

Д. Ю. Труфанов¹, А. В. Номоев², М. Д. Буянтуев²,
Д. Ж. Базарова², Д. Сангаа³, С. П. Бардаханов¹

¹ Институт теоретической и прикладной механики СО РАН
ул. Институтская, 4/1, 630090, Новосибирск, Россия
E-mail: bard@itam.nsc.ru

² Бурятский государственный университет
Улан-Удэ, Россия
E-mail: nomoevav@mail.ru

³ Институт физики и технологий Монгольской академии наук
Улан-Батор, Монголия
E-mail: dsangaa@yahoo.com

ПОЛУЧЕНИЕ ПОРИСТОЙ ПРОЧНОЙ КЕРАМИКИ ИЗ НАНОГИДРОКСИАПАТИТА *

Проведены исследования по получению керамики из наноразмерного порошка гидроксиапатита путем «сухого» одноосного прессования и последующего спекания. Исходный порошок и керамику изучали методами просвечивающей и сканирующей электронной микроскопии, рентгенофазового анализа. Измерены их свойства, в частности микротвердость структуры керамики. Получены прочные керамические образцы с равномерно распределенной по объему открытой пористостью с размером зерен и пор порядка микрона и менее. Полученные результаты могут быть полезны при создании медицинских имплантатов на основе гидроксиапатита и керамических мембран с контролируемой пористостью.

Ключевые слова: гидроксиапатит, керамика, нанопорошок, микротвердость, пористость, сухое ступенчатое прессование.

Введение

В ближайшее время практически не останется ни одной области естествознания и техники, которая не претерпит кардинальных изменений вследствие развития нанотехнологий, которые основываются на том, что свойства материалов из наноконпонентов существенно отличаются от свойств крупнозернистых материалов. Такие отличия обусловлены не только малым размером зерен в компактных наноматериалах, но и большой долей и особым состоянием границ зерен в них [1]. Эти особые состояния проявляются для самых различных веществ в виде новых эффектов. Например, нанопорошки металлов, полученные на ускорителе электронов [2–4] путем испарения исходных

материалов, обнаруживают высокие каталитические свойства [5], а порошки кремния наноразмерного диапазона, будучи подвергнуты воздействию ультрафиолетового излучения, переизлучают в видимой синезеленой части спектра [6].

Одним из направлений нанотехнологий является создание нанокерамики – керамики, полученной из наноразмерных компонентов. Для нее предполагается сохранение ряда преимуществ по сравнению с другими материалами, свойственных керамическим материалам вообще: высокой твердости и прочности; устойчивости к воздействию высоких температур и коррозии, высоких электро- и теплоизолирующих характеристик. Особые усилия направлены на сохранение возможно меньшего зерна в конечном

* Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ и Министерства образования, науки и культуры Монголии на 2007–2008 гг. (проект № 07–02–90103) государственного контракта № 02.513.11.3260 Федерального агентства по науке и инновациям.

Авторы выражают благодарность профессору Д. С. Сандитову за обсуждение результатов и интерес к данной работе.

продукте, поскольку предполагается, что тогда станет возможным создание пластичной керамики (см., например, [7]). Это направление работ является, по-видимому, одним из тех, которые могут обеспечить существенный прогресс в материаловедении и технологиях, но при создании реальных технологий возникает ряд специфических проблем, обусловленных общим недостатком теоретических и опытных данных (в частности, наличие в нанопорошках устойчивых трудноразрушаемых агломератов наночастиц [8–10]).

Помимо решения проблем прочности, сохранение размера зерна является определяющим при использовании наноконструктивных компонентов, в частности нанодисперсных порошков для создания искусственных керамических материалов с открытой пористостью. Эта область имеет важнейшее значение для разработки ультрамембран, а также биосовместимых керамических имплантатов в сфере медицинского протезирования. Однако достижение прогресса в этом направлении требует усилий как в отборе порошков, так и в опробовании основных стадий получения керамики с открытой пористостью из наноконструктивных компонентов.

