе материалов группы 1 увеличивается от 20 до 50 МПа и группы 2 – от 15 до 55 МПа с повышением температуры обжига от 900 до 1200 °С, соответственно.

В результате дополнительного гидростатического прессования (ГСП) для керамики группы 1 открытая пористость снизилась, однако усадка осталась примерно на том же уровне, что при обжиге заготовок без ГСП. Плотность керамики повысилась в среднем на 13% и составляет при 900°С – 65%, при 1000°С – 69%, при 1100°С – 79 % и при 1200°С – 93%. Прочность при изгибе возросла в 2,5-3 раза: при 900°С составляет 65МПа, при 1000 и 1100°С – 90-95МПа, при 1200°С – 120 МПа.

Для прессовок группы 2 с ГСП был проведен обжиг только при температуре 1200°С. При этом пористость этих материалов значительно ниже, чем материалов, полученных без ГСП путем обжига при 1200°С – 4,5 % (с ГСП) и 30 (без ГСП), относительная плотность больше на 20% и составляет 87 %, прочность при изгибе – в 3,2 раза больше и составляет 170 МПа.

На рис. 4.2.1 представлены СЭМ-фотографии микроструктуры образцов группы 1, полученных без ГСП и обжигом при 900, 1000, 1100 и 1200 °С. Начальная структура при 1000 °С сложена из одинаковых по размеру частиц около 0,2-0,3 мкм, составляющих матрицу из пор и материала с невысокой площадью контакта частиц (рис. 4.2.1, а). При 1100 °С частицы имеют размер от 0,3 до 0,6 мкм, площадь их контактов увеличивается, сохраняется высокая пористость (рис. 4.2.1, б). К 1200 °С кристалл растет до 0,8-1,2 мкм, кроме сообщающихся пор появляются закрытые, их общая объемная доля снижается (рис. 4.2.1, в). Структура,

сложенная кристаллами размерами 2-4 мкм с преимущественно межкристаллическими порами размером до 1 мкм была получена путем обжига прессовок группы 1 без ГСП при 1300 °С; на рис. 4.2.1, г представлена микрофотография излома такого материала, на рис. 4.2.1, д – его поверхности. Для сравнения: размер кристаллов керамики из порошка группы 1 без ГСП растет от 0,2-0,4 мкм до 0,8-1,2 мкм соответственно для 1000 и 1200 °С (рис. 4.2.1, а, в); размер кристаллов керамики из порошков группы 2 без ГСП составляет 0,1-0,2 мкм при 1000 °С и 0,4-0,8 мкм при 1200 °С (рис. 4.2.2, а, б). Размер кристаллов керамики из порошка группы 1 (с ГСП) 0,1-0,2 мкм при 1000 °С и 0,4-0,8 мкм при 1200 °С, для керамики из порошка группы 2 (с ГСП) – 0,4-0,6 мкм при 1200 °С (рис. 4.2.3, а, б). Стоит отметить, что структуры, полученные без ГСП и последующим обжигом при 1200 °С из порошков как гр. 1, так и гр. 2, характеризуются значительно большей пористостью, чем полученные с ГСП и обжигом при 1200 °С.

Таким образом, повышение плотности исходных прессовок приводит к повышению прочности при изгибе керамического материала. При этом повышение плотности прессовки в среднем на 12 % приводит к повышению относительной плотности керамики в среднем на 15-20 % и росту значений прочности при изгибе в 2-3 раза. Использование дополнительного гидростатического прессования после прессования образцов в стальных формах является эффективным для повышения плотности прессовок, что связано с дополнительным всесторонним сжатием, а также снижением неравноплотности материала и анизотропии строения, проявляющихся при одноосном сжатии.

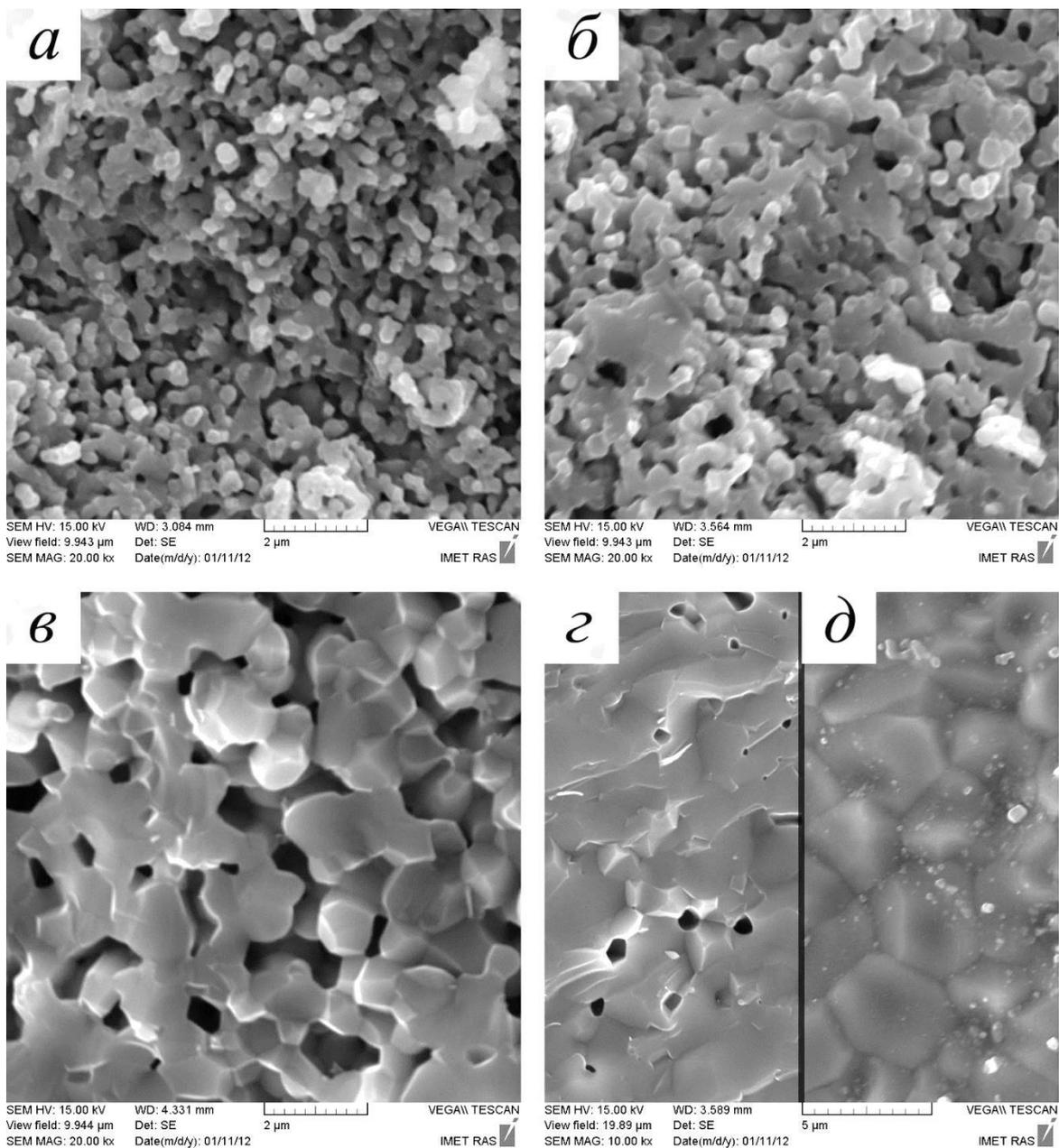


Рис. 4.2.1. СЭМ-микрофотографии излома ГА керамики группы 1: а – 1000°C, б – 1100°C, в – 1200°C, з – 1300°C, излом, д – 1300°C, поверхность (метки для а, б, в – 2 мкм, для з, д – 5 мкм).

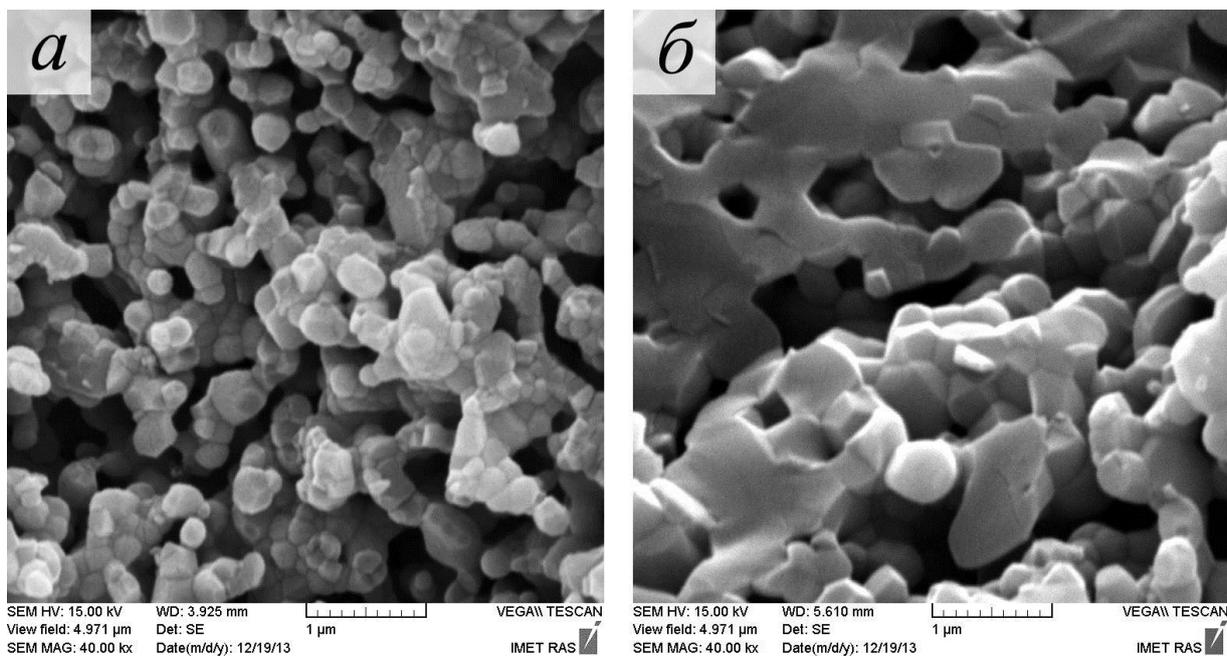


Рис. 4.2.2. СЭМ-микрофотографии ГА керамики группы 2: а – 1000°C, б – 1200°C (метки – 1 мкм).

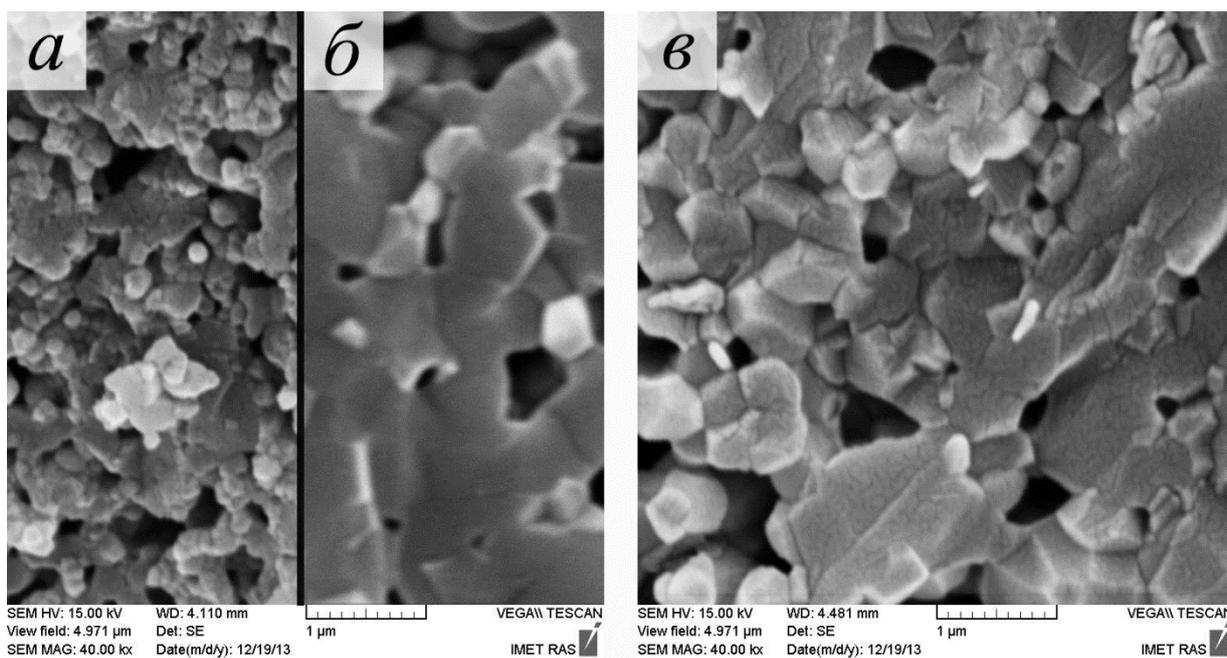


Рис. 4.2.3. СЭМ-микрофотографии ГА керамики, полученных из прессовок ГСП: а – группы 1 при 1000°C, б – группы 1 при 1200°C, в – группы 2 при 1200°C (метки – 1 мкм).

Зависимости открытой пористости, относительной усадки, плотности и прочности при изгибе керамики образцов группы 3 и 4 (по табл.4.1) от плотности прессовки и температуры обжига представлены на рис. 4.2.5. Открытая пористость керамик 3 и 4 с увеличением плотности прессовок монотонно падает, причем с ростом температуры обжига происходит снижение общего изменения значений пористости. Так, для керамики 3 при увеличении температуры обжига на каждые 100°С происходит замедление снижения пористости примерно в 1,5 раза: при 900 и 1000°С средняя разница значений составляет ~13%, при 1000 и 1100°С – ~9%, при 1100 и 1200°С – ~5%. Для керамики 4 значительное снижение пористости происходит при 1200°С относительно других температур: при 900 и 1000°С средняя разница значений составляет ~3%, при 1000 и 1100°С – ~7%, при 1100 и 1200°С – ~16%. С увеличением плотности прессовки для обоих материалов 3 и 4, пористость керамики снижается примерно на 10 %, в том числе в ряду повышения температуры обжига от 900 до 1200°С. Зависимость относительной плотности керамик имеет обратное поведение. Усадка образцов с ростом плотности исходных прессовок для группы 3 незначительно снижается, для группы 4 – остается постоянной. Для всех материалов увеличение температуры обжига от 900 до 1200 °С приводит к повышению усадки: для группы 3 – от 17 до 25%, для группы 4 – от 6 до 19%, соответственно при 900 и 1200 °С.

