

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**

МЕЖВУЗОВСКИЙ СБОРНИК НАУЧНЫХ ТРУДОВ

выпуск 10

ТВЕРЬ 2018

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:
www.physchemaspects.ru**

Ф50 Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов [Текст]: межвуз. сб. науч. тр. / под общей редакцией В.М. Самсонова, Н.Ю. Сдобнякова. – Тверь: Твер. гос. ун-т, 2018. – Вып. 10. – 708 с.

ISBN 978-5-7609-1395-1

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

Сборник составлен из оригинальных статей 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.

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

ББК Ж36:Г5+В379

ISBN 978-5-7609-1395-1

ISSN 2226-4442

© Коллектив авторов, 2018
© Тверской государственной
университет, 2018

УДК 620.22 – 617.3: 661.635.41 + 549.62; 539.4

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ АНИОННОГО ЗАМЕЩЕНИЯ В ГИДРОКСИАПАТИТЕ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА КЕРАМИКИ НА ЕГО ОСНОВЕ

Е.А. Богданова, В.М. Скачков, Н.А. Сабирзянов
ФГБУН «Институт химии твердого тела Уральского отделения РАН»
620990, Екатеринбург, ГСП, ул. Первомайская, 91
chemi4@rambler.ru

DOI: 10.26456/pcascnn/2018.10.142

Аннотация: В статье обсуждается возможность упрочнения стехиометрического гидроксиапатита, полученного осаждением из раствора, путем частичного замещения фосфатных групп силикат-ионами. Исследованы свойства полученных образцов: фазовый состав, морфология, распределение частиц по размерам, удельная поверхность. Установлено влияние степени замещения на механические свойства синтезированных порошков и керамики после обжига.

Ключевые слова: гидроксиапатит, кремнийзамещенный гидроксиапатит, композиционные биоматериалы, микротвердость.

1. Введение

Плотный или пористый керамический материал на основе гидроксиапатита (ГАП) используют в качестве материала имплантатов во многих областях медицины. Недостатком биокерамики на основе ГАП является низкая механическая прочность, что не предполагает ее использование для ликвидации дефектов костных тканей, испытывающих регулярные значительные механические нагрузки [1]. Высокопрочное состояние может быть достигнуто за счет перехода к наноструктурным материалам, керамика на основе таких порошков характеризуется однородным строением, открытой пористостью, близкой к нулевой, небольшим размером кристаллов и повышенной прочностью [2, 3]. Малый размер частиц и узкое распределение агрегатов по размерам исходного порошка предполагают возможность получения керамики с однородной мелкокристаллической структурой [4].

«Мокрые» способы синтеза ГАП, в частности, осаждение из растворов, представляют большой интерес, поскольку позволяют получать порошки высокой степени дисперсности с хорошо развитой поверхностью, которые имеют фазовый состав, обеспечивающий после обжига заданный фазовый состав керамики [1, 4]. Повысить степень дисперсности также удастся за счет химического модифицирования структуры ГАП на этапе получения исходного порошка. С точки зрения биоактивности перспективным является кремнийзамещенный ГАП, силанольные ($Si-O-H$) связи на поверхности которого способствуют образованию нового фосфатного слоя, что ускоряет сращивание имплантата с костью [5, 6].

Целью данной работы было получение кремнийзамещенного гидроксиапатита методом осаждения из растворов, исследование взаимосвязи между составом, микроструктурой и механическими свойствами полученных на его основе керамических материалов.