Целью данной работы было получение прочной керамики с малым размером зерна и открытой пористостью контролируемого размера из наноразмерного порошка гидроксиапатита, являющегося, в частности, биосовместимым материалом [11].

Исходные материалы, экспериментальное оборудование и методики

В работе были воспроизведены основные стадии производства керамики, которые мо-

гут считаться традиционными: подготовка исходного порошка; формование заготовок – таблеток, в данном случае прессование; температурная обработка. Но опыт показывает, что широко используемый в промышленности жидкостный способ формования (водные суспензии, парафиновый шликер и т. п.) для наноразмерных порошков может быть применен в редких случаях относительно малой удельной поверхности и специфического состава примесей (см., например, [12]). Поверхность частиц часто настолько велика, что применение способов с использованием связующих требует большого количества последних, чтобы обеспечить количество контактов между частицами, достаточное для спекания образцов, однако в большинстве случаев прочность конечного образца оказывается низкой (см. [10]). В настоящей работе применялись «сухие» методы формования с последующим спеканием.

В качестве исходного материала использовался как чистый порошок гидроксиапатита (он охарактеризован далее), так и его смесь с поливиниловым спиртом ПВС-20000. Поливиниловый спирт в порошкообразном виде в количестве 1 % от массы порошка смешивался с последним в фарфоровой ступке. Для прессования использовался ручной пресс и цилиндрическая стальная пресс-форма. Заготовки в виде таблеток диаметром 20 мм и массой 2–3 г прессовались циклами: нагружение до достижения некоторого давления на порошок, выдерживание для деформирования агломератов и перераспределения напряжений в прессуемом порошке и разгрузка, затем процесс повторялся при большем давлении во временной последовательности, приведенной на рис. 1, а, максимальное давление в пресс-форме составляло 75 МПа.

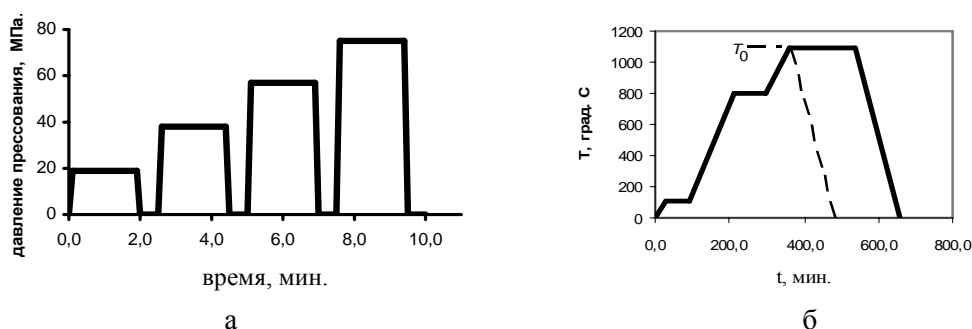


Рис. 1. Режимы прессования наноразмерного порошка гидроксиапатита и его смеси с поливиниловым спиртом (а), температурные режимы спекания образцов (б): с выдержкой и без выдержки при T_0 (пунктирная линия)

Для проведения процесса спекания использовалась печь ПВК-1,6-5 с автоматическим поддержанием температурных режимов. Последовательность нагрева при спекании пресованных образцов в воздушной атмосфере показана на рис. 1, б, T_0 – максимальная температура спекания.

Для исследования свойств порошков и керамики использовались просвечивающая (JEM-100CX, Япония, ускоряющее напряжение 100 кВ) и сканирующая электронная микроскопия, рентгеноструктурный анализ (дифрактометр HZG-4, монохроматическое Co-излучение). Оценивалась усадка образцов по изменению геометрических параметров при спекании. Для сравнительных оценок газопроницаемости и степени пористости спеченных образцов использовалась установка, в которой с помощью электронного манометра и компьютера определялась скорость нарастания давления в предварительно вакуумированной емкости при поступлении в нее воздуха из атмосферы через керамические образцы одинаковой геометрии. Измерение микротвердости спеченной керамики производилось на приборе ПМТ-3 с предварительной полировкой поверхности образца, нагрузкой 2Н и временем нагружения 20 с.

