

Министерство науки и высшего образования
Российской Федерации
Федеральное государственное
бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Тверской государственный университет»

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ
ИЗУЧЕНИЯ КЛАСТЕРОВ,
НАНОСТРУКТУР
И НАНОМАТЕРИАЛОВ**

**PHYSICAL AND CHEMICAL ASPECTS
OF THE STUDY OF CLUSTERS,
NANOSTRUCTURES AND
NANOMATERIALS**

**FIZIKO-HIMIČESKIE ASPEKTY
IZUČENIÂ KLASTEROV,
NANOSTRUKTUR I NANOMATERIALOV**

МЕЖВУЗОВСКИЙ СБОРНИК НАУЧНЫХ ТРУДОВ

выпуск 11

ТВЕРЬ 2019

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145

ББК Ж36:Г5+В379

Ф50

Рецензирование статей осуществляется на основании Положения о рецензировании статей и материалов для опубликования в Межвузовском сборнике научных трудов «Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов».

Официальный сайт издания в сети Интернет:

<https://www.physchemaspects.ru>

Ф50 Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов [Текст]. – Тверь: Твер. гос. ун-т, 2019. – Вып. 11. – 680 с.

Зарегистрирован Федеральной службой по надзору в сфере связи, информационных технологий и массовых коммуникаций, свидетельство о регистрации СМИ ПИ № ФС 7747789 от 13.12.2011.

Издание составлено из оригинальных статей, кратких сообщений и обзоров теоретического и экспериментального характера, отражающих результаты исследований в области изучения физико-химических процессов с участием кластеров, наноструктур и наноматериалов физики, включая межфазные явления и нанотермодинамику. Сборник предназначен для научных и инженерно-технических работников, преподавателей ВУЗов, студентов и аспирантов. Издание подготовлено на кафедре общей физики Тверского государственного университета.

Переводное название: Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials

Транслитерация названия: Fiziko-himičeskie aspekty izučeniâ klasterov, nanostruktur i nanomaterialov

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145

ББК Ж36:Г5+В379

Print ISSN 2226-4442

Online ISSN 2658-4360

© Коллектив авторов, 2019

© Тверской государственной
университет, 2019

**ВЛИЯНИЕ АРМИРУЮЩИХ ДОБАВОК НА ПРОЦЕССЫ
СПЕКАНИЯ И УПРОЧНЕНИЯ НАНОРАЗМЕРНОГО
ГИДРОКСИАПАТИТА**

Е.А. Богданова¹, И.М. Гиниятуллин², Д.И. Переверзев², В.М. Разгуляева^{1,2}

¹ФГБУН «Институт химии твердого тела Уральского отделения РАН»

620990, Россия, Екатеринбург, ГСП, ул. Первомайская, 91

²ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России
Б.Н. Ельцина»

620002, Россия, Екатеринбург, ул. Мира, 19

chemi4@rambler.ru

DOI: 10.26456/pcascnn/2019.11.548

Аннотация: В статье обсуждается возможность упрочнения наноструктурированного гидроксиапатита (ГАП), полученного осаждением из раствора, путем введения армирующих добавок Al_2O_3 , ZrO_2 , SiO_2 (10, 15, 20, 30 масс.%). Показано влияние качественного и количественного состава на протекание процессов спекания и прочностные характеристики исследуемых образцов.

Ключевые слова: гидроксиапатит (ГАП), композиционные биоматериалы, керамика, спекание, микротвердость.

1. Введение

В настоящее время активно применяемыми для заполнения дефектов и восстановления костной ткани являются материалы на основе гидроксиапатита (ГАП), состава $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$, в различных формах – порошки, микрокапсулы, покрытия, керамические материалы [1]. Большой интерес представляет ГАП-керамика, однако, вследствие низких показателей механических свойств ее применение ограничено и возможно только в ненагружаемых областях [2]. При разработке имплантатов, способных выдерживать регулярные значительные механические нагрузки, целесообразно использовать плотно спеченную тонкодисперсную керамику [3]. Дополнительно повысить прочность керамики на основе осажденного ГАП можно за счет его армирования дисперсными частицами неорганических соединений [4]. В качестве армирующих добавок в данной работе были использованы: химически инертный Al_2O_3 – для упрочнения ГАП; ZrO_2 – для улучшения механических свойств ГАП; SiO_2 – для индуцирования твердотельных диффузионных реакций.