Прочность при изгибе керамики 3 увеличивается с ростом плотности прессовки и в ряду температур 900, 1000, 1100 °С. Максимальное значение прочности 70 МПа достигается при температуре обжига 1100°С для плотности прессовки 37%, однако для плотности прессовки 38% прочность снижается до 50 МПа. Может, это вызвано объемными дефектами при прессовании (поры, расслойные трещины). Значения прочности материалов, полученных обжигом при 1200°С, ниже, чем для полученных при 1100 и 1000 °С. Возможно, это обусловлено тем, что во время обжига при 1200 °С происходил значительный рост кристаллов вследствие рекристаллизации, негативно отражающейся на механических свойствах. Прочность при изгибе керамики 4 монотонно растет с плотностью прессовок при всех температурах обжига. Максимальные значения лежат на линии, соответствующей

обжигу при 1200°C: 30 и 50 МПа для плотности прессовки 35 и 41 %, соответственно. Минимальные значения получены для керамики, обожжённой при 900°C: 6 и 12 МПа для плотности прессовки 35 и 41 %, соответственно.

Микроструктура керамик группы 3 и 4, полученных обжигом при 1000 и 1200°C, представлена на рис. 4.2.6. Для обеих групп при 1000°C материал состоит из частиц округлой формы, одинаковых по размеру до 20-30 нм. Структура рыхлая, не спеченная, с низкой площадью контактов частиц и высокой пористостью, причем для группы 3 пористость ниже, чем для группы 4. При 1200°C кристаллы растут до 0,7-1,5 мкм группы 3 и до 0,8-1,3 мкм группы 4. Пористость снижается, присутствуют, в основном, закрытые поры размером до 0,5 мкм группы 3 и до 0,8 мкм группы 4.

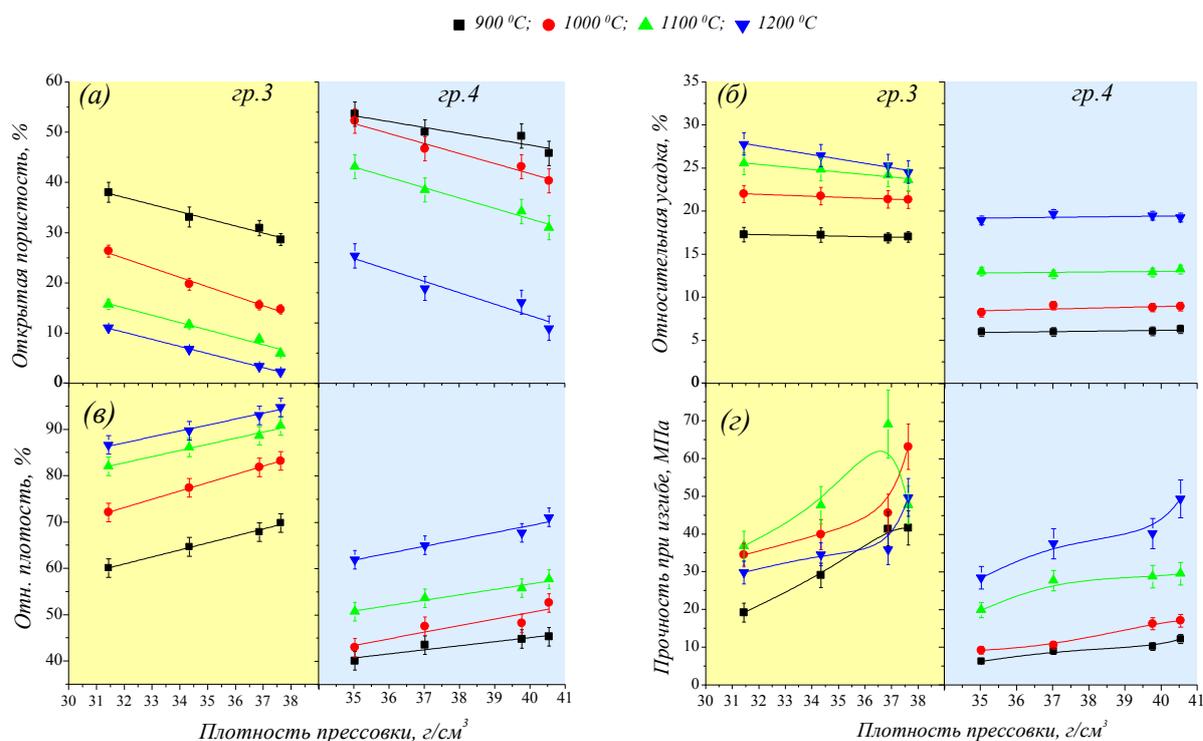


Рис. 4.2.5. Зависимости открытой пористости (а), относительной усадки (б), относительной плотности (в) и прочности при изгибе (г) образцов групп 3 и 4 от плотности прессовок и температуры обжига.

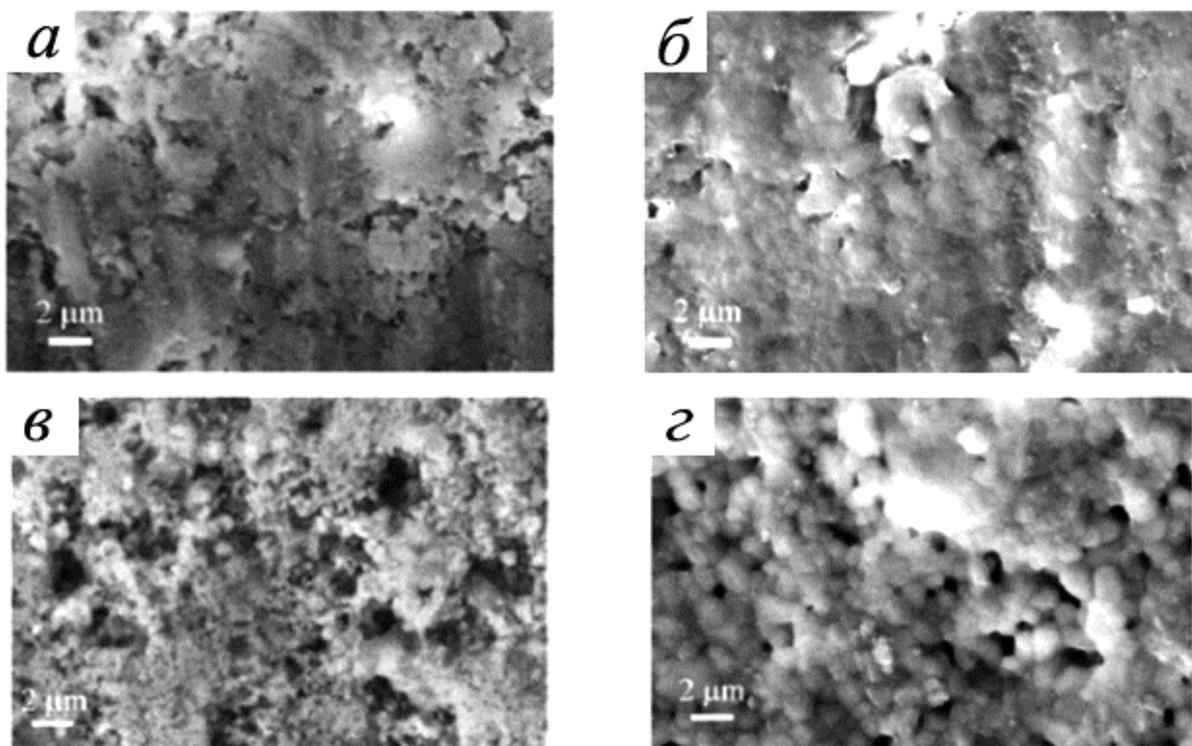


Рис. 4.2.6. СЭМ-микрофотографии ГА керамики (а – 1000°С, (группа 3); б – 1200°С, (группа 3); в – 1000°С, (группа 4); г – 1200°С, (группа 4)).

Таким образом, материалы группы 3 со средним размером частиц 35 нм, полученные осаждением из растворов, имеют показатели плотности и прочности выше, чем материалы группы 4 со средним размером частиц 70, полученные механохимической активацией. Для материалов группы 3 с увеличением плотности прессовок от 31 до 38 % плотность керамики увеличивается в общем на 10-16% и с увеличением температуры обжига от 900 до 1200°С – в общем на 36-44%; прочность при изгибе растет от минимального значения 20 МПа для керамики, полученной обжигом прессовки с плотностью 31 % при 900°С, и достигает максимального значения 70 МПа для керамики, полученной обжигом прессовки с плотностью 37 % при 1100°С. Обжиг при 1200°С приводит к снижению прочности керамики всей линейки плотностей исходных прессовок. Для материалов группы 4 рост плотности прессовок от 35 до 41% приводит к росту плотности керамики на в общем 13-22% и с увеличением температуры обжига от 900 до 1200°С – в общем на 49-57%; при этом прочность при изгибе растет от минимального значе-

ния 65 МПа для керамики, полученной обжигом прессовки с плотностью 35 % при 900°C, и достигает максимального значения 50 МПа для керамики, полученной обжигом прессовки с плотностью 41 % при 1200°C.

4.3 Дисперсность порошков

Исследование проводили на порошках, описанных в п. 3.1.3 (группа 5). Они были получены прокаливанием исходного ГА(ос) при температурах 400, 700, 900 и 1000°C с выдержкой 1 ч. Отметим, что по данным просвечивающей электронной микроскопии первый порошок имеет игольчатую форму частиц длиной около 30 нм и 5-10 нм в поперечном сечении, $S_{уд.}=45,6 \text{ м}^2/\text{г}$, $D_{cp.}\sim 40 \text{ нм}$. Частицы второго порошка также игольчатой формы, имеют длину 50-100 нм и ширину 10-20 нм, $S_{уд.}=31,8 \text{ м}^2/\text{г}$, $D_{cp.}=60 \text{ нм}$. Частицы третьего порошка имеют форму пирамиды гексагонального сечения с диагональю 70-100 нм, высота которой примерно равна размеру диагонали $S_{уд.}=6,4 \text{ м}^2/\text{г}$, $D_{cp.}\sim 300 \text{ нм}$. Четвертый порошок состоит из кристаллов размером до 150-200 нм с равными высотой и шириной, $S_{уд.}=5,5 \text{ м}^2/\text{г}$, $D_{cp.}\sim 350 \text{ нм}$.

На рис. 4.3.1 представлены кривые усадки образцов при непрерывном нагреве со скоростью 10 °/мин. Образец из порошка со средним размером частиц 40 нм начинает уплотняться уже при 200°C, интенсивное спекание начинается при 600°C и замедляется при 1000°C, усадка при 1200°C достигает 20,2%. Начало интенсивного спекания образца со средним размером частиц 60 нм происходит при 800°C, относительная усадка при 1200°C составляет 22,8%. Образцы с $D_{cp.}\sim 300 \text{ нм}$ и $D_{cp.}\sim 350 \text{ нм}$ начинают спекаться только после 950 и 1050°C, их усадка при 1200°C достигает 14 и 7,5%, соответственно.

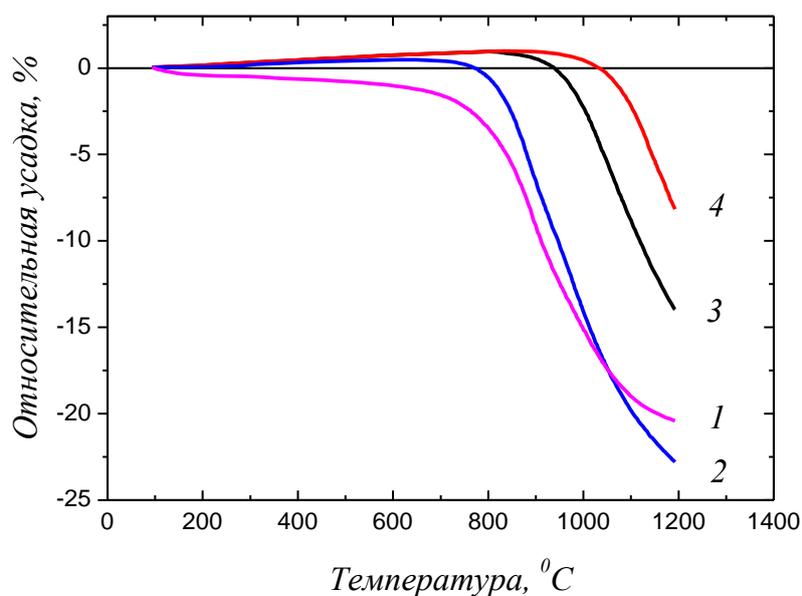


Рис. 4.3.1. Кривые относительной усадки порошков ГА со средним размером частиц: 1 – 40 нм, 2 – 60 нм, 3 – 300 нм, 4 – 350 нм.

Для определения некоторых характеристик керамики были получены образцы путем обжига заранее спрессованной при 80 МПа заготовки при 1200 °С с выдержкой 2 ч. В табл. 4.3 представлены значения открытой пористости, относительной плотности, усадки и прочности при изгибе полученных материалов от среднего размера частиц исходных порошков.