Результаты исследований

Свойства порошка. В работе использовался порошок гидроксиапатита (Riedel-deHaen, Германия) следующего химического состава: гидроксиапатит $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ – 90 %, H_2O – 8 %, HCl – 0,2 %, As – 0,0002 %, Cd – 0,0001 %, Fe – 0,04 %, Hg – 0,0001 %, Pb – 0,0002 %, Zn – 0,002 %. Порошок содержит чистую фазу гидроксиапатита (номер карточки JCPDS 9 – 432), а средний размер частиц, по данным рентгеноструктурного анализа, составлял менее 30 нм. Для предварительной оценки дисперсности по-

рошка были проведены измерения по методу БЭТ, которые показали, что порошок имеет высокую удельную поверхность ($72 \text{ м}^2/\text{г}$).

Подробное изучение порошка просвечивающей микроскопией показало, что порошок состоит из агломератов – «гроздьев» субмикронного размера (рис. 2, а), составленных в свою очередь из первичных частиц преимущественно игольчатой формы с максимальной длиной менее 200 нм, поперечным размером порядка нескольких десятков нанометров (рис. 2, б), имеющих кристаллическую структуру (на рис. 2, в видны дифракционные линии), а в целом порошок действительно является наноразмерным.

Прессование и спекание. Использованное в настоящей работе сухое ступенчатое прессование наноразмерного порошка гидроксиапатита, по-видимому, не приводило к развитию существенных напряжений трения в пресс-форме, поскольку выталкивание из пресс-формы не требовало приложения значительных усилий и не приводило к разрушению заготовок. Их внешний осмотр показал, что они обладают совершенной круговой формой при толщине 5–7 мм и прочностью, достаточной для перемещения в печь. Таким образом, несмотря на существование агломератов в исходном порошке, они не послужили существенным препятствием для компактирования в отличие, например, от чистых нанопорошков SiO_2 , Al_2O_3 и MgO [10]. При прессовании последних, вследствие образования в пресс-форме упругих структур, развития значительных напряжений трения и высокой твердости частиц порошков, значительно реже удается получить прессовки, пригодные для получения прочных спеченных образцов. По-видимому, агломераты в порошке гидроксиапатита имеют сравнительно невысокую прочность.

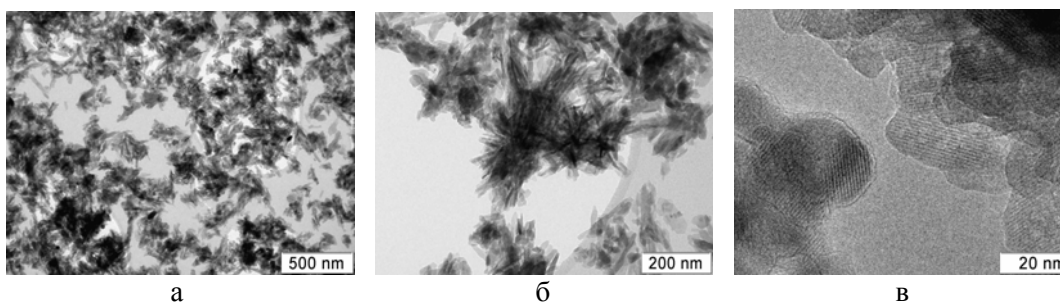


Рис. 2. Нанопорошок гидроксиапатита при различном увеличении. Просвечивающая электронная микроскопия