2. Материалы и методы

В направлении получения керамических материалов с улучшенными механическими свойствами методом осаждения из растворов получен кремнийзамещенный гидроксиапатит $Ca_{10}(PO_4)_{6-x}(SiO_4)_x(OH)_{2-x}$ ($x = 0; 0,5; 1,0$) [7]. Рентгенофазовый анализ (РФА) полученных образцов выполняли на дифрактометрах Shimadzu XRD 700, ДРОН-2,0 (излучение CuK_{α} , интервал углов $10^{\circ} \leq 2\Theta \leq 70^{\circ}$, шаг съемки 0,03). Идентификацию фаз осуществили с помощью [8]. Состав образцов кремнийзамещенного гидроксиапатита $Ca_{10}(PO_4)_{6-x}(SiO_4)_x(OH)_{2-x}$ был подтвержден энергодисперсионным рентгеновским анализом (ЭДРА) на микроскопе JSM 6390 LA, JEOL с энергодисперсионным рентгеновским анализатором EX-23010BU (количественная ошибка анализатора составляет 1% при напряжении на катоде 20 кВ и размере фокального пятна 60 нм). 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. Удельную поверхность образцов измеряли по методу БЭТ низкотемпературной адсорбции азота на автоматическом анализаторе площади поверхности и пористости Gemini VII 2390 V1.03 (V1.03 t), Micromeritics. Предварительно на станции дегазации Sample Degas System VacPrep 061, Micromeritics проводили дегазацию образцов при $T = 200^{\circ}C$ 1 час. Исследования поверхности образцов и оценку размеров кристаллов керамики изучали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на микроскопе JSM 6390 LA, JEOL (коэффициент увеличения от $\times 5$ до $\times 300\,000$, разрешающая способность которого 3,0 нм при 30 кВ). Размер частиц определяли на универсальном лазерном экспресс анализаторе распределения размеров частиц Horiba LA-950, диапазон измерения: от 0,01 мкм до 3000 мкм, максимальная погрешность 0,6%. Измерение микротвердости образцов по методу Виккерса производили на

микротвердомере ПМТ-3М с нагрузкой 0,98 Н (100 г) и временем нагружения 10 с.

3. Результаты и обсуждение

Результаты РФА исследуемых образцов показали, что порошки $Ca_{10}(PO_4)_{6-x}(SiO_4)_x(OH)_{2-x}$ ($x = 0; 0,5; 1,0$), полученные осаждением из растворов, представляют собой слабо закристаллизованную фазу апатита, о чем свидетельствуют широкие, не интенсивные дифракционные пики. С ростом температуры обжига степень кристалличности всех образцов возрастает. На лучшую закристаллизованность материала и большую степень дальнего порядка указывают более выраженные дифракционные пики, уменьшение их ширины, разделение дуплетов. Соответствие состава образцов заданной стехиометрии подтверждено ЭДРА.

Продукты синтеза плохо закристаллизованы и состоят из субмикронных частиц, объединенных в агломераты ~2 мкм, которые могут быть разрушены обработкой высушенного продукта в шаровых мельницах. Исходные порошки обладают хорошо развитой поверхностью, что обусловлено невысокой площадью контакта частиц и наличием пор. Следует отметить, что с увеличением содержания силикат-ионов площадь удельной поверхности возрастает (см. Таблицу 1).

Таблица 1. Результаты измерения поверхностных характеристик исследуемых образцов

Исследуемый образец	Площадь удельной поверхности, м ² /г		
	25 °С	800 °С	1000 °С
$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$	98,8021±0,6497	12,1417±0,1236	0,4359±0,0126
$Ca_{10}(PO_4)_{5,5}(SiO_4)_{0,5}(OH)_{1,5}$	142,5656±0,8722	33,2767±0,2264	0,8997±0,0288
$Ca_{10}(PO_4)_5(SiO_4)(OH)$	168,9255±0,8913	45,9492±0,2945	2,1847±0,0149
Площадь пор, м ² /г			
$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$	10,3677	0,7829	0,3455
$Ca_{10}(PO_4)_{5,5}(SiO_4)_{0,5}(OH)_{1,5}$	12,4788	4,1324	–
$Ca_{10}(PO_4)_5(SiO_4)(OH)$	12,5835	4,2395	–
Объем пор, см ³ /г			
$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$	0,005483	0,000474	0,000197
$Ca_{10}(PO_4)_{5,5}(SiO_4)_{0,5}(OH)_{1,5}$	0,006367	0,002195	–
$Ca_{10}(PO_4)_5(SiO_4)(OH)$	0,006095	0,002190	–

Исследование морфологии кристаллов в зависимости от состава образца и температуры спекания методом СЭМ (см. рис. 1) свидетельствует о том, что образцы, отожженные при 600 °С, слабо закристаллизованы. Укрупнение частиц исследуемых образцов в процессе последующего отжига при температуре 800 °С объясняется тем, что

порошки, полученные осаждением из растворов, вследствие субмикронного размера частиц, обладают большой поверхностной энергией, которую стремятся снизить в процессе самопроизвольной агрегации как в процессе синтеза, так и на стадии получения керамики [4]. Морфологическими особенностями исследуемых образцов при 800 °С являются ориентированная укладка зерен, образование перемычек между отдельными элементами микроструктуры и канальных пор, свидетельствующие о прохождении процессов жидкофазного спекания.