Таблица 4.3

Свойства керамики, полученной из порошков группы 5

Керамические показатели	Средний размер частиц, нм			
	40	60	300	350
Открытая пористость, %	1	0,5	3	15
Относительная усадка, %	23	22	16	12
Относительная плотность, %	96	95	91	84
Прочность при изгибе, МПа	75	84	32	40

Керамика, полученная из порошка с $D_{cp}=60$ нм, показала наименьшую открытую пористость 0,5% и наибольшую усадку 15%. С увеличением размера частиц исходных порошков снижается усадка, возрастает пористость. Крупные частицы с размерами до 350 нм имеют форму гексагонального сечения с равными диагоналями, которая приближается к сферической, т.е. термодинамически равновесной. Поверхностная энергия таких частиц мала, что приводит к их низкой активности при спекании. Относительная плотность керамик снижается от 96 до

84 % с ростом размеров исходных частиц порошков от 40 до 350 нм. Керамика, изготовленная из порошка с $D_{cp.}=60$ нм, обладает наибольшей прочностью при изгибе 85 МПа. С ростом частиц исходного порошка до 300-350 нм прочность при изгибе керамики снижается до 32-40 МПа.

На рис. 4.3.2 представлены СЭМ-изображения микроструктуры керамики.

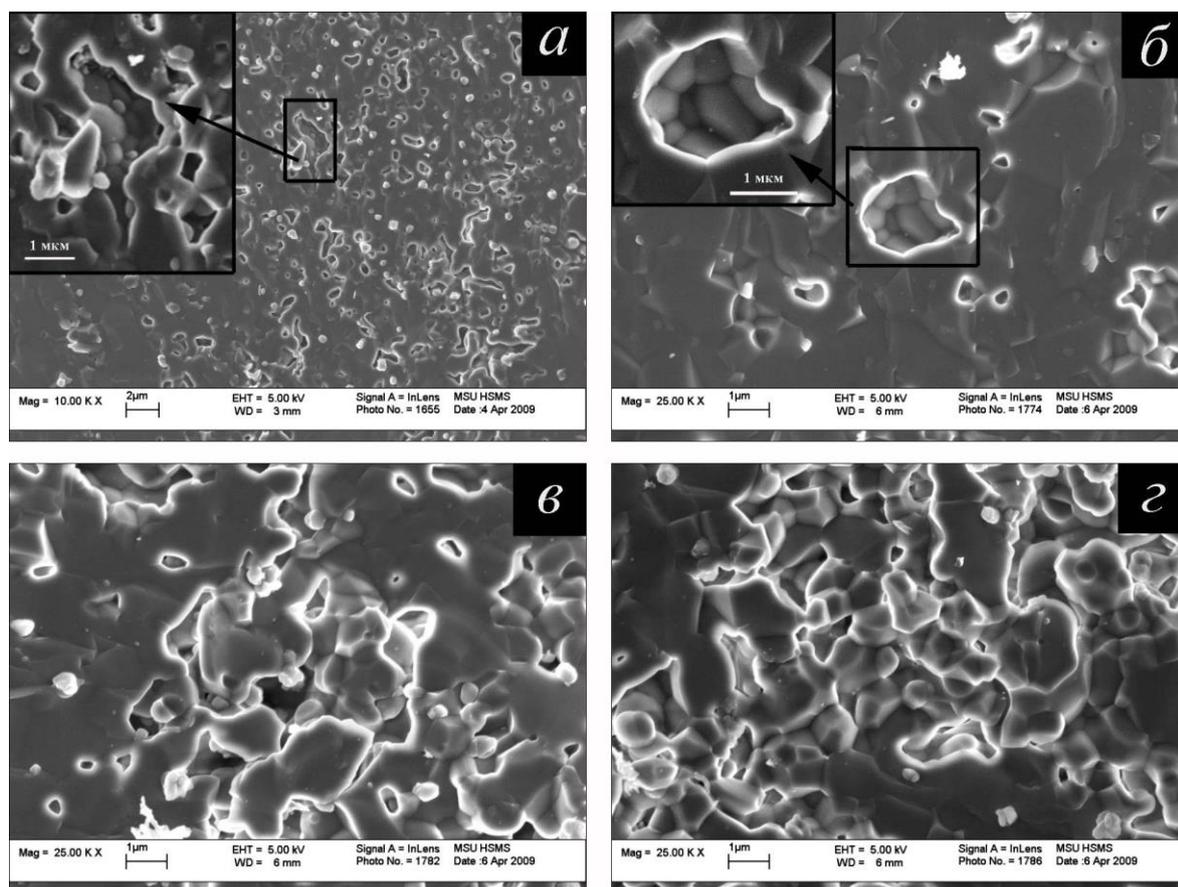


Рис. 4.3.2. СЭМ-изображения микроструктуры керамики, полученной из порошков с различным размером частиц: а – 40 нм, б – 60 нм, в – 300 нм, г – 350 нм, соответственно (метки: а – 2 мкм, б, в, г, – 1 мкм).

Материал, полученный из порошка с размером частиц 40 нм (рис.4.3.2, а), состоит кристаллов размером от 0,25 до 0,5 мкм, с крупными 1-2 мкм и мелкими 0,1-0,5 мкм порами. Структура материала из порошка с размером частиц 60 нм (рис. 4.3.2, б) сложна кристаллами размером от 0,5 до 0,8 мкм, размеры и содержание пор отличаются от предыдущего материала незначительно. Средний размер кристаллов в керамике из порошка с размером частиц 300 нм (рис. 4.3.2, в)

составляет от 0,8 до 1 мкм. Поры крупные, в основном, сообщающиеся, их объемное содержание порядка 15-20%. Структура керамики из порошка с размером 350 нм (рис.4.3.2, г), сходна с предыдущей: имеются сообщающиеся поры в количестве до 20 об.%, средний размер кристаллов составляет от 0,8 до 1 мкм, угол тройных стыков зерен близок к 120 град.

На рис. 4.3.3 представлены микрофотографии излома керамики, дающие представления о размерах и распределении пор, и на рис. 4.3.4 представлены гистограммы распределения в керамике пор по размерам, рассчитанные с помощью программы Image Analysis. С повышением размера частиц исходных порошков доля крупных пор в структуре материалов возрастает, а мелких – снижается.

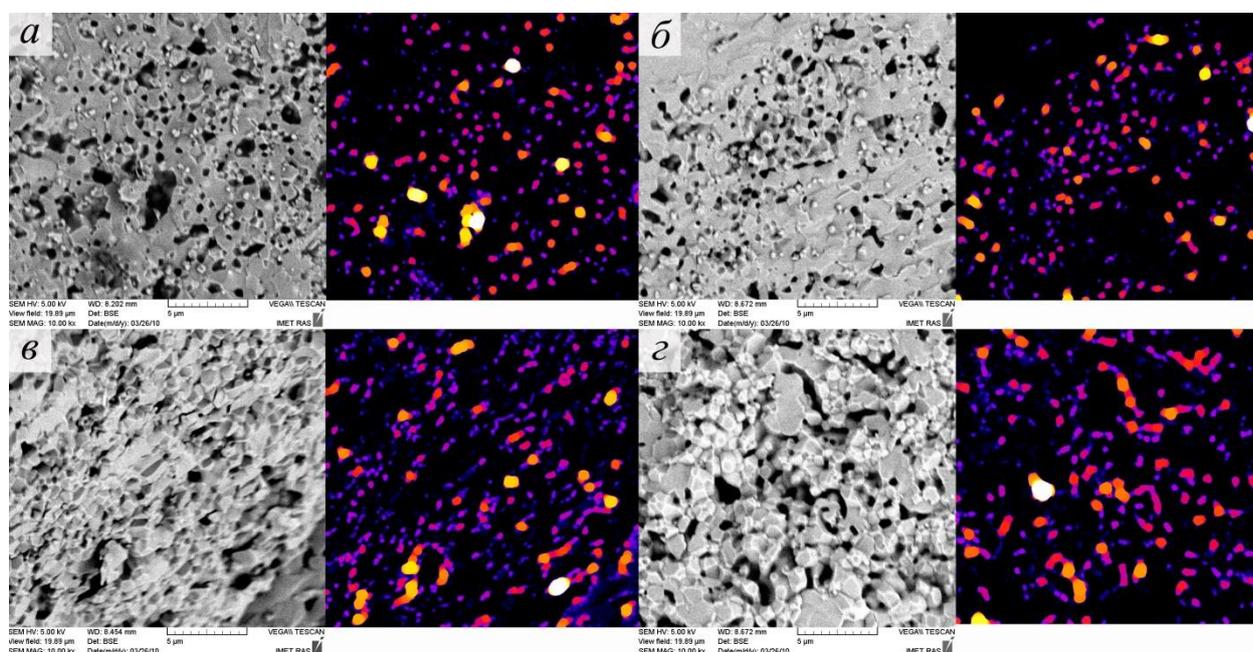


Рис. 4.3.3. СЭМ-микрофотографии излома керамики из порошков: а – 40 нм, б – 60 нм, в – 300 нм, г – 350 нм (метка – 5 мкм).

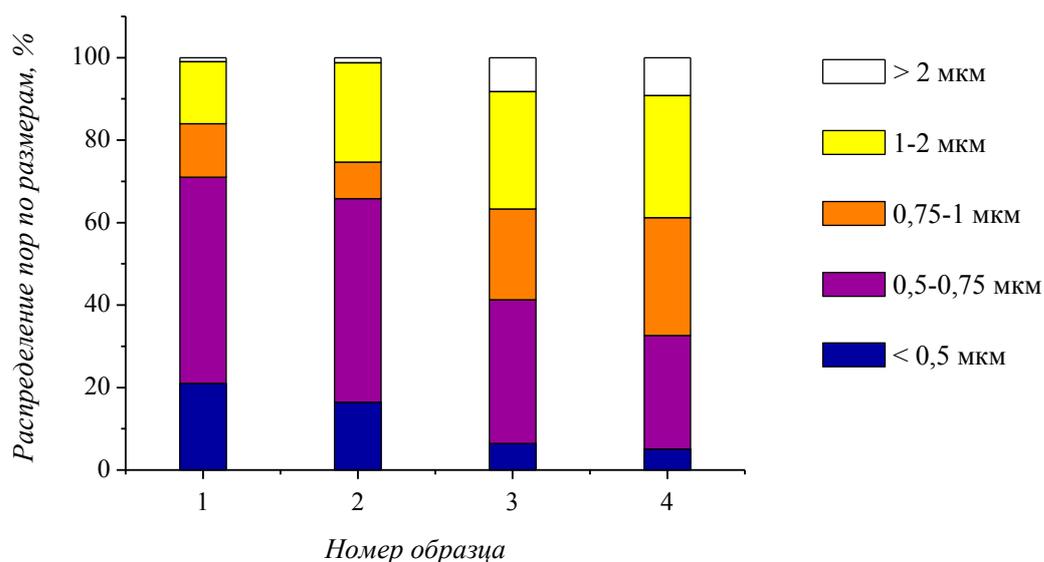


Рис. 4.3.4. Диаграммы распределения пор по размерам в керамике из порошков: 1 – 40 нм, 2 – 60 нм, 3 – 300 нм, 4 – 350 нм.

Таким образом, с ростом частиц исходного порошка от 40 до 350 нм увеличивается открытая пористость керамики от почти нулевой до 15%, растет доля крупных пор размером от 0,75 мкм, а мелких (до 0,75 мкм) - уменьшается, снижаются относительная плотность материала от 97 до 84% и прочность при изгибе от 75 до 40 МПа. Наибольшие показатели прочности при изгибе 84 МПа и плотности 96%, а также однородность кристаллов достаточно небольшого размера (до 0,5 мкм), достигнуты на керамике, полученной из прокаленного после синтеза при 700 °С порошка со средним размером частиц 60 нм игольчатой формой. В указанном материале процессы спекания происходят наиболее активно: интервал спекания 850-1050°С, усадка 22,8%, достигается низкая открытая пористость 0,5%.

Следует отметить, что наилучшие свойства были получены для керамики, изготовленной из прокаленного при 700°С порошка. В этой связи можно рекомендовать термическую обработку порошков после синтеза при 700°С для получения керамики с повышенными плотностью и прочностью.

4.4 Условия спекания

В данном подразделе описаны свойства керамики, спеченной в различных атмосферах: на воздухе и в вакууме. Приведены результаты опытов по горячему прессованию.

4.4.1 Спекание в вакууме

Обжиг в вакууме при температурах 1000 и 1200 °С с выдержкой 1 ч. проводили на прессовках, полученных при давлении 83 МПа из порошков ГА группы 1 и группы 2 из табл. 4.1 (18 и 65 нм (ма)), а также с гидростатическим прессованием (ГСП). В таблице 4.4 приведены значения прочности при изгибе материалов, полученных при различных условиях.

Таблица 4.4.

Прочность при изгибе материалов групп 1 и 2,
полученных обжигом в воздушной среде и в вакууме, МПа

Среда обжига	Температура обжига, °С	Группа материала, без и с ГСП			
		1 (18 нм)	1, ГСП	2 (65 нм)	2, ГСП
Воздух	1000	40	90	35	-
Вакуум	1000	30	30	45	50
Воздух	1200	50	120	55	170
Вакуум	1200	130	145	155	55

Прочность при изгибе материалов группы 1, полученных без и с ГСП, и обожженных при 1000 °С в вакууме составила 32 и 27 МПа. При этом плотность этих материалов составляет 60 и 76% от теоретической, и открытая пористость – 35 % и 20%, соответственно (обжиг в атмосфере воздуха при тех же условиях дает 38 и 90 МПа, соответственно). Прочность при изгибе материалов группы 1 без ГСП и с ГСП, полученных при 1200°С, достигает 130 и 145 МПа, соответственно (обжиг на воздухе дает 32 и 27 МПа). Относительная плотность этих материалов составляет 92 и 96 % и открытая пористость – 0,3 и 0,1 %, соответственно. Материалы группы 2 после обжига при 1000 °С обладают прочностью при изгибе 46 и 51 МПа, плотностью 91 и 72 % от теоретической, открытой пористостью 2 и 25%, соответственно. Обжиг при 1200 °С приводит к прочности материалов группы 2 –

155 и 54 МПа (55 и 170 МПа – обжиг в атмосфере воздуха) при плотности 93 и 96 %, открытой пористости 0,2 и 0,1%, соответственно. При этом образцы, полученные с ГСП, после обжига содержали многочисленные трещины, возможно, возникшие за счет захвата воздуха и возникновения перепрессовочных трещин в заготовке при приложении дополнительного давления по всему ее объему.