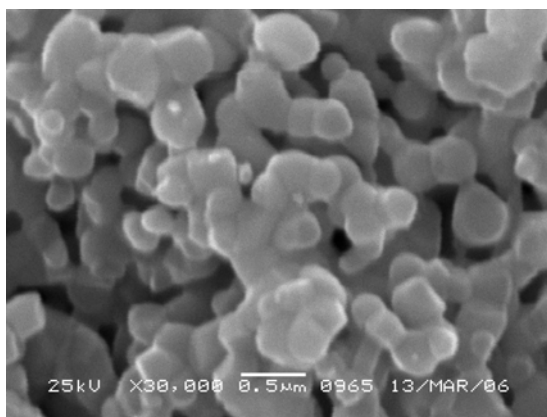
Поскольку температура T_0 влияет на размер зерна, на прочность и пористость, она была выбрана в ходе предварительных исследований. В частности, в работе [13] показано, что при спекании гидроксиапатита фазовый состав не изменялся и при $1\,400\text{ }^\circ\text{C}$, хотя образцы не были максимально прочными. Действительно, оказалось, что при $T_0 = 1\,500\text{ }^\circ\text{C}$ образцы получаются непрочными, распадаются на крупные хрупкие зерна, а в целом материал спеченных образцов приобретает отчетливо выраженные зеленый и сине-голубой цвета. Хотя рентгенофазовый анализ показал, что фаза исходного порошка гидроксиапатита при этой температуре в основном сохраняется (9 – 432), низкая прочность образца, по-видимому, обусловлена существенным ростом размера зерна (оценки показали, что он существенно превышает 100 нм) и одновременно разрыхлением вследствие образования фазы типа алюмосиликатного соединения кальция.

В настоящей работе температура T_0 (см. рис. 1, б) изменялась от $1\,000\text{ }^\circ\text{C}$ до $1\,400\text{ }^\circ\text{C}$ с шагом в $50\text{--}100\text{ }^\circ\text{C}$. В большинстве случаев поверхность образцов после спекания была гладкой и становилась глянцевой после минимальной полировки. Прочностные параметры образцов не измерялись, однако органолептическая их оценка в этом диапазоне температур указывает на их высокую прочность. (Например, эта прочность проявила себя при подготовке образцов для сканирующей электронной микроскопии путем раскалывания.) Что касается пористости, то оценка простейшими методами (в частности, по водопоглощению и прониканию воды сквозь таблетку) также

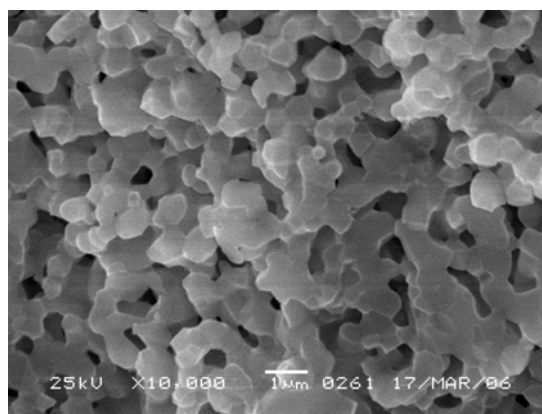
указывала на ее малое значение. В то же время линейная усадка (по диаметру и высоте образцов) составляла $12\text{--}30\%$, причем, по-видимому, образцы уже мало уплотняются при температуре выше $1\,200\text{ }^\circ\text{C}$. В результате спекания наиболее прочные с голубоватым оттенком образцы были получены при $T_0 = 1\,100\text{ }^\circ\text{C}$. В целом полученные результаты соответствуют данным работы [13] о температурном диапазоне, прочности и плотности, несмотря на то что в ней порошок получали сами авторы, и, вообще говоря, он мог иметь другие свойства.

Образцы, полученные при $T_0 = 1\,100\text{ }^\circ\text{C}$, были исследованы наиболее подробно. Рентгенографическое исследование показало, что спеченные образцы также состояли из чистой фазы гидроксиапатита (9 – 432), однако размеры кристаллитов в них по сравнению с исходным порошком превышали 50 нм . Общий обзор сканирующей электронной микроскопией показал, что поверхность образца после шлифования, полировки и промывки была в основном однородной. На рис. 3 приведены примеры измерений с большим увеличением. Видно, что и на поверхности и на внутреннем скеле структура примерно одинакова, а размер зерна не превышает 500 нм .