Целью данной работы было получение композиционных материалов $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - Al_2O_3$, $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - ZrO_2$, $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - SiO_2$ на основе наноразмерного гидроксиапатита (площадь удельной поверхности $S_{red} = 98,8$ м²/г; плотность $\rho = 2,93$ г/см³; средний диаметр частиц $d_{cal} \sim 20$ нм), полученного осаждением из раствора [5], изучение их структуры и свойств, оценка влияния армирующей добавки на процессы

спекания и упрочнения полученных материалов в широком интервале температур (25–1000 °С).

2. Материалы и методы

В направлении получения керамических материалов с улучшенными механическими свойствами в вибрационной мельнице (MLW 4000 KM 1) при одновременном смешивании и измельчении исходных компонентов осуществлен механохимический синтез композиционных материалов $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - Al_2O_3$, $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - ZrO_2$, $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - SiO_2$ (10–30 масс.%). Формование таблеток из исследуемых порошковых образцов массой 0,5–1,0 г проводили одноосным двусторонним прессованием без введения связки в цилиндрической стальной пресс-форме диаметром 10 мм на гидравлическом ручном прессе без выдержки при комнатной температуре и давлении прессования 20 МПа. Обжиг прессовок производили в муфельной печи Nabertherm L 9/11 в интервале температур 200–1000 °С с шагом 200 °С при скорости нагрева 10 °С/мин с выдержкой 1 час в воздушной атмосфере, охлаждение до комнатной температуры проводилось с печью. Для аттестации полученных образцов использовали современные физико-химические методы анализа: рентгенофазовый анализ (Shimadzu XRD 700, ДРОН-2,0; идентификация фаз с помощью картотеки [6]); дифференциальный термический и термовесовой анализы (Thermoscan-2, ООО «Аналитприбор»); метод БЭТ (анализатор площади поверхности и пористости Gemini VII 2390 V1.03, V1.03 t); дисперсионный анализ (универсальный лазерный экспресс-анализатор распределения размеров частиц Horiba LA-950); оценка прочностных характеристик – микротвердомер ПМТ-3М (нагрузка 0,98 Н (100 г), время нагружения – 10 с). Усадку прессовок при спекании оценивали по изменению геометрических параметров с помощью микрометра МК 0–25 мм.

3. Результаты и обсуждение

Исходные порошки и композиционные обладают хорошо развитой поверхностью, что обусловлено невысокой площадью контакта частиц и наличием пор (см. Таблицы 1, 2). Здесь S_p – площадь пор, V_p – объем пор.

Было исследовано температурное поведение образцов в интервале температур 25–1000 °С. Согласно данным термогравиметрического анализа убыль массы осажденного ГАП составляет 8 масс.% [7], при этом образец является структурно нестабильным, его фазовый состав сильно зависит от температуры. При 800 °С начинается частичное разложение с образованием β – трикальцийфосфата (β – ТКФ).

Таблица 1. Результаты дисперсионного анализа исследуемых образцов

Исследуемый образец	Размер частиц, мкм			
	Без УЗ		УЗ, 2 мин	
	Основной	Средний	Основной	Средний
ГАП	1,77	1,42	0,292	0,136
10% Al_2O_3 – ГАП	5,24	4,37	5,42	4,58
15% Al_2O_3 – ГАП	5,54	4,64	5,04	4,16
20% Al_2O_3 – ГАП	5,65	4,76	5,49	4,62
30% Al_2O_3 – ГАП	5,67	4,75	5,63	4,74
Al_2O_3	17,93	14,71	16,63	13,35
10% ZrO_2 – ГАП	6,07	5,24	5,05	4,20
15% ZrO_2 – ГАП	5,70	4,85	5,45	4,64
20% ZrO_2 – ГАП	5,19	4,30	4,98	4,15
30% ZrO_2 – ГАП	5,67	4,75	4,58	3,60
ZrO_2	1,59	0,80	0,58	0,49
10% $SiO_2 \cdot nH_2O$ – ГАП	6,84	5,99	6,33	5,56
15% $SiO_2 \cdot nH_2O$ – ГАП	6,86	6,04	6,73	5,95
20% $SiO_2 \cdot nH_2O$ – ГАП	6,94	6,11	6,99	6,19
30% $SiO_2 \cdot nH_2O$ – ГАП	7,41	6,57	7,15	6,35
$SiO_2 \cdot nH_2O$	9,06	6,69	9,59	7,49