На рис. 4.4.1 представлены микрофотографии излома керамики, полученной из порошков группы 1 и 2 без ГСП и с ГСП обжигом в вакууме. Материал, полученный без ГСП обжигом при 1000°C, сложен частицами размером 0,1-0,2 мкм, однородными по размеру и распределению в поровой фазе. При 1200°C кристаллы имеют размеры до 1-1,4 мкм, поры в основном межкристаллические размером до 1 мкм, их объемное содержание достигает ~10%. Микроструктура материала, полученного с ГСП обжигом при 1000°C, сложена частицами до 0,1-0,2 мкм, объединенными в крупные спеченные конгломераты размерами до 0,5 мкм, разделяющие поровую фазу на сообщающиеся поровые каналами \varnothing от 0,1 до 0,5 мкм. При 1200°C керамика состоит из кристаллов размером от 0,6, до 2 мкм, содержит межкристаллические поры до 0,5 мкм, их объемное содержание достигает ~5%. Материал, полученный из порошка гр. 2 с ГСП обжигом при 1000°C состоит из частиц размером до 0,2 мкм, спеченных в более крупные агломераты до 0,5-1 мкм, достаточно равномерно распределенных в поровой фазе. При температуре обжига 1200°C материал составляют кристаллы размером в среднем 1-1,5 мкм; объемное содержание пор достигает ~10%.

Структуру материалов, полученную обжигом при 1000°C из порошков гр. 1 и 2, можно назвать начальной при спекании керамики, тогда как структуру при 1200°C - конечной. По СЭМ-фотографиям видно, что на начальной стадии спекания вакуумирование приводит к снижению пористости, увеличению площади контактов, достижению более равномерной структуры. На конечной стадии спекания количество и размеры пор уменьшаются, размер кристаллов увеличивается. С увеличением размеров частиц исходных порошков начальная стадия спекания (1000°C) характеризуется уменьшением пористости, увеличением площади контактов частиц при примерно одинаковом их размере; при 1200°C с увеличением

размеров частиц исходных порошков пористость немного увеличивается от 5 до 10 %, размер кристаллов керамики уменьшается в среднем от 1,5 до 1,0 мкм.

Таким образом, проведение обжига в вакууме позволяет получить беспористый материал вследствие того, что оставшиеся после стадии прессования в порах газы интенсивно удаляются и не препятствуют их зарастанию. Обжиг в вакууме при 1200°C позволяет повысить прочность при изгибе в 2,5-3 раза материалов, полученных из нанопорошков без применения ГСП. Для материалов, полученных прессованием с использованием ГСП, обжиг в вакууме оказался не эффективным.

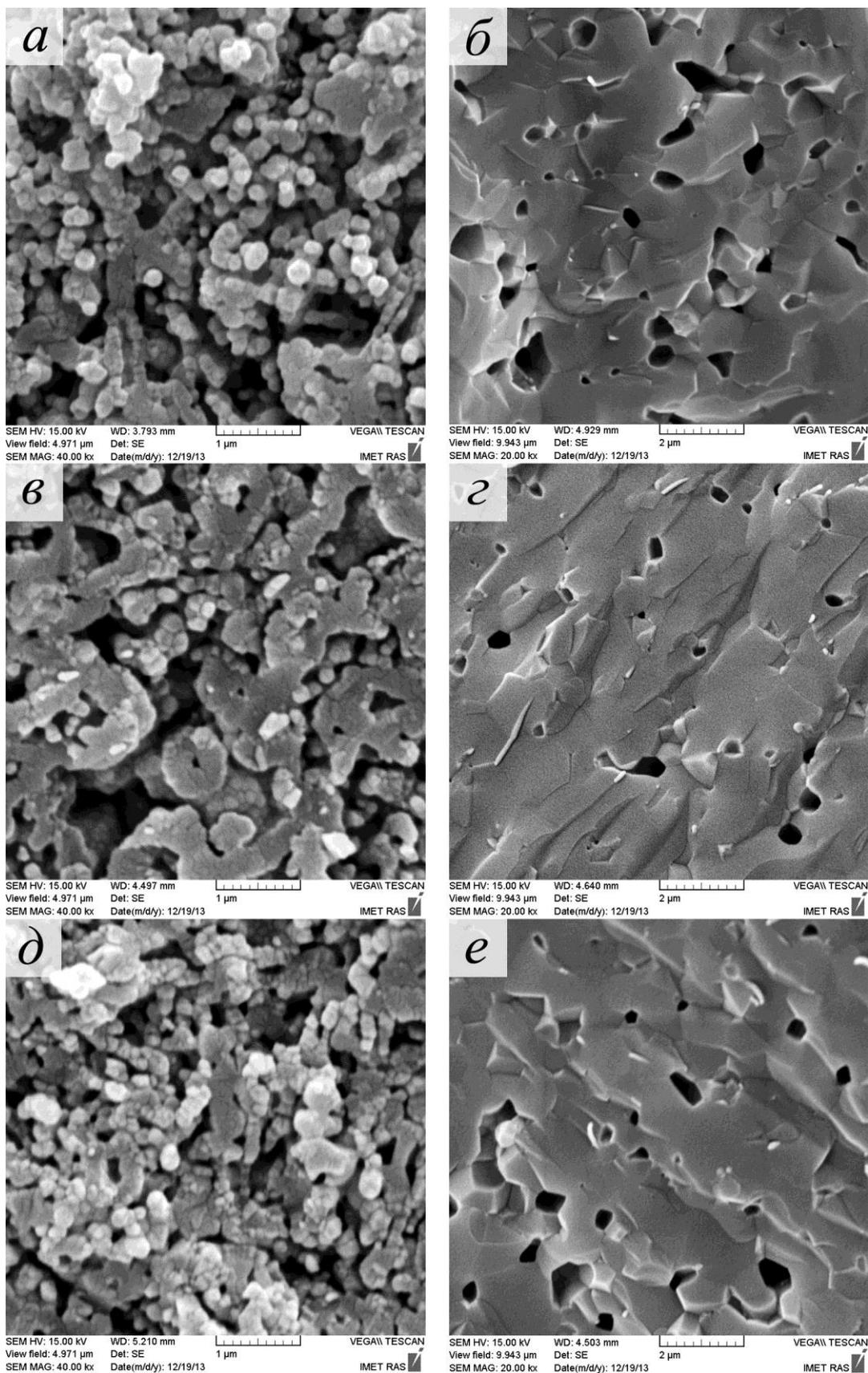


Рис.4.4.1. СЭМ-фотографии керамики, полученной обжигом в вакууме: а – гр.1 без ГСП 1000°С, б – гр. 1 без ГСП 1200°С; в – гр.1 с ГСП 1000°С, г – гр. 1 с ГСП 1200°С; д – гр.2 с ГСП 1000°С, е – гр. 2 с ГСП 1200°С.

4.4.2 Горячее прессование

В работе проводили сравнительное исследование свойств материалов, полученных путем холодного прессования исходного порошка гр. 1 и последующего спекания на воздухе и методом горячего прессования. Горячее прессование предварительно отпрессованного исходного гидроксипатита проводили при давлении 30 МПа в атмосфере азота при температурах 800, 900, 1000, 1100, 1200, 1300 °С и выдержкой 30 мин.

Относительная плотность предварительных прессовок составила в среднем 40 ± 5 %. С увеличением температуры спекания с 900 до 1300 °С относительная плотность материалов возрастает от 50 до 92 % и от 60 до 97 %, соответственно, полученных спеканием на воздухе и горячим прессованием (рис.4.4.3, а). При этом скорость уплотнения выше в случае горячего прессования. Например, при 1000 °С относительная плотность керамики составляет 58 % после спекания на воздухе и 93 % – после спекания под давлением, а при 1200 °С – 78 и 97 %, соответственно.

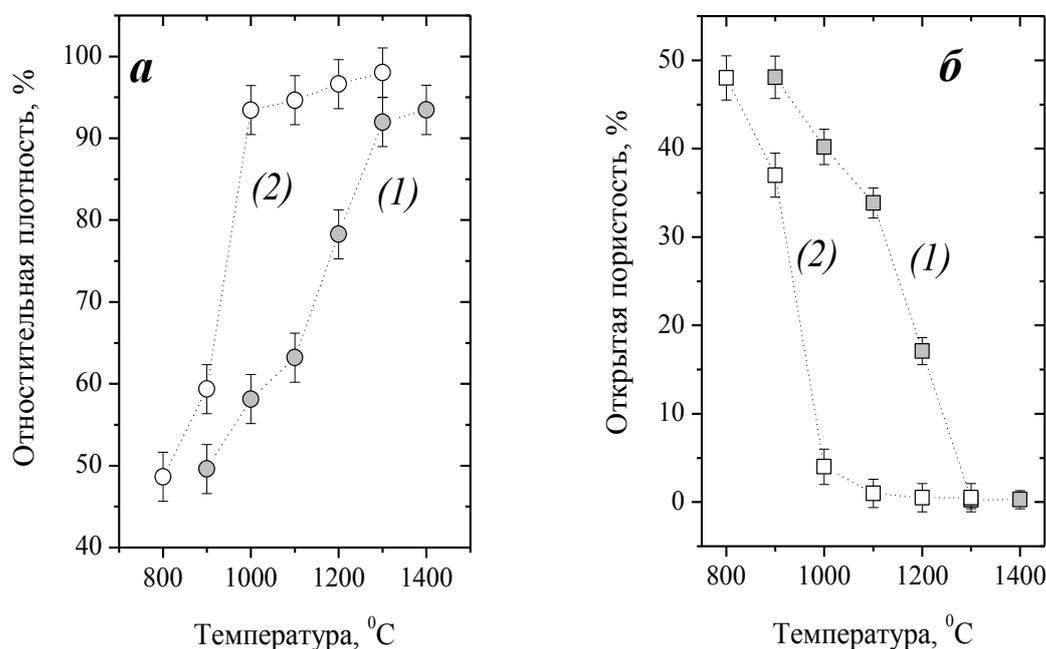


Рис. 4.4.3. Зависимость открытой пористости (а) и относительной плотности (б) материалов от температуры: (1) – спекания на воздухе, (2) – горячего прессования.

Открытая пористость материалов с ростом температуры спекания от 900 до 1300 °С уменьшается соответственно от 48 до 0 % при традиционном спекании и от 37 до 0,5 % при горячем прессовании (рис. 4.4.3, б). Аналогично, уменьшение пористости происходит интенсивнее при приложении давления при спекании. При 1000°С открытая пористость составляет 40 и 4 %, а при 1200°С – 17 и 0,5%, соответственно, для первого и для второго методов.

По данным СЭМ поверхность скола материалов, полученных спеканием на воздухе при 1000 °С (рис. 4.4.4, а) представлена частицами округлой формы 0,2-0,4 мкм, однородными по размеру, с небольшой площадью контакта: частицы находятся в стадии припекания. При 1100 °С (рис. 4.4.4, в) наблюдается рост частиц до 0,3-0,5 мкм и площади их контактов при большом содержании поровой фазы. При дальнейшем увеличении температуры до 1200 °С (рис. 4.4.4, д) структура сложена кристаллами размером 1-2 мкм, объемное содержание пор снижается. При 1300 °С материал состоит из кристаллов 2-4 мкм, на стыке которых находятся включения пор до 0,5 мкм (рис. 4.4.4, ж).

При горячем прессовании при 1000 °С (рис. 4.4.4, б) материал плотный с небольшим значением общей пористости – до 5-10 %, состоит из хорошо выраженных кристаллов размером 80-120 нм. Увеличение температуры горячего прессования до 1100 °С приводит к незначительному росту кристаллов до 0,2-0,4 мкм, с редким включением крупных пор. При 1200 и 1300 °С средний размер кристаллов составляет 0,8-2,0 и 2-3 мкм, соответственно, поры внутрикристаллические до 0,1-0,2 мкм. Таким образом, согласно данным СЭМ, при горячем прессовании порошков ГА уже при 1000 °С происходит однородная кристаллизация, относительная равномерность которой сохраняется при дальнейшем повышении температуры до 1200-1300 °С, тогда как выраженность кристаллов при традиционном спекании хорошо проявляется только при 1200 °С с сохранением достаточно высокой пористости.