Хотя статистические данные о распределении пор по размерам и их среднем размеру не были получены, общая оценка размера пор, по данным микроскопии, позволяет полагать, что он сопоставим с размером зерна. Отметим, что игольчатые структуры, из которых в основном состоял исходный порошок, преобразовались в округлые зерна. При этом и внутреннее строение можно оценивать как однородное.



а



б

Рис. 3. Сканирующая электронная микроскопия спеченного с выдержкой при температуре $1\,100\text{ }^\circ\text{C}$ образца из наноразмерного порошка гидроксиапатита (без добавок): а – строение поверхности; б – внутреннее строение

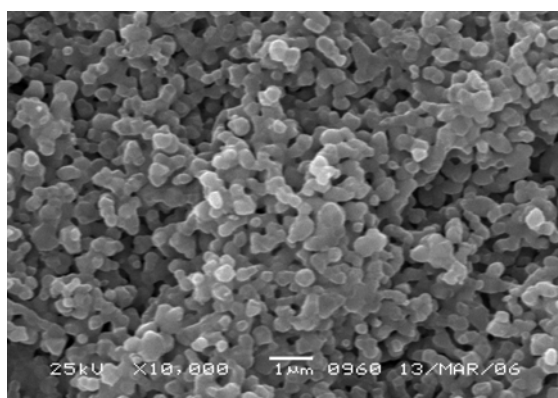
Для получения пористых образцов использовались следующие процедуры. Первая основывалась на результатах некоторых авторов о том, что по крайней мере в некоторых случаях основная усадка образцов происходит на стадии роста температуры. Последующая выдержка при постоянной температуре позволяет увеличить плотность керамики не более чем на 5–7%. В соответствии с этим фактом для фиксирования некоторой степени плотности и, следовательно, пористости прессырованные образцы из одного только гидроксипатита спекались по температурному режиму, показанному на рис. 1, б пунктирной линией. Полученные образцы также содержали чистую фазу гидроксипатита. Видно, что «степень спеченности» в таких образцах была меньше, чем в спекавшихся с выдержкой при температуре $T_0 = 1100^\circ\text{C}$, а суммарный объем пор был заметно выше (рис. 4, а). Простейшие опыты показали, что эти образцы уже заметно поглощали воду.

По этому же температурному графику спекались и образцы, содержавшие поливиниловый спирт. Последний выгорал в процессе нагрева, но спеченные образцы также имели достаточную прочность. Получавшаяся структура во внутреннем объеме была однородной, однако в ней наблюдались дефекты (см., например, рис. 4, б). Можно также видеть, что в целом характер пористости в образцах, спекавшихся с поливиниловым спиртом, заметно отличается от полученного в предыдущем случае (см. рис. 4, а). В образцах, полученных с использованием поливинилового спирта, вода проникала на

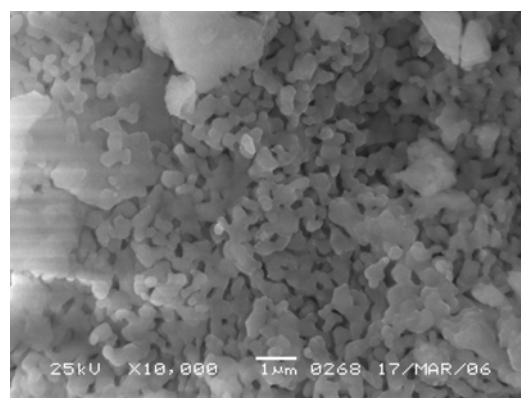
противоположную сторону таблетки с большей скоростью.

Отметим, что максимальный размер зерна в обоих случаях был меньше, чем в образцах с выдержкой при температуре T_0 .