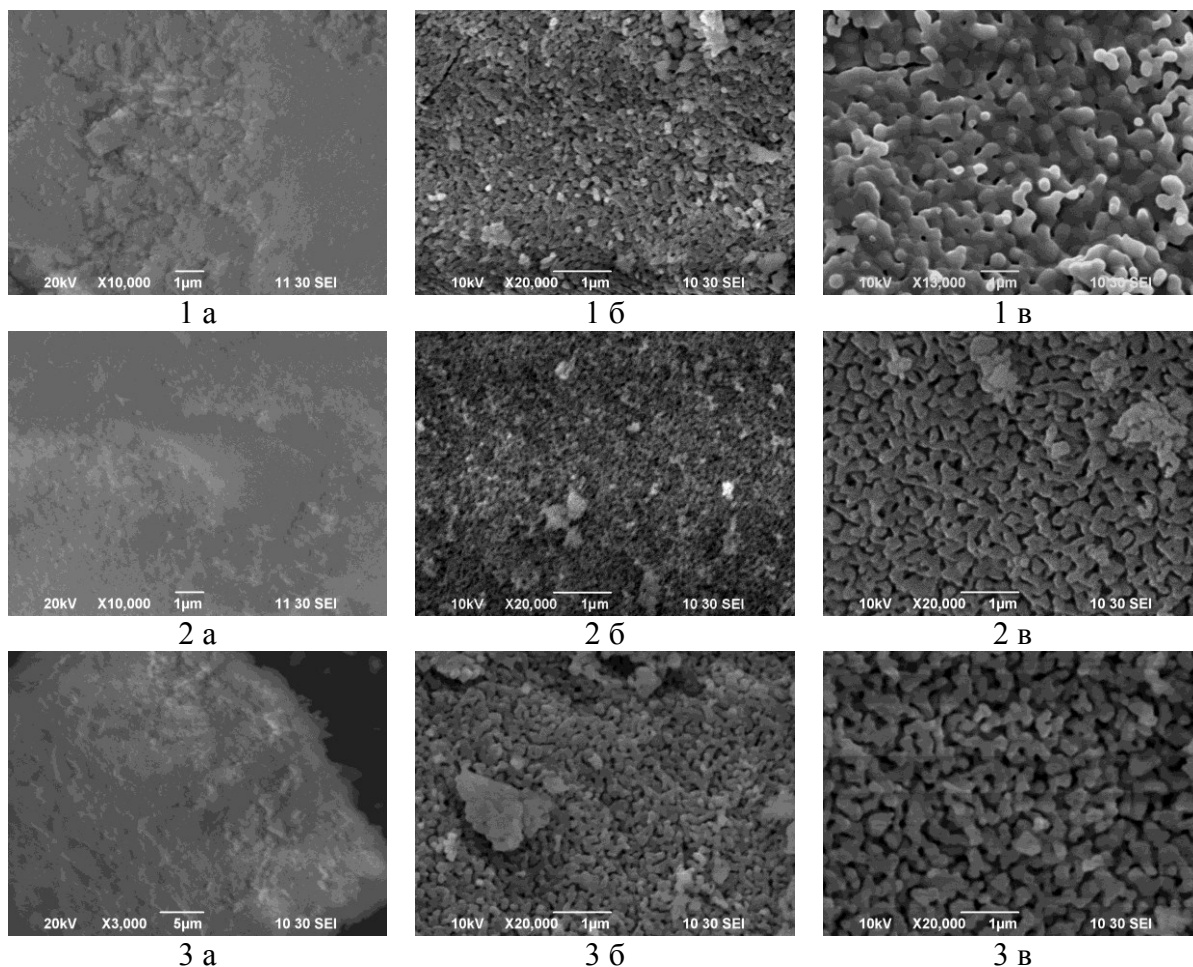


Рис. 1. Морфология исследуемых образцов: 1 – $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$, 2 – $Ca_{10}(PO_4)_{5,5}(SiO_4)_{0,5}(OH)_{1,5}$, 3 – $Ca_{10}(PO_4)_5(SiO_4)(OH)$ при различных температурах: а – 600 °С, б – 800 °С, в – 1000 °С.