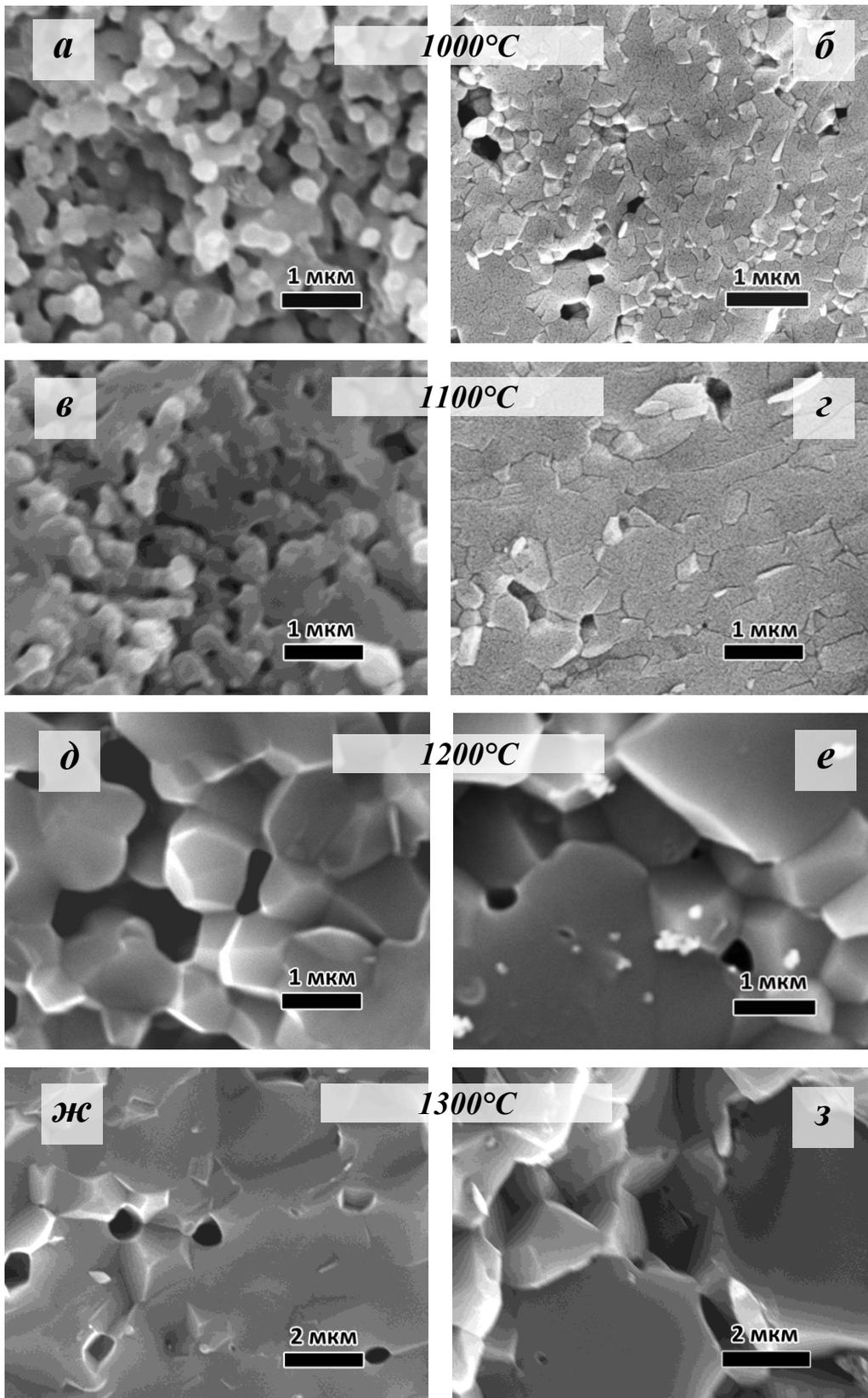


Рис. 4.4.4. Микрофотографии керамики, полученной традиционным спеканием на воздухе (слева: а, в, д, ж) и горячим прессованием (справа: б, г, е, з) при температурах: а,б – 1000 °С, в,г – 1100 °С, д,е – 1200 °С, ж,з – 1300 °С.

Исследование закономерности механических свойств полученных материалов проводили по измерению микротвердости материалов по Виккерсу. Твердость керамики, полученной спеканием на воздухе монотонно возрастает с температурой (рис. 4.4.5, а), достигая при 1000 и 1300 °С значений 0,1 и 3,6 ГПа, соответственно. Значения микротвердости материалов, полученных горячим прессованием, выше и при 1000 °С достигают уже 4,2 ГПа. Однако, зависимость микротвердости от температуры имеет максимум при 1100 °С со значением 5,6 ГПа и затем снижается до 4,4 ГПа при 1300 °С. Увеличение значений можно объяснить снижением дефектности кристаллов и повышением плотности материала; дальнейшее снижение, видимо, связано с ростом кристаллов, следовательно, с уменьшением протяженности их границ, являющихся препятствием для распространения микротрещин. Различие в значениях микротвердости для обоих методов при похожих зависимостях роста зерна с температурой связано с вкладом высокой пористости при спекании на воздухе и достижении высокой плотности при спекании под давлением уже при невысоких температурах (1000 °С).

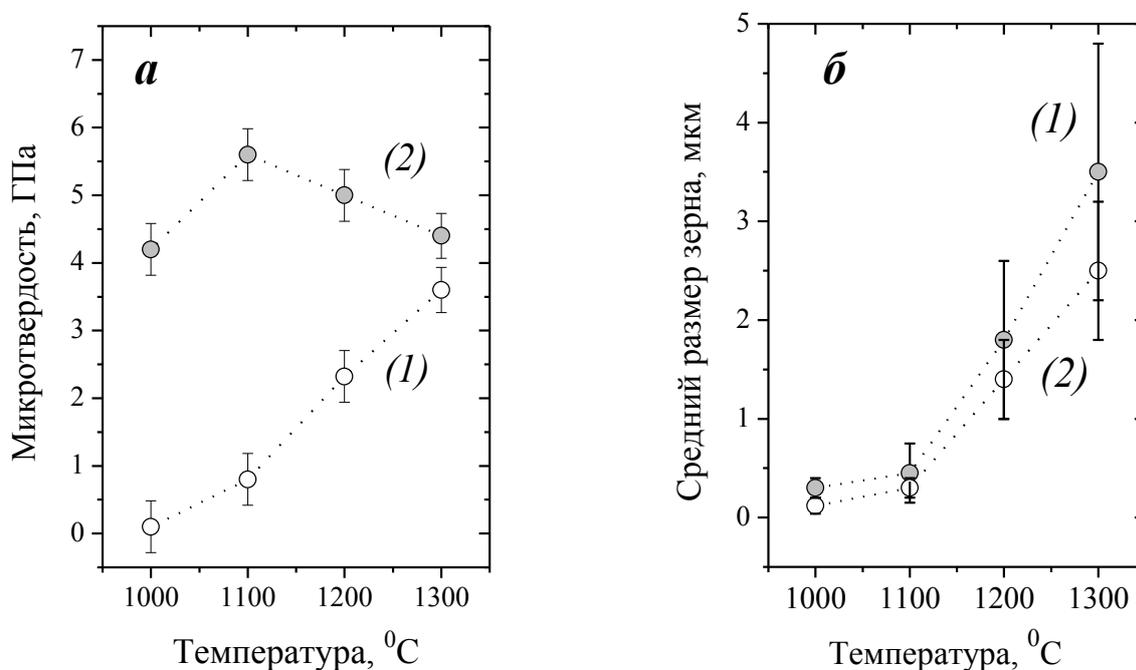


Рис. 4.4.5. Зависимость микротвердости (а) и среднего размера кристалла (б) гидроксиапатита от температуры: (1) – спекания на воздухе, (2) – горячего прессования.

Высокие значения микротвердости, полученные при горячем прессовании, связаны с тем, что к движущей силе спекания добавляется внешнее усилие, под действием которого происходят процессы ползучести. Известно, что при спекании частиц силы всестороннего сжатия, возникающие за счет поверхностного натяжения, при размере частиц примерно 1 мкм, составляют 0,5 МПа [152, 153]. При размере частиц, составляющем доли микрона, давление существенно повышается [115]. Таким образом, при приложении даже незначительных напряжений увеличивается подвижность системы, и спекание существенно ускоряется. При приложении механического напряжения (в данном случае – давление прессования 30 МПа) в материале происходит интенсивное перемещение элементов структуры кристаллической решетки к внешним поверхностям и, следовательно, рост кристаллов и удаление пор [70].

Согласно данным рентгенофазового анализа, состав всех керамических материалов, полученных обжигом на воздухе и горячим прессованием в среде азота при температурах от 800 до 1200°C, соответствует однофазному ГА (*JCPD № 09-0432*). При повышении температуры горячего прессования от 800 до 1100°C происходит заметное увеличение интенсивности и выраженности основных пиков ГА (рис. 4.4.7, а), что указывает на увеличение степени закристаллизованности материалов и рост частиц. При дальнейшем увеличении температуры (1200-1400°C) интенсивность увеличивается незначительно, что свидетельствует о стабилизации дальнего порядка в решетке и полной закристаллизованности структуры ГА. Параметры a и c кристаллической решетки ГА остаются примерно постоянными ($a=9,428 \text{ \AA}$ и для $c=6,891 \text{ \AA}$) в интервале температур спекания 900-1100°C – для спекания на воздухе и 800-1000°C – для спекания под давлением (рис. 4.4.7, б). С ростом температуры обработки параметр a уменьшается, а параметр c увеличивается, причем для метода горячего прессования – более интенсивно. Так, после спекания при 1200 °C на воздухе значения параметров $a=9,426 \text{ \AA}$ и $c=6,893 \text{ \AA}$; после спекания под давлением $a=9,419 \text{ \AA}$ и $c=6,901 \text{ \AA}$.

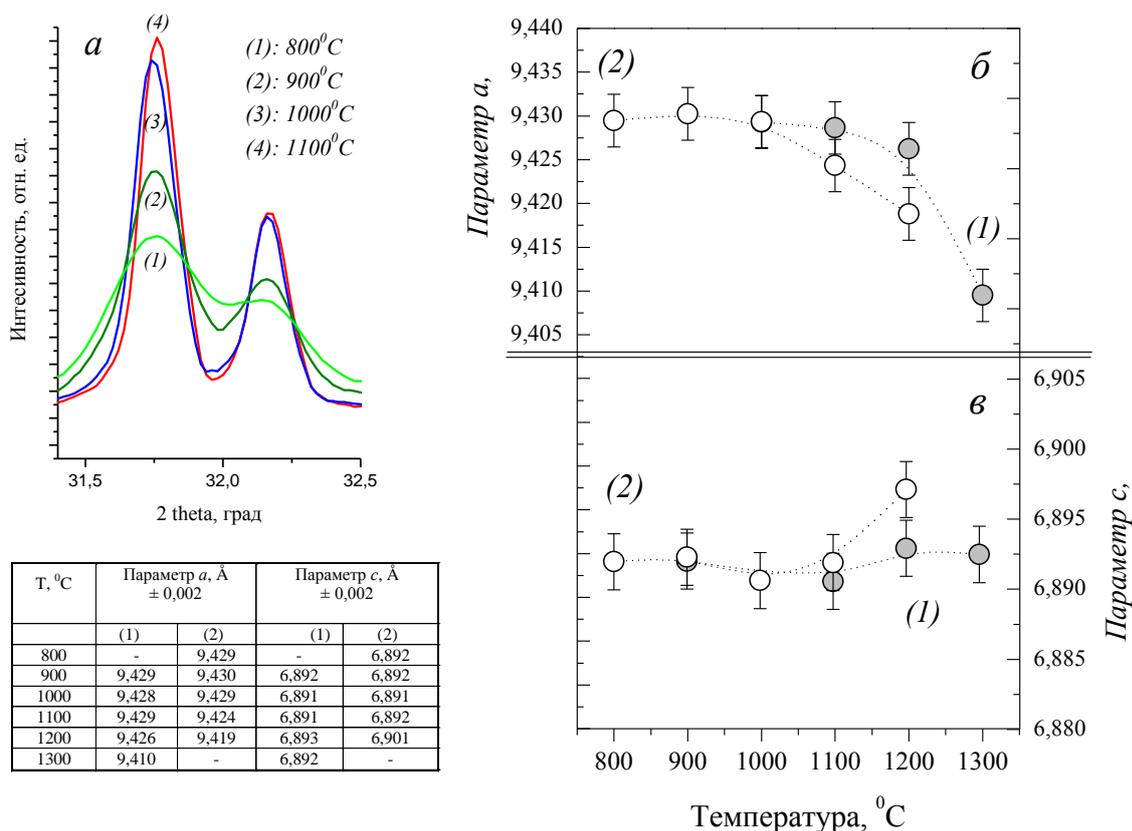


Рис. 4.4.7. Данные рентгено-структурного анализа: (а) – фрагмент дифрактограмм ГА, полученных горячим прессованием при различных температурах, (б, в) – зависимость параметров кристаллической решетки ГА от температуры: (1) – спекания на воздухе, (2) – горячего прессования.

Средний размер ОКР материалов монотонно растет с температурой спекания, на конечных температурах остается примерно постоянным и составляет при 900 и 1200 °С: 47 и 73 нм – при спекании на воздухе; 39 и 72 нм – при горячем прессовании (рис. 4.4.8, а). Применительно к керамическим материалам размеры ОКР мы рассматриваем как размеры субкристаллов (кристаллитов), составляющих крупные кристаллы; их изменение может быть пропорционально изменению кристаллов керамики и, следовательно, ее свойств. Характер процессов роста ОКР при увеличении температуры спекания можно рассматривать при построении графика зависимости $(\ln D) - (1/T)$ (рис. 4.4.8, б) и разделении данных на два интервала. Первый (I) интервал соответствует периоду интенсивного роста значений ОКР, вероятно, связанного с процессами кристаллизации частиц из аморфной фа-

зы, оставшейся в большом количестве после синтеза, процессами совершенствования кристаллической решетки, формирования регулярности структуры. В этот период происходят процессы роста кристаллов посредством массопереноса в приповерхностных слоях за счет поверхностной и граничной диффузии по вакантным узлам [70]. Этот интервал соответствует температурам 900-1200 °С для традиционного спекания, и 800-1000 °С для спекания под давлением. Второй период отвечает стабильному состоянию, при котором дальний порядок решетки уже сформирован, значения ОКР почти не изменяются, и основная энергия затрачивается на спекание материала посредством перемещения вакансий по границам и объему кристаллов при диффузионно-вязком течении: 1200-1400 °С и 1000-1200 °С для методов спекания на воздухе и горячего прессования, соответственно.

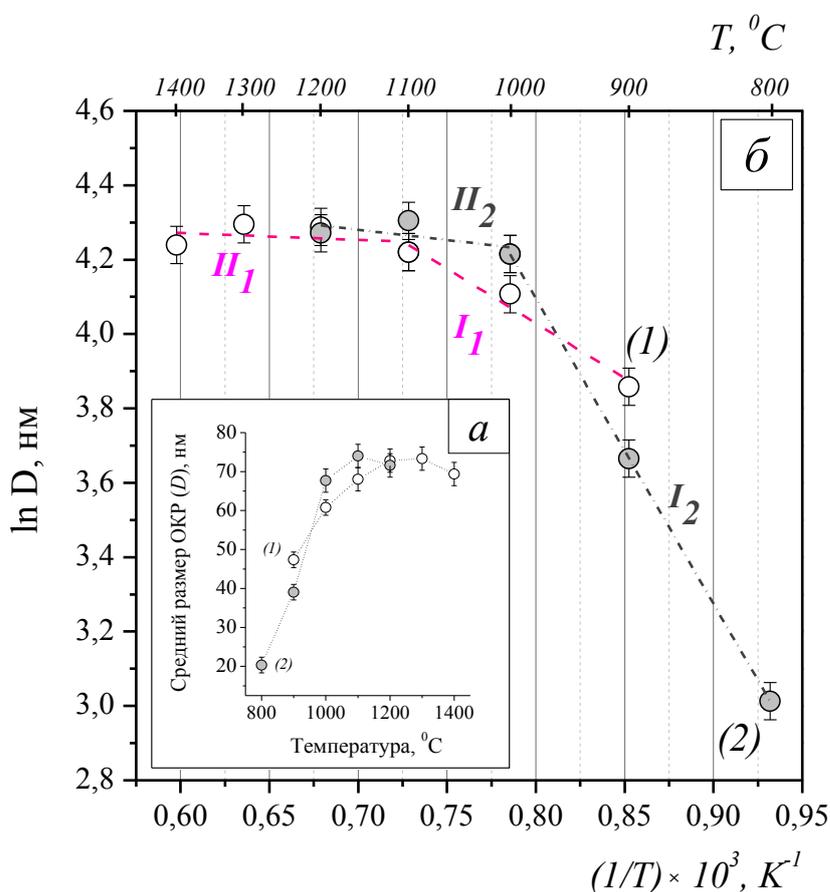


Рис. 4.4.8. Зависимость ОКР полученных материалов от температуры: (1) – спекания на воздухе, (2) – горячего прессования.