Экспериментальные оценки газопроницаемости, в которых были получены три зависимости изменения разности давлений на образцах (с одной стороны которых была атмосфера, а с другой – вакуумированный объем), показали следующее. Образцы, полученные без использования поливинилового спирта и спеченные с выдержкой при $T_0 = 1100^\circ\text{C}$, не пропускали через себя воздух, во всяком случае измерения повторяли калибровочные (проводившиеся с заведомо непористым элементом). Большую газопроницаемость имели образцы без поливинилового спирта и без выдержки при $T_0 = 1100^\circ\text{C}$. Наибольшая газопроницаемость была зафиксирована у образцов, в приготовлении которых использовался поливиниловый спирт. В результате можно сделать вывод, что газопроницаемость, а следовательно и пористость, образцов, полученных тремя различными методами действительно заметно отличается. В частности, можно предположить, что низкая газопроницаемость образцов первой группы (с выдержкой) обусловлена образованием большего количества закрытых пор при сопоставимом их размере (порядка микрона и менее) с размерами пор в образцах второй группы. Можно предположить, что керамика третьей группы уже имеет существенно больший объем открытых пор разветвленной структуры, а средний их размер составляет больше микрона.



а



б

Рис. 4. Сканирующая электронная микроскопия: спеченный с выдержкой при температуре 1100°C образец без добавок (а); и с добавкой в исходный порошок поливинилового спирта (б)

Измерения микротвердости были проведены в основном для образцов первой и второй групп, поскольку в третьей группе не удавалось получить отпечатки правильной формы. В целом микротвердость поверхности была однородной, а диапазон измеренных величин составляет 0,7–2 ГПа в зависимости от температуры спекания, причем максимальное значение достигается при $T_0 = 1300\text{ }^\circ\text{C}$.

Заключение

В работе получены данные о формообразовании и спекании керамических образцов, состоящих из наноразмерного порошка гидроксиапатита. Проведены исследования исходного и полученных материалов с помощью просвечивающей и сканирующей электронной микроскопии, рентгенофазового анализа, получены оценки газопроницаемости и микротвердости. Получены с равномерно распределенной по объему открытой пористостью прочные керамические образцы с размером зерен и пор порядка микрона и менее. Помимо структурных и прочностных достоинств полученных материалов, смоделированный в настоящей работе процесс имеет некоторые преимущества по сравнению с традиционно применяемыми в промышленности технологиями. В частности, существенно снижается привлечение дополнительных компонентов, что в конечном счете может привести к повышению общего технологического уровня, в том числе и в смысле повышения экологической чистоты. Полученные результаты могут быть полезны при создании медицинских имплантатов на основе гидроксиапатита и керамических мембран с контролируемой пористостью.