Таблица 2. Результаты измерения поверхностных характеристик исследуемых образцов

Исследуемый образец	S_{red} , м ² /г	S_p , м ² /г	V_p , см ³ /г
ГАП	98,8021	10,3677	0,005483
10% Al_2O_3 – ГАП	123,4520±0,5142	7,2078	0,003205
15% Al_2O_3 – ГАП	107,2486±0,3542	3,7123	0,001204
20% Al_2O_3 – ГАП	105,6539±0,3596	5,1765	0,002108
30% Al_2O_3 – ГАП	85,1492±0,3892	–	–
Al_2O_3	43,5205±0,2513	1,6978	0,000782
10% ZrO_2 – ГАП	94,9843±0,3276	–	–
15% ZrO_2 – ГАП	86,3923±0,3393	–	–
20% ZrO_2 – ГАП	94,1234±0,2554	0,8589	–
30% ZrO_2 – ГАП	84,2611±0,3288	6,3075	0,003002
ZrO_2	7,4797±0,0235	–	–
10% $SiO_2 \cdot nH_2O$ – ГАП	149,2118±0,5299	–	–
15% $SiO_2 \cdot nH_2O$ – ГАП	129,4320±0,6598	–	–
20% $SiO_2 \cdot nH_2O$ – ГАП	265,5064±1,3403	36,7574	0,016332
30% $SiO_2 \cdot nH_2O$ – ГАП	255,4860±2,7322	30,0381	0,017624
$SiO_2 \cdot nH_2O$	350,7832±0,8572	–	–

При температуре 1000°C происходит дальнейшее разложение и наряду с β – модификацией образуется незначительное количество фазы α – ТКФ. Последующая термическая обработка образца приведет к переходу β – ТКФ в высокотемпературную α – модификацию (при температуре выше 1120°C) [7]. Температурное поведение полученных в работе композитов отличается от стехиометрического ГАП. Введение армирующих добавок способствует термической стабилизации, кривые ДТА не сопровождается выраженными эффектами, указывающими на образование ТКФ при 800°C.

Оценка линейных параметров исследуемых образцов позволила установить зависимость линейной усадки спекаемых материалов от их состава и температуры обжига (см. Таблицу 3). Выбранные в работе условия синтеза композиционных материалов, направленные на повышение их активности к спеканию, позволили получить порошковые заготовки (прессовки), обладающие максимумом усадки в интервале 800–950°C и температурой начала усадки ~600°C, что на 100–150°C ниже, чем для ГАП, полученного твердофазным синтезом [8]. Наибольшее влияние на уплотнение материала оказывают добавки ZrO_2 и SiO_2 .

Таблица 3. Оценка линейной усадки исследуемых образцов при разных температурах

Исследуемый образец	Линейная усадка, Δh , %			
	400°C	600°C	800°C	1000°C
ГАП	1,86	2,11	3,23	7,94
10% Al_2O_3 – ГАП	1,88	2,81	4,38	9,06
15% Al_2O_3 – ГАП	3,75	4,38	5,31	12,11
20% Al_2O_3 – ГАП	–	2,05	2,39	4,44
30% Al_2O_3 – ГАП	–	0,63	0,63	1,56
10% ZrO_2 – ГАП	3,53	4,17	6,41	11,21
15% ZrO_2 – ГАП	19,36	19,65	19,65	23,7
30% ZrO_2 – ГАП	16,0	16,0	16,92	19,38
10% $SiO_2 \cdot nH_2O$ – ГАП	22,75	23,61	24,68	30,90
15% $SiO_2 \cdot nH_2O$ – ГАП	23,52	24,40	26,37	31,65
20% $SiO_2 \cdot nH_2O$ – ГАП	26,42	27,27	28,30	35,85
30% $SiO_2 \cdot nH_2O$ – ГАП	22,56	22,78	24,73	29,93

Проведенные исследования показали, что введение выбранных авторами армирующих добавок в структуру ГАП позволяет повысить прочностные характеристики материала (см. Таблицу 4). Упрочнение материала начинается при 800°C и достигает максимума при 1000°C. Полученные данные указывают на то, что в случае композитов $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - Al_2O_3$ и $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - SiO_2$ максимальными

прочностными характеристиками обладают образцы, содержащие 15 масс.% армирующей добавки. В случае системы $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - ZrO_2$ повышение содержания оксида циркония (более 10 масс.%), который согласно литературным данным [1], способствует понижению температуры разложения ГАП на ТКФ, оказывая негативное влияние на уплотнение ГАП-керамики, а сам процесс разложения, вследствие образования участков второй фазы и выделения водяного пара, приводит к снижению прочностных свойств [2].