Таким образом, метод горячего прессования в графитовых пресс-формах является эффективным для получения плотной керамики на основе гидроксипатита с повышенными показателями механических свойств. При этом к движущей силе спекания добавляется внешнее усилие, повышающее подвижность системы и ускоряющее спекание. Благодаря более низким температурам по сравнению с обычным спеканием рост кристаллов ограничивается и достигается более мелкозернистая однородная структура.

4.5 Зависимость прочности керамики от размера кристаллов

На рис. 4.4.9, а приведен график зависимости среднего размера кристаллов керамики, полученной из изученных в работе порошков групп 1, 2, 3, 4, 5. Керамические материалы были получены по одной технологической схеме: из порошков были изготовлены прессовки при давлении 80 МПа, обжиг проводили при 1200 °С со скоростью нагревания 10 °С/мин и выдержкой 2 ч. Увеличение средних размеров частиц исходного порошка в основном приводит к росту кристаллов керамики. Так, для порошков с размерами частиц 18-70 нм размер кристаллов керамики находится в пределах от 0,5 до 1,25 мкм; для порошка с размерами ~300-350 нм, кристаллы керамики растут до 1,5 мкм. Рассмотрение хода какой-либо характеристики, в частности, размера кристалла керамики, от размера частиц порошка показывает, что в каждой группе прослеживается достаточно заметная зависимость. Однако в совокупности всех результатов эти зависимости становятся менее явными, наблюдается большой разброс значений, что связано, скорее всего, с различием в условиях проведения экспериментов, такими как метод получения порошка, условия сушки, и даже незначительные на первый взгляд погодные условия, и т.п.

При рассмотрении графика зависимости прочности при изгибе керамики от среднего размера составляющих ее кристаллов, основной ход происходит в сторону снижения значений прочности с ростом кристаллов (рис. 4.4.9, б). Так, прочность при изгибе лежит в пределах 75-85 МПа для керамики с кристаллами 0,5-1,0 мкм, 30-50 МПа – для керамики с кристаллами 1,0-2,0 мкм.

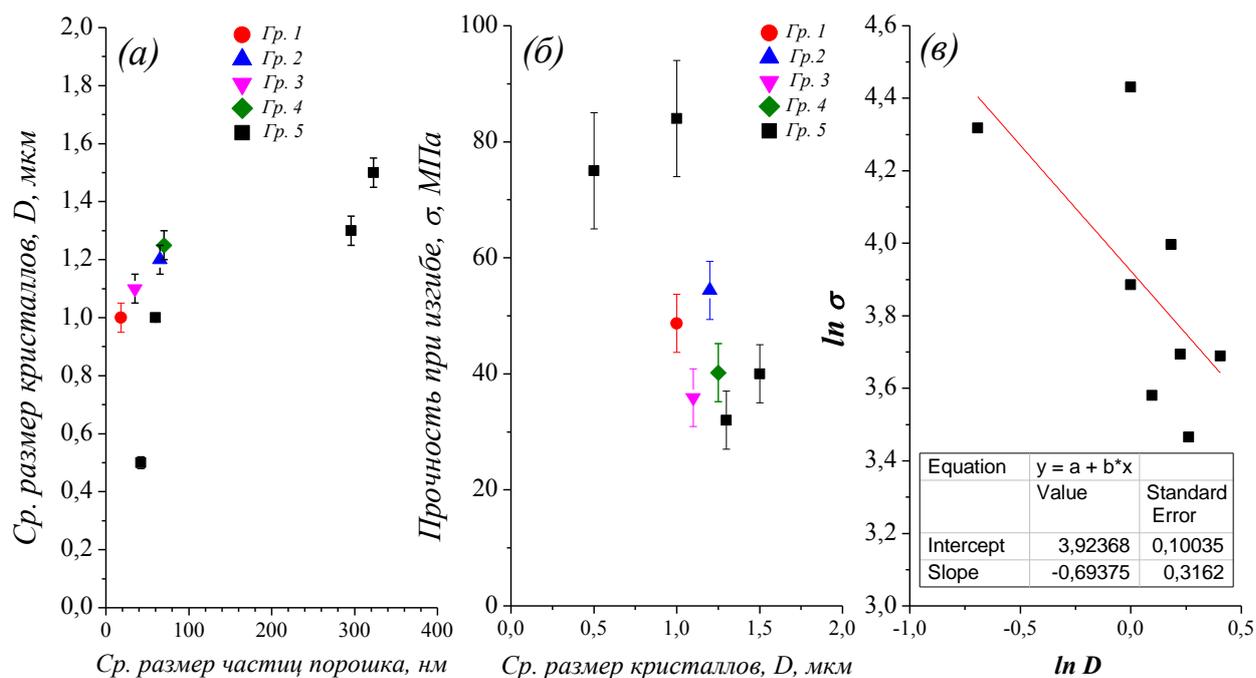


Рис. 3.3.12. Графики зависимости среднего размера кристаллов керамики (а) и прочности при изгибе (б) от среднего размера частиц порошка.

5 Заключение и выводы

В настоящей работе, в соответствии с поставленной целью, технологию получения керамики с повышенными прочностными характеристиками и размером кристаллов, приближающимся к нанометровым, рассматривали как эволюцию структуры материала на различных технологических этапах: от синтеза порошков и формования из них заготовки до обжига изделия.

В работе приведены результаты исследований влияния условий синтеза на дисперсность и морфологию конечных порошков, представлены результаты исследования процессов формирования микроструктуры и изменения механических свойств керамики в зависимости от дисперсности исходных порошков, плотности полуфабриката, среды и температуры обжига, в том числе при использовании горячего прессования.

По результатам проведенных исследований можно сформулировать следующие выводы.

1. Продуктом осаждения из водных растворов нитрата кальция и гидрофосфата аммония стехиометрического соотношения при $\text{pH}=11-12$ является низкоакристаллизованный порошок ГА (до 40 масс.%) и β -ТКФ (до 60 масс. %). Формирование 100 %-ного ГА происходит при старении осадка в маточном растворе более 24 ч. Получаемый ГА является нанокристаллическим кальций-дефицитным, карбонат-содержащим.
2. При увеличении температуры синтеза от 0 до 80 °С снижается удельная поверхность от 98 до 54 м²/г, растет размер ОКР от 14 до 40 нм, увеличиваются параметры кристаллической решетки a – от 9,424 до 9,436 Å и c – от 6,892 до 6,904 Å, изменяется морфология частиц от изометрической до игольчатой.
3. Термообработка синтезированного порошка в интервале 400-1000°С приводит к укрупнению частиц от 40 до 350 нм и изменению их формы от игольчатой до гексагональной с равными поперечными размерами. Кажущаяся энергия активации роста частиц возрастает с увеличением размера частиц от 40 до 350 нм. Переход от нано- к микроразмерам частиц порошка происходит при температурах около 700-800 °С.
4. Установлено, что усадка, формирование микроструктуры и прочности при изгибе керамики зависят от температуры термообработки порошков. При этом оптимальной температурой обработки порошков является 700°С, при которой достигается максимум прочности при изгибе 85 МПа при среднем размере кристаллов керамики 0,5-0,8 мкм.
5. Продуктом синтеза методом механохимической активации в водной среде является нанокристаллический ГА с формой частиц, приближенной к игольчатой, длиной до 80 нм и шириной до 20 нм. На размер и морфологию незначительно влияет время старения осадка в маточном растворе, с ростом температуры старения от 20 до 60 °С частицы растут до 150 нм в длину и до 40 нм в ширину.
6. Повышение плотности и прочности при изгибе ГА-керамики достигнуто при использовании гидростатического прессования нанокристаллических порошков ГА (увеличение относительной плотности прессовок на 10-13%), горячим прессованием при пониженных температурах (снижение до 200°С) и обжигом в вакууме.

При этом керамика обладает мелкозернистой однородной структурой (размер кристаллов 80-150 нм), повышенной в среднем на 20% плотностью (до 97 % от теоретической) и повышенной в 2-3 раза прочностью при изгибе (до 170 МПа).

7. Для получения высокопрочной ГА-керамики, которую можно использовать в качестве материала перманентных имплантатов, установлены следующие приоритетные технологические условия. Синтез порошков следует проводить преимущественно методом механохимической активации из смесей оксида кальция и гидрофосфата аммония в водной среде 30-60 мин. без последующего старения продукта. Порошки после синтеза следует подвергать термообработке при 700 °С в течение 1 ч. Прессовать порошки - с использованием гидростатического прессования, обжиг проводить в вакууме при 1200 °С или горячим прессованием при 1000-1100 °С.

Литература

1. Hench L.L. Bioceramics: From concept to clinic. // J. Am. Ceram. Soc. 1991. Vol. 74. P. 1487-1510.
2. Doremus R.H. Review: Bioceramics. J. Mater. Sci.: Mater. Eng. 1992. Vol. 27. P. 285-297.
3. Саркисов П.Д., Михайленко Н.Ю. Биоактивные неорганические материалы для костного эндопротезирования // Техника и технология силикатов. 1994. Т. 1. № 2. С. 5-11.
4. Vallet-Regí M. Ceramics for medical applications. J. Chem. Soc., Dalton Trans. 2001. P. 97–108.
5. Баринов С.М., Комлев В.С. Биокерамика в медицине. М. : Наука, 2005. 284 с.
6. Сафронова Т.В., Путляев В.И. Медицинское неорганическое материаловедение в России: кальцийфосфатные материалы // Наносистемы: физика, химия, математика. 2013. Т. 4. № 1. С. 24-47.
7. Burg K.J.L, Porter S., Kellam J.F. Biomaterial developments for bone tissue engineering // Biomaterials. 2000. Vol. 21. P. 2347-2359.
8. Aoki H. Science and medical applications of hydroxyapatite. Tokyo : JAAS, 1991. – 245 с.
9. Jarcho M., Kay J., Gumaer K., Doremus R., Drobeck H. Tissue, cellular and subcellular events at the bone-ceramic hydroxyapatite interface // J. Bioengineering. 1977. V.1. P. 79-92.
10. Hench L., Splinter R., Greenlee T., Allen W. Bonding mechanisms at the interface of ceramic prosthetic materials // J. Biomed. Eng. 1971. Vol. 2. P. 117-141.
11. Грин Н., Стаут У., Тейлор Д. Биология. В 3-х томах под ред. Р. Сопера. М. : Мир, 1990. Т. 1. 365 с.
12. Безруков В.М., Григорьян А.С. Гидроксиапатит как субстрат для костной пластики: теоретические и практические аспекты проблемы // Стоматология. 1996. Т. 75. №5. С. 7-12.

13. Акопян Г.В., Хачатрян А.Г. Использование остеопластических материалов в стоматологической имплантологии // Ассоциация стоматологов Армении. Научно-практический журнал. 2012. Т. 7. Вып. 1. С.10-14.
14. Строганова Е.Е. Новые технологии создания и применения биокерамики в восстановительной медицине // Стекло и керамика. 2008. № 1. С. 36-38.
15. Suchanek W., Yoshimura M. Processing and properties of hydroxyapatite-based biomaterials for use as hard tissue replacement implants // J. Mater. Res. 1998. Vol. 13. №1. P. 94-117.
16. Liu D.M., Yang Q, Troszynski T. In vitro forming of calcium phosphate layer on sol-gel hydroxyapatite-coated metal substrates // J. Mater. Sci. Mater. Med. 2002. Vol. 13. № 10. P. 965-972.
17. Карлов А.В. Использование имплантатов с биоактивным покрытием при лечении переломов ослабленных костей / Тр. конгресса Человек и его здоровье. СПб. 1999. С. 55.
18. Воложин А.И., Курдюмов С.Г., Орловский В.П., Баринов С.М. и др. Создание нового поколения биосовместимых материалов на основе фосфатов кальция для широкого применения в медицинской практике // Технологии живых систем. 2004. Т.1, №1. С. 41-56.
19. Liu H., Webster T.J. Nanomedicine for implants: A review of studies and necessary experimental tools // Biomaterials. 2007. Vol. 28. P. 354-369.
20. Лукин Е.С. Современная высокоплотная оксидная керамика с регулируемой микроструктурой. Ч. IV. Технологические методы получения высокодисперсных порошков оксидов // Огнеупоры и техническая керамика 1996 . №9. С. 2-10.
21. Kalita S.J., Bhardwaj A., Bhatt H.A. Nanocrystalline calcium phosphate ceramics in Biomedical Engineering // Mater. Sci. Eng. 2007. Vol. 27. P. 441-449.
22. Navarro M., Michiardi A., Castano O., Pianeil J.A. Biomaterials in orthopaedics // J R Soc Interface. 2008. Vol. 5. P. 1137–1158.
23. Hench L. L., Polak J. M. Third-generation biomedical materials // Science. 2002. Vol. 295. P. 1014–1017.