Список литературы

1. Моисеев И. И., Климов Д. М., Спицын Б. В., Котов Ю. А., Русанов А. И., Микаэлян А. Л., Алфимов М. В., Раховский В. И. Обсуждение проблем нанотехнологии // Вестн. РАН. 2003. Т. 73, № 7.
2. Лукашов В. П., Бардаханов С. П., Салимов Р. А., Корчагин А. И., Фадеев С. Н., Лаврухин А. В. Способ получения ультрадисперсной двуокиси кремния, устройство для его осуществления и ультрадисперсная двуокись кремния. Патент РФ № 2067077. 1993. Бюл. № 27.
3. Бардаханов С. П., Корчагин В. И., Кукусанов Н. К., Лаврухин А. В., Салимов Р. А., Фадеев С. Н., Черепков В. В. Получение нанопорошков испарением исходных веществ на ускорителе электронов при атмосферном давлении // Докл. Академии наук. 2006. Т. 409, № 3. С. 320–323.
4. Bardakhanov S. P., Korchagin A. I., Kukusanov N. K., Lavrukhin A. V., Salimov R. A., Fadeev S. N., Cherepkov V. V. Nanopowder production based on technology of solid raw substances evaporation by electron beam accelerator // Materials Science and Engineering. 2006. P. 204–208.
5. Korchagin A. I., Kuksanov N. K., Lavrukhin A. V., Fadeev S. N., Salimov R. A., Bardakhanov S. P., Goncharov V. B., Suknev A. P., Paukshtis E. A., Larina T. V., Zaikovskii V. I., Bogdanov S. V., Bal'zhinimaev B. S. Production of silver nano-powders by electron beam evaporation // Vacuum. 2005. Vol. 7. Is. 4. P. 485–491.
6. Ефремов М. Д., Володин В. А., Марин Д. В., Аржанникова С. А., Горяйнов С. В., Корчагин А. И., Черепков В. В., Лаврухин А. В., Фадеев С. Н., Салимов Р. А., Бардаханов С. П. Видимая люминесценция нанопорошков кремния, созданных испарением кремния мощным электронным пучком // Письма в ЖЭТФ. 2004. Т. 80, вып. 8. С. 619–622.
7. Zhou X., Hulbert D. M., Kuntz J. D., Saddingi R. K., Shukla V., Kear B. H., Mukherjee A. K. Superplasticity of zirconia – alumina – spinel nanoceramic composite by spark plasma sintering of plasma sprayed powders // Materials Science and Engineering. 2005. Vol. A394. P. 353–359.
8. Анциферов В. Н., Перельман В. Е. Механика процессов прессования порошковых и композиционных материалов. М.: Бинوم, 2001.
9. Bae C. H., Bardakhanov S. P., Chong J. V., Kim A. V., Lee D. J., Lienko V. A., Rustamov Sh. L., Sah J. Y. Ceramics preparation of nano- and micropowder // Abs. tracts of 9th International Symposium on Metastable, Mechanically Alloyed and Nanocrystalline Materials. Seoul, 2002. P. 44–48.
10. Бардаханов С. П., Ким А. В., Лиенко В. А., Рустамов Ш. Л., Танашев Ю. Ю., Шмаков А. Н. Экспериментальное исследование по созданию экологически чистой технологии получения керамики из нанодисперсных порошков. Конструкции из композиционных материалов // ВИМИ. 2005. № 4. С. 71–79.

11. *Ильющенко А. Ф., Савич В. В.* Наноструктурные покрытия и порошки в медицине: проблемы и перспективы применения // Тез. докл. Второй Всероссийской конференции по наноматериалам «НАНО 2007». Новосибирск, 2007. С. 45–48.

12. *Бардаханов С. П., Гиндулина В. З., Лиенко В. А.* Получение керамических материалов на основе нанодисперсных порошков // Материалы науч.-практ. конф. материаловедческих обществ России «Новые

конструкционные материалы». Звенигород, 2000. С. 161–162.

13. *Nithiyanantham Thangamani, Kandasamy Chinnakali, Gnanam F. D.* The effect of powder processing on densification, microstructure and mechanical properties of hydroxyapatite // *Ceramics International*. 2002. Vol. 28. P. 355–362.

Материал поступил в редколлегию 30.07.2008

**D. Yu. Trufanov, A. V. Nomoev, S. P. Bardakhanov,
D. Sangaa, M. D. Buyatuev, D. Zh. Bazarova**

The Obtaining of Porous Strong Ceramics from Nano-Hydroxyapatite

The present paper describes the possibility of strong porous ceramics preparation from hydroxyapatite nanopowders. The as-dried hydroxyapatite nanopowders were uniaxially compacted and sintered. The sintered ceramics and nanopowders were analyzed by methods of transition electron microscopy, scanning electron microscopy and X-ray phase diffraction. The ceramics gas-penetration and hardness were measured. The methods of pore control were tested. The ceramics samples with open equally dispersed pores were received; the pores and grain size is about micron and less. The results are useful for making medical implantate and membrane ceramics with controlled pores size.

Keywords: hydroxyapatite, ceramics, nanopowder, microhardness, sintering, gas permeability, porosity.