Таблица 4. Микротвердость композитов на основе ГАП при различных температурах

Исследуемый образец	Твердость по Виккерсу (HV), ед. тв.					
	25°C	200°C	400°C	600°C	800°C	1000°C
ГАП	52	71	53	75	87	183
10% Al_2O_3 – ГАП	46	46	63	84	106	187
15% Al_2O_3 – ГАП	40	86	83	95	105	664
20% Al_2O_3 – ГАП	33	44	66	124	73	275
30% Al_2O_3 – ГАП	36	60	62	136	106	205
Al_2O_3	35	63	33	56	68	197
10% ZrO_2 – ГАП	33	73	63	143	104	270
15% ZrO_2 – ГАП	37	68	114	147	102	158
20% ZrO_2 – ГАП	38	71	91	134	113	97
30% ZrO_2 – ГАП	45	62	92	111	77	93
ZrO_2	38	40	74	64	67	101
10% $SiO_2 \cdot nH_2O$ – ГАП	47	62	84	124	121	227
15% $SiO_2 \cdot nH_2O$ – ГАП	43	60	79	118	152	277
20% $SiO_2 \cdot nH_2O$ – ГАП	26	42	65	77	89	134
30% $SiO_2 \cdot nH_2O$ – ГАП	22	34	64	62	86	146
$SiO_2 \cdot nH_2O$	30	59	42	49	103	247

4. Заключение

Таким образом, в ходе работы оценено влияние состава композита, количества вводимой добавки и температуры отжига на линейную усадку и микротвердость полученных материалов. Проведенные исследования позволили установить оптимальное количество армирующей добавки Al_2O_3 – 15 масс.%, ZrO_2 – 10 масс.%, SiO_2 – 15 масс.%, обеспечивающее получение плотного и прочного композиционного материала на основе наноструктурированного ГАП. Что делает композиты указанного состава перспективным для дальнейших исследований с целью получения упрочненных биоматериалов.

Работа выполнена в соответствии с государственным заданием и планами НИР ИХТТ УрО РАН.

Библиографический список:

1. **Баринов, С.М.** Биокерамика на основе фосфатов кальция / С.М. Баринов, В.С. Комлев. – М.: Наука, 2006. – 204 с.
2. **Kim, H-W.** Effect of CaF_2 on densification and properties of hydroxyapatite–zirconia composites for biomedical applications / H-W. Kim, Y-J. Noh, Y-H. Koh, H-E. Kim, H-M. Kim // *Biomaterials*. – 2002. – V. 23. – I. 20. – P. 4113-4121.
3. **Петракова, Н.В.** Уплотнение нанопорошков гидроксиапатита с применением гидростатического прессования / Н.В. Петракова, С.М. Баринов, Е.В. Евстратов и др. // *Материаловедение*. – 2016. – № 11. – С. 35-41.
4. **Guidara, A.** The effects of MgO, ZrO_2 and TiO_2 as additives on microstructure and mechanical properties of Al_2O_3 –fap composite / A. Guidara, K. Chaari, S. Fakhfakh, J. Bouaziz // *Materials Chemistry and Physics*. – 2017. – V. 202. – P. 358-368.
5. **Пат. 2406693 Российская Федерация, МПК⁷ C01B25/32.** Способ получения суспензии гидроксиапатита / Сабирзянов Н.А., Богданова Е.А., Хонина Т.Г.; заявитель и патентообладатель Институт химии твердого тела УрО РАН. – № 2008140563/15; заявл. 13.10.08; опубл. 20.12.10, Бюл. № 35. – 5 с.
6. Powder Diffraction File JCPDS-ICDD PDF-2 (Set 1-47).
7. **Богданова, Е.А.** Исследование термической устойчивости кремнийзамещенного гидроксиапатита / Е.А. Богданова, Н.А. Сабирзянов // *Материаловедение*. – 2014. – № 10. – С. 53-56.
8. **Сафронова, Т.В.** Керамические материалы на основе гидроксиапатита, полученные из растворов различной концентрации / Т.В. Сафронова, М.А. Шехирев, В.И. Путляев, Ю.Д. Третьяков // *Неорганические материалы*. – 2007. – Т. 43. – № 8. – С. 1005-1014.