24. Данильченко С.Н. Структура и свойства апатитов кальция с точки зрения биоминералогии и биоматериаловедения (обзор) // Вестник СумДУ. Серия физика, математика, механика. 2007. № 2. С. 33-59.
25. Jarcho M., Kay J., Gumaer K., Doremus R., Drobeck H. Tissue, cellular and subcellular events at the bone-ceramic hydroxyapatite interface // J. Bioengineering. 1977. Vol. 1. P. 79-92.
26. Gross K.A., Berndt C.C. Biomedical Applications of Apatites // Reviews in mineralogy and geochemistry. No. 48. P. 631-672.
27. Yamashita T. Reconstruction of surgical skull defects with hydroxyapatite ceramic buttons and granules // Acta Neurochir. 1988. No. 90. P. 157-162.
28. Lee I.S., Kim D.H., Kim H.E., Jung Y.C., Han C.H. Biological performance of calcium phosphate films formed on commercially pure Ti by electron-beam evaporation // Biomaterials. 2002. Vol. 23. No. 2. P. 609-615.
29. Калита В.И. Физика и химия формирования биоинертных и биоактивных поверхностей на имплантатах // Физика и химия обработки материалов. 2000. № 5. С. 28-45.
30. Luo Z.S., Cui F.Z., Feng Q.L. In vitro and in vivo evaluation of degradability of hydroxyapatite coatings synthesized by ion-beam assisted deposition // Surf. Coat. Technol. 2000. Vol. 131. No. 1-3. P. 192-195.
31. Баринов С. М. Керамические и композиционные материалы на основе фосфатов кальция для медицины // Успехи химии. 2010. Т. 79. № 1. С. 15-13.
32. Silva G.A., Coutinho O.P., Ducheyene P., Reis R.L. Materials in particulate form for tissue engineering. 2. Applications in bone // J. Tissue Eng. Regen. Med. 2007. Vol. 1. P. 97-109.
33. Nudelman F., Pieterse K., George A., Bomans P.H., Friedrich H., Brylka L.J., Hilbers P.A., de With G., Sommerdijk N.A. The role of collagen in bone apatite formation in the presence of hydroxyapatite nucleation inhibitors // Nat Mater. 2010. Vol. 9. No. 12. P. 1004-1009.
34. Weiner S., Traub W., Wagner H.D. Lamellar bone: structure-function relations // J Struct Biol. 1999. Vol. 126. No. 3. P. 241-55.

35. Gideon A. Introduction to bone biology // *Bone*. 1992. No. 3. P. 534.
36. Mukherjee A. Biomimetics learning from nature. In *Tech*. 2010. 534 p.
37. Dey A., Bomans P. H. H., Müller F. A., Will J., Frederik P. M., G de With, Sommerdijk A. J. M. The role of prenucleation clusters in surface-induced calcium phosphate crystallization // *Nature Materials*. 2010. Vol. 9. No. 12. P. 1010-1014.
38. Афанасьев Ю.И., Елисеев В.Г. Соединительные ткани. Гистология: Учебник. Под ред. Ю.И. Афанасьева, Н.А. Юриной - 4-е изд. Перераб. и доп. - М. : Медицина, 1989. С. 186-236.
39. Boskey A. Bone mineral crystal size // *Osteoporos Int*. 2003. Vol. 14. P.16–21.
40. Glimcher M.J. Bone: nature of the calcium phosphate crystals and cellular, structural, and physical chemical mechanisms in their formation // *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*. Mineralogical Society of America. 2006. Vol. 64. P. 223-282.
41. Suvorova E.I., Petrenko P.P., Buffat P.A. Scanning and transmission electron microscopy for evaluation of order/disorder in bone structure // *Scanning*. 2007. Vol. 29. P. 162-170.
42. Landis W.J. The strength of a calcified tissue depends in part on the molecular structure and organization of its constituent mineral crystals in their organic matrix // *Bone*. 1995. Vol. 16. P. 533-544.
43. Kim H.M., Rey C., Glimcher M.J. Isolation of Calcium-Phosphate Crystals of Bone by non-aqueous methods at low temperature // *J. Bone Miner. Res*. 1995. Vol.10. P. 1589-1601.
44. Eppell S.J., Tong W., Katz J.L. et al. Shape and size of isolated bone mineralites measured using atomic force microscopy // *J. Orthop. Res*. 2001. Vol. 19. P. 1027-1034.
45. Meneghini C., Dalconi M.C., Nuzzo S. et al. Rietveld refinement on X-Ray diffraction patterns of bioapatite in human fetal bones // *Biophysical Journal*. 2003. Vol. 84. P. 2021-2029.
46. LeGeros R., LeGeros J. Phosphate minerals in human tissues // in: *Phosphate minerals*, eds. J.O. Nriagu and P.B. Moore. Berlin : Springer, 1984. P. 351-385.

47. Beniash E., Metzler R., Lam R.S.K., Gilbert P.U.P.A. Transient amorphous calcium phosphate in forming enamel // *J. Struct. Biol.* 2009. Vol. 166. P. 133-143.
48. Posner A. S., Betts F. Synthetic amorphous calcium phosphate and its relation to bone mineral structure // *Acc. Chem. Res.* 1975. Vol. 8. P. 273–281.
49. Cölfen H. Biomineralization: A crystal-clear view // *Nat. Mater.* 2010. Vol. 9. No. 12. P. 960-961.
50. Эппле М., Биоматериалы и биоминерализация. // Томск : Изд-во Ветер, 2007. 166 с.
51. Вересов А.Г., Путляев В.И., Третьяков Ю.Д. Химия неорганических биоматериалов на основе фосфатов кальция // *Рос. Хим. Ж.* 2004. Т. XLVIII. № 4. С. 52-64.
52. Каназава Т. Неорганические фосфатные материалы: Пер. с японского. Киев : Наукова думка, 1998. 295 с.
53. Орловский В.П., Суханова Г.Е., Ежова Ж.А. Родичева Г.В. Гидроксиапатитовая биокерамика // *Ж. Всес. Хим. Об-ва им. Д.И. Менделеева.* 1991. Т.36. № 6. С. 683-689.
54. Dorozhkin S.V. Calcium orthophosphates in nature, biology and medicine // *Materials.* 2009. Т. 2. С. 399.
55. Петровская Т.С., Шахов В.П., Верещагин В.И., Игнатов В.П. Биоматериалы и имплантаты для травматологии и ортопедии. Под ред. Т.С. Петровской. Томск. Изд. Томского политехнического университета. 2011. 366 с.
56. Орловский В.П., Ионов С.П. Изоморфное замещение иона гидроксид-иона на галогениды в гидроксиапатите и энергия связи этих ионов в Са-каналах // *Ж. неорг. химии.* 1995. Т. 40. № 12. С. 1961-1965.
57. Corno M., Orlando R., Civalleri B., Ugliengo P. Periodic B3LYP study of hydroxyapatite (001) surface modelled by thin layer slabs // *European Journal of Mineralogy.* 2007. Vol. 19. No. 5. P. 757-767.
58. Kay M.I., Young R.A, and Posner A.S. Crystal structure of hydroxyapatite // *Nature.* 1964. Vol. 204. P. 1050-1052.

59. Дорожкин С.В. К вопросу о химизме растворения фторапатита в кислотах // Ж. неорг. химии. 1993. Т. 38. № 7. С. 1106-1111.
60. Dickens B., Brown W.E. The crystal structure of $\text{CaKAs}_4\cdot 8\text{H}_2\text{O}$ // Acta Crystal. 1972. Vol. 28. № 3. P. 3056-3065.
61. Лукин Е.С. Современная высокоплотная оксидная керамика с регулируемой микроструктурой. Часть II. Обоснование принципов выбора добавок, влияющих на степень спекания оксидной керамики // Огнеупоры и техническая керамика. 1996. № 4. С. 2-13.
62. Gineste L., Gineste M., Ranz X., Elleftherion A., Guilhem A, Rouquet N, Frayssinet P. Degradation of hydroxylapatite, fluorapatite, and fluorhydroxyapatite coatings of dental implants in dogs // J Biomed Mater Res. 1999. Vol. 48. No. 3. P. 224-234.
63. Комлев В.С., Фадеева И.В., Гурин А.Н., Ковалева Е.С., Смирнов В.В., Гурин Н.А., Баринов С.М. Влияние содержания карбонат-групп в карбонатгидроксиапатитовой керамике на ее поведение *in vivo* // Неорганические материалы. 2009. Т. 45. № 3. С. 1-6.
64. Barralet J., Best S., Bonfield W. J. Carbonate substitution in precipitated hydroxyapatite: an investigation into the effects of reaction temperature and bicarbonate ion concentration. Mater. Res. 1998. Vol. 41. P. 79-86.
65. Karbovskiy V. L., Soroka A. P., Shpak A. P., Kasianenko V.H., Kurgan N.A. Quantum-mechanical calculations of the electronic structure and the atomic architecture of calcium and cadmium apatites // Reports of the National Academy of Sciences of Ukraine. 2010. № 7. P. 82-87.
66. Karin A. Hing, Lester F., Thomas Buckland Wilson Comparative performance of three ceramic bone graft substitutes // The Spine Journal. 2007. Vol. 7. No. 4. P. 475-490.
67. Hench L.L., Wilson J. An introduction to bioceramics. Boca Raton (FL): World Scientific. 1992. Vol. 20. 122 p.
68. Ohura K, Nakamura T, Yamamuro T, Kokubo T, Ebisawa Y, Kotoura Y, Oka M. Bone-bonding ability of P_2O_5 -free CaO-SiO_2 glasses // J. Biomed. Mater. Res. 1991. Vol. 25. P. 357-365.

69. Губин С.П., Кокшаров Ю.А., Хомутов Г.Б., Юрков Г.Ю. Магнитные наночастицы: методы получения, строение и свойства // Успехи химии. 2005. Т. 74. № 6. С. 539-573.
70. Бакунов В.С., Беляков А.В., Лукин Е.С., Шаяхметов У.Ш. Оксидная керамика и огнеупоры. Спекание и ползучесть. Учеб. пособие. Министерство образования и науки РФ. М. РХТУ им. Д.И. Менделеева. Москва. 2007. 584 с.
71. Бакунов В.С., Лукин Е.С., Шаяхметов У.Ш. Высокотемпературная деформация керамики и огнеупоров. Под ред. В.С. Бакунова. Уфа: АН РБ, Гилем, 2011. 252 с.
72. Аналитическая химия. Химические методы анализа. Под ред. О.М. Петрухина. М. : Химия, 1992. 400 с.
73. Monma H.J. Processing of synthetic hydroxyapatite // J. Ceram. Soc. Jap. 1980. Vol. 28. № 10. P. 97-102.
74. Чумаевский Н.А., Орловский В.П., Родичева Г.В., Ежова Ж.А., Минаева Н.А., Коваль Е.М., Суханова Г.Е., Стебельский А.В. Синтез и колебательные спектры гидроксилатапата кальция // Ж. неорг. химии. 1992. Т. 37. № 7. С. 1455-1457.
75. Орловский В.П., Родичева Г.В., Ежова Ж.А., Коваль Е.М., Суханова Г.Е. Изучение условий образования гидроксилатапата в системе $\text{CaCl}_2 - (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 - \text{NH}_4\text{OH} - \text{H}_2\text{O}$ (25 °C) // Ж. неорг. химии. 1992. Т. 37. № 4. С. 881-883.
76. Catrosa S., Guillemota F., Lebraudc E., Chanseaua C., Perezb S., Bareillea R., Amédéea J., Fricaina J.C. Physico-chemical and biological properties of a nano-hydroxyapatite powder synthesized at room temperature // IRBM. 2010. Vol. 31. No. 4. P. 226-233.
77. Abidi S.S.A., Murtaza Q. Synthesis and characterization of nano-hydroxyapatite powder using wet chemical precipitation reaction // Journal of Materials Science & Technology. 2013. In press.
78. Liu C., Huang Y., Shen W., Cui J. Kinetics of hydroxyapatite precipitation at pH 10 to 11 // Biomaterials. 2001. Vol. 22. No. 4. P. 301-306.

79. Termine J.D., Eanes E.D. Comparative chemistry of amorphous and apatitic calcium phosphate preparations // *Calcif. Tiss. Res.* 1972. Vol. 10. P. 171-197.
80. Betts F., Posner A.S. An X-ray radial distribution study of amorphous calcium phosphate // *Mater. Res. Bull.* 1974. Vol. 9. P. 353-360.
81. Brown P.W., Hocker N., Hoyle S. Variations in solution chemistry during the low-temperature formation of hydroxyapatite // *J. Am. Ceram. Soc.* 1991. Vol. 74. № 8. P. 1848-1854.
82. Kim H.S., Ryu S.C. The characteristic evaluation of hydroxyapatite powders synthesized from CaCO_3 refined from oyster shell and H_3PO_4 // *Solid State Phenomena.* 2006. № 12. Vol. 118. P. 639-644.
83. Engin A., Girgin I. Synthesis of hydroxyapatite by using calcium carbonate and phosphoric acid in various water-ethanol solvent systems // *Central European Journal of Chemistry.* 2009. Vol. 7. № 4. P. 745-751.
84. Вересов А.Г., Коленко Ю.В., Сеницына О.В., Путляев В.И. Гидролиз $\text{CaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ при гидротермальном и ультразвуковом воздействии // *Вестник ВГТУ. Сер. Материаловедение.* 2002. № 1. 11. С. 14-17.
85. Martin R.I., Brown P.W. Aqueous formation of hydroxyapatite // *J. Biomed. Mater. Res.* 1997. Vol. 35. P. 299-308.
86. Turova N.Ya., Yanovskaya M.I. Oxide materials based on metal alkoxides // *Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater.*, 1983. Vol. 19. No. 5. P. 693-699.
87. Вассерман И.М. Химическое осаждение из растворов. Л. : Химия, 1980. 207 с.
88. Морозов В.В., Сысоев Э.П. Нанотехнологии в керамике. Ч. 1. НаноЧастицы. Владимир : Изд-во Владим. гос. ун-та, 2010. 276 с.
89. Furuzono T., Walsh D., Sato K., Sonoda K., Tanaka J. Effect of reaction temperature on the morphology of hydroxyapatite nanoparticles in an emulsion system // *J. Mater. Sci. Lett.* 2001. Vol. 20. P. 111-114.
90. Bouyer E., Gitzhofer F., Boulos M. I. Morphological study of hydroxyapatite nanocrystal suspension // *J Mater Sci.* 2000. No. 11. P. 523-531.