После обжига при 1000 °С у всех исследуемых образцов происходит снижение общей пористости керамики, увеличивается число отдельных закрытых пор и снижается доля канальных пор (см. Таблицу 1).

Следует отметить, что с увеличением степени замещения в структуре ГАП размер зерна уменьшается (см. Таблицу 2). Таким образом, введение силикат-ионов обеспечивает наследование керамикой структуры

нанопорошков, что может положительно сказаться на ее прочностных характеристиках.

Таблица 2. Результаты дисперсионного анализа исследуемых образцов

Исследуемый образец	Средний размер частиц, мкм		
	25 °С	800 °С	1000 °С
$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$	1,78	2,09	1,82
$Ca_{10}(PO_4)_{5,5}(SiO_4)_{0,5}(OH)_{1,5}$	1,30	1,32	8,31
$Ca_{10}(PO_4)_5(SiO_4)(OH)$	1,32	1,18	0,44

Оценка линейных параметров исследуемых образцов позволила установить зависимость линейной усадки спекаемых материалов от их состава и температуры обжига (см. Таблицу 3). Наличие силикат-ионов в составе образца, способствует уплотнению материалов. Уменьшение геометрических параметров в процессе спекания в большей степени выражено у образца состава $Ca_{10}(PO_4)_5(SiO_4)(OH)$. Подобное поведение объясняется потерей значительного количества карбонат-ионов в интервале от 600 до 1000 °С. Кремнийзамещенный ГАП проявляет большое сродство к карбонат-аниону, который компенсирует заряд силикатного аниона и присутствует даже в случаях, когда синтез проводится в инертной атмосфере аргона [1]. Степень CO_3^{2-} -замещения возрастает с увеличением степени замещения фосфатных групп на силикатные, что и обуславливает большую потерю массы (см. Таблицу 4) и уплотнение образца.

Таблица 3. Оценка линейной усадки исследуемых образцов при разных температурах

Исследуемый образец	Линейная усадка, Δh , %			
	400 °С	600 °С	800 °С	1000 °С
$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$	1,86	2,11	3,23	7,94
$Ca_{10}(PO_4)_{5,5}(SiO_4)_{0,5}(OH)_{1,5}$	1,06	–	2,09	4,45
$Ca_{10}(PO_4)_5(SiO_4)(OH)$	1,56	30,84	36,14	37,38

Таблица 4. Потеря массы исследуемых образцов в процессе обжига

Исследуемый образец	Изменение массы, Δm , %			
	400 °С	600 °С	800 °С	1000 °С
$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$	5,5	6,89	8,99	9,48
$Ca_{10}(PO_4)_{5,5}(SiO_4)_{0,5}(OH)_{1,5}$	15,66	18,41	20,07	23,18
$Ca_{10}(PO_4)_5(SiO_4)(OH)$	7,18	52,28	57,66	58,96

Уплотнение материала в процессе спекания способствует повышению прочности материала (см. рис. 2). Зависимость

микротвердости от температуры для всех исследуемых образцов $Ca_{10}(PO_4)_{6-x}(SiO_4)_x(OH)_{2-x}$ ($x=0; 0,5; 1,0$) имеет минимум при $400\text{ }^\circ\text{C}$, связанный с изменением степени порядка в кристаллах из-за потери решеточной воды и некоторого количества карбонат-ионов.