References:

1. **Barinov, S.M.** Calcium phosphate bioceramics / S.M. Barinov, V.S. Komlev. – M.: Nauka, 2006. – 204 p. (In Russian).
2. **Kim, H-W.** Effect of CaF_2 on densification and properties of hydroxyapatite–zirconia composites for biomedical applications / H-W. Kim, Y-J. Noh, Y-H. Koh, H-E. Kim, H-M. Kim // *Biomaterials*. – 2002. – V. 23. – I. 20. – P. 4113-4121.
3. **Petrakova, N.V.** Hydroxyapatite nanopowder compaction using hydrostatic pressing / N.V. Petrakova, S.M. Barinov, E.V. Evstratov et al. // *Materialovedenie*. – 2016. – № 11. – P. 35-41. (In Russian).
4. **Guidara, A.** The effects of MgO, ZrO_2 and TiO_2 as additives on microstructure and mechanical properties of Al_2O_3 –fap composite / A. Guidara, K. Chaari, S. Fakhfakh, J. Bouaziz // *Materials Chemistry and Physics*. – 2017. – V. 202. – P. 358-368.
5. **Pat. 2406693 Russian Federation, IPC⁷ C01B25/32.** A method of obtaining a suspension of hydroxyapatite / Sabirzyanov N.A., Bogdanova E.A., Khonina T.G.; zayavitel' i patentoobladatel' Institut khimii tverdogo tela UrO RAN. – № 2008140563/15; zayavl. 13.10.08; opubl. 20.12.10, Byul. № 35. – 5 p. (In Russian).
6. Powder Diffraction File JCPDS-ICDD PDF-2 (Set 1-47).
7. **Bogdanova, E.A.** Investigation of the thermal stability of silicon-substituted

hydroxyapatite / E.A. Bogdanova, N.A. Sabirzyanov // *Materialovedenie*. – 2014. – № 10. – P. 53-56. (In Russian).

8. **Safronova, T.V.** Hydroxyapatite-based ceramic materials prepared using solutions of different concentrations / T.V. Safronova, M.A. Shekhirev, V.I. Putlyayev, Yu.D. Tret'yakov // *Inorganic Materials*. – 2007. – V. 43. – I. 8. – P. 901-909.

Short communication

INFLUENCE OF REINFORCEMENT ADDITIVES ON SINTERING AND HARDENING PROCESSES OF NANOSCALE HYDROXYAPATITE

E.A. Bogdanova¹, I.M. Giniyatullin², D.I. Pereverzev², V.M. Razgulyaeva^{1,2}

¹*Institute of Solid State Chemistry of the Ural Branch of RAS, Yekaterinburg, Russia*

²*Ural Federal University named after the first President of Russia B. N. Yeltsin, Yekaterinburg, Russia*

DOI: 10.26456/pcascnn/2019.11.548

Abstract: The article discusses a possibility of hardening nanostructured hydroxyapatite obtained by deposition from a solution, through the introduction of the reinforcement additive Al_2O_3, ZrO_2, SiO_2 (10, 15, 20, 30 wt.%). The influence of the qualitative and quantitative composition on sintering processes and strength characteristics of investigated samples has been shown.

Keywords: *hydroxyapatite, composite biomaterials, ceramics, sintering, microhardness.*

Богданова Екатерина Анатольевна – к.х.н., старший научный сотрудник лаборатории химии гетерогенных процессов ФГБУН «Институт химии твердого тела Уральского отделения РАН».

Переверзев Данил Ильич – студент, ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»

Гиниятуллин Игорь Маратович – студент, ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»

Разгуляева Валерия Михайловна – инженер лаборатории химии гетерогенных процессов ФГБУН «Институт химии твердого тела Уральского отделения РАН»; студент, ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»

Ekaterina A. Bogdanova – Ph. D., Senior Researcher, Laboratory of Heterogeneous Processes, Institute of Solid State Chemistry of the Ural Branch of RAS

Igor M. Giniyatullin – student, Ural Federal University named after the first President of Russia B.N. Yeltsin

Danil I. Pereverzev – student, Ural Federal University named after the first President of Russia B.N. Yeltsin

Valeriya M. Razgulyaeva – Engineer, Laboratory of Heterogeneous Processes, Institute of Solid State Chemistry of the Ural Branch of RAS; student, Ural Federal University named after the first President of Russia B.N. Yeltsin

Поступила в редакцию/received: 26.08.2019; после рецензирования/revise: 29.09.2019; принята/accepted 10.10.2019.