91. Pang Y.X., Bao X. Influence of temperature, ripening time and calcination on the morphology and crystallinity of hydroxyapatite nanoparticles // J. Eur. Ceram. Soc. 2003. Vol. 23. P. 1697-1704.
92. Болдырев В.В. Механохимия и механическая активация твердых веществ // Успехи химии. 2006. Т. 75. № 3. С.203-216.
93. Briak-BenAbdeslam H. El., Ginebra M.P., Vert M., Boudeville P. Wet or dry mechanochemical synthesis of calcium phosphates? Influence of the water content on DCPD–CaO reaction kinetics// Acta Biomaterialia. 2008. Vol. 4. P. 378-386.
94. Alqar A.S.F., Adzila S., Sopyan I., Hamdi M., Ramesh S. Thermal analysis on hydroxyapatite synthesis through mechanochemical method // Biomed. 2011. Vol. 35. P. 108-111.
95. Mostafa N.Y. Characterization, thermal stability and sintering of hydroxyapatite powders prepared by different routes // Materials Chemistry and Physics. 2005. Vol. 94. P. 333-341.
96. Kosova N.V., Khabibullin A.K., Boldyrev V.V. Hydrothermal reactions under mechanochemical treating // Solid State Ionics. 1997. Vol. 101-103. P. 53-58.
97. Yeong K.C.B., Wang J., Ng S.C. Mechanochemical synthesis of nanocrystalline hydroxyapatite from CaO and CaHPO₄ // Biomaterials. 2001. Vol. 22 P. 2705-2712.
98. Salas J., Benzo Z., Gonzalez G., Marcano E., Gomez C. Effect of Ca/P ratio and milling material on the mechanochemical preparation of hydroxyapatite // J. Mater. Sci: Mater Med. 2009. Vol. 20. P. 2249-2257.
99. Adzila S., Sopyan I., Hamdi M. Mechanochemical synthesis of hydroxyapatite nanopowder: Effects of rotation speed and milling time on powder properties // Applied Mechanics and Materials. 2012. Vol. 110-116. P. 3639-3644.
100. Фомин А.С., Баринов С.М., Иевлев В.М., Смирнов В.В., Михайлов Б.П., Белоногов Е.К., Дроздова Н.А. Нанокристаллическая гидроксипатитовая керамика, полученная спеканием при пониженных температурах после приложения высокого давления // ДАН. 2008. Т. 418. № 3. С. 22-25.

101. Hosoi K., Hashida T., Takahashi H., Yamasaki N., Korenaga T. New processing technique for hydroxyapatite ceramics by the hydrothermal hot-pressing method // J. Am. Ceram. Soc. 1996. Vol. 79. No. 10. P. 2771-2774.
102. Le Geros R.Z. Biodegradation and bioresorption of calcium phosphate ceramics // J. Clin. Mater. 1993. № 14. P. 65-71.
103. De With G., Van Dijk H.J.A., Hattu N., Prijs K. Preparation, microstructure and mechanical properties of dense polycrystalline hydroxyapatite // J. Mater. Sci. 1981. Vol. 16. P. 1592-1598.
104. Альмяшева О.В. Гидротермальный синтез, структура и свойства нанокристаллов и нанокомпозитов на основе системы $ZrO_2-Al_2O_3-SiO_2$. Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата химических наук. Санкт-Петербург. 2007.
105. Попильский Р.Я., Пивинский Ю.Е. Прессование порошковых керамических масс. М. : Metallurgy, 1983. 176 с.
106. Химическая технология керамики : учеб. пособие для ВУЗов. Под ред. И. Я. Гузмана. М. : ООО РИФ. Стройматериалы, 2003. 493 с.
107. Хасанов О.Л., Двилис Э.С., Бикбаева З.Г. Методы компактирования и консолидации наноструктурных материалов и изделий / О.Л. Хасанов. Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2008. 212 с.
108. Хасанов О.Л. Ультразвуковое прессование керамических ультрадисперсных порошков // Изв. вузов. Физика. 2000. № 5. С. 121-127.
109. Болтачев Г.Ш., Волков Н.Б. Размерный эффект в процессах компактирования нанопорошков // Письма в ЖТФ. 2010. Т. 36. Вып. 17.
110. Bernache-Assollant D., Ababou A., Champion E., Heughebaert M. Sintering of calcium phosphate hydroxyapatite $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$. I. Calcination and particle growth // J. Eur. Ceram. Soc. 2003. Vol. 23. № 2. P229-241.
111. Raynaud S., Champion E., Bernache-Assollant D. Calcium phosphate apatites with variable Ca/P atomic ratio II. Calcination and sintering // Biomaterials. 2002. Vol. 23. P. 1073-1080.

112. Орловский В.П., Курдюмов С.Г., Сливка О.И. Синтез, свойства и применение гидроксиапатита кальция // *Стоматология*. 1996. Т. 75. № 5. С. 68-73.
113. Сафронова Т.В., Шехирев М.А., Путляев В.И., Третьяков Ю.Д. Керамические материалы на основе гидроксиапатита, полученные из растворов различной концентрации // *Неорганические материалы*. 2007. Т. 43. № 8. С. 1005-1014.
114. Фатеева Л.В., Головков Ю.И., Туманов С.В., Баринов С.М., Шемякина А.Н., Орловский В.П., Рустикелли Ф., Оскарссон С. Влияние фосфата натрия на спекание гидроксиапатитовой керамики // *Огнеупоры и техн. керамика*. 2001. № 1. С. 6.
115. Гегузин Я.Е. Физика спекания. М. : Наука, 1971. 360 с.
116. Santos J.D., Reis R.L., Monteiro F.J., Knowles J.C., Hastings G.W. Liquid phase sintering of hydroxyapatite by phosphate and silicate glass additions. Structure and properties of the composites // *J. Mater. Sci. Mater. Med.* 1995. №4. P. 348.
117. Barinov S.M., Rustichelli F., Orlovskii V.P., Lodini A. et al. Influence of fluorapatite minor additions on behavior of hydroxyapatite ceramics // *J. Mater. Sci. Mater. Med.* 2004. Vol. 15. P. 291-296.
118. Сафронова Т.В., Третьяков Ю.Д., Путляев В.И., Шехирев М.А., Кузнецов А.В. Нанокерамика на основе гидроксиапатита кальция // *Конструкции из композиционных материалов*. 2007. № 1. С. 22-31.
119. Morgan H., Wilson R.M., Elliott J.C., Dowker S.E.P. et al. Preparation and characterisation of monoclinic hydroxyapatite and its precipitated carbonate apatite intermediate // *Biomaterials*. 2000. V. 21. P. 617-627.
120. Halouani R., Bernache-Assolant D., Champion E., Ababou A. Microstructure and related mechanical properties of hot pressed hydroxyapatite ceramics // *J. Mater. Sci. Mater. Med.* 1994. Vol. 5. P. 563-568.
121. Yamasaki N., Kai T., Nishioka M., Yanagisawa K., Ioku K. Porous hydroxyapatite ceramics prepared by hydrothermal hot-pressing // *J. Mater. Science Letter*. 1990. No. 9. P. 1150-1151.

122. Auger M.A., Savoini B., Munoz A., Leguey T., Monge M.A., Pareja R., Victoria J. Mechanical characteristics of porous hydroxyapatite/oxide composites produced by post-sintering hot isostatic pressing // *Ceramics International*. 2009. № 35. P. 2373-2380.
123. Прокошкин Д.А., Степанов Ю.А., Быков Ю.А., Рыбкин В.А. Горячее прессование ферритов. М. : Металлургия, 1971. 124 с.
124. Kadzima T. Replacement of the spine with glass-ceramic prosthesis // *J. Amer. Ceram. Soc.* 1979. Vol. 62. No. 3. P. 433.
125. Barralet J.E., Best S.M., Bonfield W. Effect of sintering parameters on the density and microstructure of carbonate hydroxyapatite // *Biomaterials*. 2000. Vol. 11. P. 719-724.
126. Ivanova T.I., Frank-Kamenetskaya O.V., Kol'tsov A.B., Ugolkov V.L. Crystal structure of calcium-deficient carbonated hydroxyapatite: Thermal decomposition // *J. Solid State Chem.* 2001. Vol. 160. P. 340-349.
127. Sudarsanan K., Mackie P.E., Young R.A. Comparison of synthetic and mineral fluorapatite, $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$, in crystallographic detail // *Mat. Res. Bull.* 1972. Vol. 7. P. 1331-1338.
128. Karageorgiou V. and Kaplan D. Porosity of 3D biomaterial scaffolds and osteogenesis // *Biomaterials*. 2005. Vol. 26. P. 5474.
129. Slosarzyk A., Stobierska E., Paszkiewicz Z. Porous hydroxyapatite ceramics // *J. Mater. Sci. Lett.* 1999. Vol. 18. P. 1163.
130. Tanner K.E, Downes R.N., Bonfield W. Clinical application of hydroxyapatite reinforced polyethylene // *British Ceram. Trans.* 1994. No. 3. P. 104-107.
131. Комлев В.С., Баринов С.М., Орловский В.П., Курдюмов С.Г. Пористая керамика с бимодальным распределением пор // *Огнеупоры и техническая керамика*. 2001. №6. С. 23-25.
132. Vakunova N.V., Komlev V.S., Fedotov A.Y., Fadeeva I.V., Smirnov V.V., Shvorneva L.I., Gurin A.N., Barinov S.M. A method of fabrication of porous carbonated hydroxyapatite scaffolds for bone tissue engineering // *Powder Metallurgy Progress*. 2008. Vol. 8. No. 4. P. 336-339.

133. Donath K. Relation of tissue to calcium phosphate ceramics // *Osseous*. 1991. Vol. 70. P. 332-339.
134. Powers J.M., Yaszemski M.J., Thomson R.C., Mikos A.G. Hydroxiapatite fiber reinforced poly(a-hydroxy ester) foams for bon regeneration // *Biomaterials*. 1998. Vol. 21. P. 1935-1943.
135. LeGeros R.Z., Lin S., Rohanizaden R., Mijares D., Legeros J.P. Biphasic calcium phosphate bioceramics: preparation, properties and applications // *J. Mater. Sci.: Mater. Med.* 2003. V. 14. P. 201-209.
136. Daculsi G., Laboux O., Malard O., Weiss P. Current state of art of biphasic calcium phosphate bioceramics // *J. Mater. Sci. Mater. Med.* 2003. Vol. 14. P. 195-200.
137. Raynaud S, Champion E, Bernache-Assollant D, Thomas P. Calcium phosphate apatites with variable Ca/P atomic ratio I. Synthesis, characterisation and thermal stability of powders // *Biomaterials*. 2002. Vol. 23. P. 1065-1072.
138. Кубарев О.Л., Комлев В.С., Майтц М., Баринов С.М. Биоактивная композиционная керамика в системе гидроксиапатит – трикальцийфосфат // *ДАН*. 2007. Т. 413. № 3. С. 360-362.
139. Баринов С.М., Шевченко В.Я. Прочность технической керамики. М. : Наука, 1996. 158 с.
140. Акимов Г.Я., Маринин Г.А., Тимченко В.М. Влияние модификаций тетрагональной фазы поверхностных слоев керамики на основе диоксида циркония на ее прочность // *Физика твердого тела*. 2005. Т. 47. Вып. 11. С. 1978-1980.
141. Ratner B.D. New ideas in biomaterials sciences – path to engineering biomaterials // *J. Biomed. Mater. Res.* 1993. Vol. 27. P. 837-850.
142. Ruys A.J., Wei M., Sorrell C.C., Dikson M.R., Brandwood A., Milthorpe B.K. Sintering effects on the strength of hydroxyapatite // *Biomaterials*. 1995. Vol. 16. No. 5. P. 409-415.
143. Панова Т.В., Блинов В.И. Определение параметров элементарной ячейки кристаллов : учебно-методические указания к выполнению лабораторной работы по курсу "Рентгеноструктурный анализ". Омск : Изд-во ОмГУ, 2004. 15 с.

144. Горелик С.С., Расторгуев Д.Н., Скаков Ю.А. Рентгенографический и электронографический анализ материалов. М : Металургиздат, 1963. 254 с.
145. Иверонова В.И., Ревкевич Г.П. Теория рассеяния рентгеновских лучей. М. : Изд. МГУ, 1978. 277 с.
146. Цыбуля С.В., Черепанова С.В. Введение в структурный анализ нанокристаллов. Учебное пособие. Новосибирск. 2008. 92 с.
147. Williamson G.K., Hall W.H. X-ray line broadening from field aluminium and wolfram // Acta Met. 1953. Vol. 1. P. 22-31.
148. Santra K., Chatterjee P., Sen Gupta S.P. Voigt modeling of size-strain analysis: application to α -Al₂O₃ prepared by combustion technique // Bull. Mater. Sci. 2002. Vol. 25. No. 3. P. 251-257.
149. Ковба Л. М., Трунов В. К. Рентгенофазовый анализ. М. : Изд-во Моск. ун-та, 1976. 183 с.
150. Лукин Е. С. Современная высокоплотная оксидная керамика с регулируемой микроструктурой. Часть III. Микроструктура и процессы рекристаллизации в керамических оксидных материалах // Огнеупоры и техническая керамика. 1996. № 6. С. 5-11.
151. Chander S., Fuerstenau D.W. Interfacial properties and equilibria in the apatite-aqueous solution system. // J. Colloid Interface Sci. 1979. Vol. 70. P. 506-516.
152. Лукин Е.С. Современная высокоплотная оксидная керамика с регулируемой микроструктурой. Часть I. Влияние агрегации порошков оксидов на спекание и микроструктуру керамики // Огнеупоры и техническая керамика. 1996. № 1. С. 5-13.
153. Джонс В.Д. Основы порошковой металлургии. Прессование и спекание. Изд. Мир. Москва. 1965. 402 с.