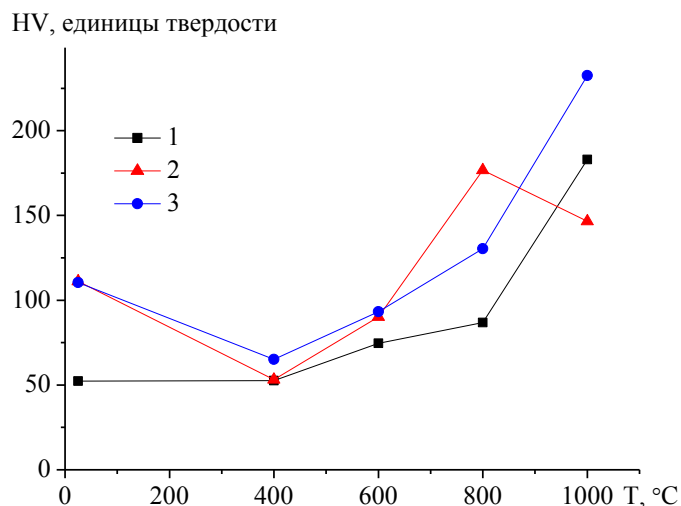


Рис. 2. Изменение микротвердости образцов в зависимости от температуры отжига: 1 – $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$, 2 – $Ca_{10}(PO_4)_{5,5}(SiO_4)_{0,5}(OH)_{1,5}$, 3 – $Ca_{10}(PO_4)_5(SiO_4)(OH)$.

С ростом температуры до $800\text{ }^\circ\text{C}$ происходит уплотнение и повышение степени кристалличности материала, что обеспечивает монотонное возрастание микротвердости. Введение силикат-ионов в структуру ГАП позволяет повысить прочностные характеристики. Зависимость микротвердости от температуры образца состава $Ca_{10}(PO_4)_{5,5}(SiO_4)_{0,5}(OH)_{1,5}$ имеет максимум при $800\text{ }^\circ\text{C}$. Последующее снижение микротвердости при $1000\text{ }^\circ\text{C}$ можно объяснить разнотернистостью (размер зерна $\sim 6\text{--}60\text{ }\mu\text{м}$), характерной для вторичной рекристаллизации, и структурным разупорядочением материала, связанным с началом разложения апатитовой фазы на фосфат кальция при $1000\text{ }^\circ\text{C}$. Наследование керамической структуры нанопорошков, характерное для $Ca_{10}(PO_4)_5(SiO_4)(OH)$, обеспечивает лучшие прочностные характеристики в интервале температур $25\text{--}1000\text{ }^\circ\text{C}$.

4. Заключение

В результате исследований установлено, что анионное замещение в структуре ГАП оказывает существенное влияние на микроструктуру и прочностные свойства. Введение силикат-ионов в структуру ГАП позволяет повысить микротвердость материала. Максимальными прочностными характеристиками среди исследуемых образцов в интервале температур $25\text{--}1000\text{ }^\circ\text{C}$ обладает $Ca_{10}(PO_4)_5(SiO_4)(OH)$. Синтезированные

образцы отвечают требованиям, предъявляемым к порошковым материалам, пригодным для получения керамики. Зависимость показателей микротвердости кремнийзамещенного ГАП от фазового состава образца и температуры обжига позволит варьировать температурные режимы получения и эксплуатации керамических материалов с заданными свойствами.

Работа выполнена в соответствии с государственным заданием и планами НИР ИХТТ УрО РАН (№ АААА-А16-116122810215-6).

Библиографический список:

1. **Баринов, С.М.** Биокерамика на основе фосфатов кальция / С.М. Баринов, В.С. Комлев. – М.: Наука, 2006. – 204 с.
2. **Бакунова, Н.В.** Влияние термообработки на спекание и прочность керамики из нанопорошков гидроксиапатита / Н.В. Бакунова, С.М. Баринов, В.М. Иевлев, В.С. Комлев, Д.Д. Титов // *Материаловедение*. – 2010. – № 12. – С. 11-15.
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. **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.
5. **Patel, N.** A comparative study on the in vivo behavior of hydroxyapatite and silicon substituted hydroxyapatite granules / N. Patel, S.M. Best, W. Bonfield, et al. // *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*. – 2002. – V.13. – I. 12. – P. 1199–1206.
6. **Acros, D.** Silicon incorporation in hydroxylapatite obtained by controlled crystallization / D. Acros, J. Rodriguez-Carvajal, M. Vallet-Regi // *Chemistry of Materials*. – 2004. – V. 16. – I. 11. – P. 2300–2308.
7. **Богданова, Е.А.** Исследование термической устойчивости кремнийзамещенного ГАП / Е.А. Богданова, Н.А. Сабирзянов // *Материаловедение*. – 2014. – № 10. – С. 53-56.
8. Powder Diffraction File JCPDS-ICDD PDF-2 (Set 1-47).

References:

1. **Barinov, S.M.** Biokeramika na osnove fosfatov kal'ciya / S.M. Barinov, V.S. Komlev. – М.: Nauka, 2006. – 204 p.
2. **Bakunova, N.V.** Vliyanie termoobrabotki na spekanie i prochnost' keramiki iz nanoporoshkov gidroksiapatita / N.V. Bakunova, S.M. Barinov, V.M. Ievlev, V.S. Komlev, D.D. Titov // *Materialovedenie*. – 2010. – no. 12. – P. 11-15.
3. **Petrakova, N.V.** Uplotnenie nanoporoshkov gidroksiapatita s primeneniem gidrostaticheskogo pressovaniya / N.V. Petrakova, S.M. Barinov, E.V. Evstratov i dr. // *Materialovedenie*. – 2016. – no. 11. – P. 35-41.
4. **Safronova, T.V.** Keramicheskie materialy na osnove gidroksiapatita, poluchennye iz rastvorov razlichnoj koncentracii / T.V. Safronova, M.A. Shekhirev, V.I. Putlyaev, Yu.D. Tret'yakov // *Neorganicheskie materialy*. – 2007. – V. 43. – no. 8. – P. 1005-1014.

5. **Patel, N.** A comparative study on the in vivo behavior of hydroxyapatite and silicon substituted hydroxyapatite granules / N. Patel, S.M. Best, W. Bonfield, et al. // Journal of Materials Science: Materials in Medicine. – 2002. – V.13. – I. 12. – P. 1199–1206.
6. **Acros, D.** Silicon incorporation in hydroxylapatite obtained by controlled crystallization / D. Acros, J. Rodriguez-Carvajal, M. Vallet-Regi // Chemistry of Materials. – 2004. – V. 16. –I. 11. – P. 2300–2308.
7. **Bogdanova, E.A.** Issledovanie termicheskoy ustojchivosti kremnijzameshchennogo GAP / E.A. Bogdanova, N.A. Sabirzyanov // Materialovedenie. – 2014. – no. 10. – P. 53-56.
8. Powder Diffraction File JCPDS-ICDD PDF-2 (Set 1-47).

**STUDY OF THE INFLUENCE OF ANIONIC SUBSTITUTION IN HYDROXYAPATITE
STRUCTURE AND PROPERTIES OF CERAMICS ON IT BASED**

E.A. Bogdanova, V.M. Skachkov, N.A. Sabirzyanov
Institute of Solid State Chemistry of the Ural Branch of RAS

DOI: 10.26456/pcascnn/2018.10.142

Abstract: The article discusses the possibility of strengthening stoichiometric hydroxyapatite obtained by precipitation from the solution by partial substitution of phosphate groups with silicate ions. Such characteristics of samples as phase composition, morphology, particle size distribution, specific surface area have been studied. It was established that the degree of substitution affects the mechanical properties of synthesized powders and ceramics after annealing.

Keywords: hydroxyapatite, silicon-substituted hydroxyapatite, biocomposites, microhardness.

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

Скачков Владимир Михайлович, – к.х.н., старший научный сотрудник лаборатории химии гетерогенных процессов ФГБУН «Институт химии твердого тела УрО РАН»

Сабирзянов Наиль Аделевич – д.т.н., главный научный сотрудник лаборатории химии гетерогенных процессов ФГБУН «Институт химии твердого тела УрО РАН»

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

Vladimir M. Skachkov – Ph. D., Senior Researcher, Laboratory of heterogeneous processes, Institute of Solid State Chemistry of the Ural Branch of RAS

Nail A. Sabirzyanov – Dr. Sc., Chief Researcher, Laboratory of heterogeneous processes, Institute of Solid State Chemistry of the Ural Branch of RAS