

ДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ В ТЕХНОЛОГИИ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ ГИДРОКСИАПАТИТА КАЛЬЦИЯ

Т. В. Сафронова, В. И. Путляев, М. А. Шехирев, А. В. Кузнецов

МГУ им. М. В. Ломоносова

Развитие современного материаловедения связано с созданием новых материалов, обладающих уникальными свойствами. Получение таких материалов предполагает совершенствование существующих технологий или создание принципиально новых схем. Рассмотрение различных материалов как дисперсных систем (ДС) с определенными свойствами позволяет использовать общие принципы существования ДС в технологиях различных керамических материалов. Так, рассмотрение подготовки исходных материалов [1], формования [2, 3] и высокотемпературной обработки [4, 5] в технологии материалов с учетом существования дисперсных систем и поверхностных явлений дает возможность совершенствовать имеющиеся технологии [6], разрабатывать новые материалы [7], в том числе нанокерамику [8, 9].

Основные стадии при получении керамики — подготовка исходных компонентов, формование и обжиг [10], или, другими словами, подготовка исходного материала в виде порошка или шликера и их консолидация [11]. Без всякого сомнения, в соответствии с многочисленными определениями керамики речь идет о преобразовании материала из раздробленного состояния в монолитное. Технология керамики, как и многих других тугоплавких неметаллических и силикатных материалов, представляет собой совокупность процессов создания, эволюции и в некоторых случаях гибели ДС, состоящей из дисперсной фазы и дисперсионной среды. Важнейшими отличительными чертами ДС являются непрерывность дисперсионной среды, раздробленность дисперсной фазы и наличие границы раздела фаз, которая обусловлена их гетерогенностью [12, 13].

Наиболее популярна классификация дисперсных систем по агрегатному состоянию вещества дисперсной фазы и дисперсионной среды. В соответствии с этой классификацией большинство существующих керамических материалов можно отнести к дисперсным системам твердое в твердом (Т/Т), газообразное в твердом (Г/Т) или твердое, газообразное в твердом (Т, Г/Т). Реальные материалы, безусловно, являются более сложными ДС и могут содержать более одной дисперсной фазы, а также более одной дисперсионной среды. По всем формальным признакам многие керамические материалы, представляющие собой ДС (Т/Т, Г/Т или Т, Г/Т), могут быть отнесены к композиционным материалам (КМ), образованным объемным сочетанием химически разнородных компонентов, облада-

ющих различными физическими и механическими свойствами, с четкой границей раздела между ними. КМ характеризуются свойствами, которыми не обладает ни один из компонентов, взятый в отдельности [14, 15]. Другими словами, такие композиционные материалы, как ДС, могут быть полиматричными или полинаполненными.

В соответствии с традиционным подходом к композиционным материалам один из компонентов, непрерывный по объему, является матрицей — основной фазой и основным веществом, содержащим прерывные, разделенные в объеме дополняющие компоненты. В процессе развития материаловедения был сделан осознанный шаг в сторону выравнивания количества фаз и получения материалов со взаимопроницающими непрерывными фазами, в которых количественная разница между основной и неосновной фазами исчезла [16]. Данный подход очень важен для биоматериаловедения, особенно для костных биоимплантатов на основе фосфатов кальция [17, 18]. Кость сама по себе можно рассматривать как сложный КМ со взаимопроницающими непрерывными фазами: сказать, какой структурный элемент кости основной, а какой нет, невозможно. К тому же, костные имплантаты должны обладать пористой структурой для прорастания и закрепления в них кости, а пористый материал уже можно рассматривать как простейший пример КМ, в которых одной из фаз является воздух [19].

Цель нашей работы — рассмотрение технологии керамики с позиций эволюции ДС на примере керамики из гидроксипатита кальция (ГАП). Использование этого материала для изготовления костных имплантатов предопределено тем, что его состав идентичен составу неорганической составляющей костной ткани млекопитающих.

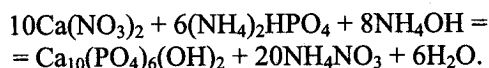
Ниже приведены стадии технологии тонкой технической керамики, а также характеристики каждой стадии с учетом существования ДС.

Технологическая стадия, продукт	Описание дисперсной системы и процессов
Порошки солей $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ и $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	ДС (Т/Г)
Приготовление гомогенных водных растворов	ДС (Т/Ж)
Раствор	Исчезновение ДС
Синтез высокодисперсного порошка ГАП $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ из гомогенных растворов	Образование ДС (Т/Ж) с использованием метода конденсации. Протекание агрегации

Технологическая стадия, продукт	Описание дисперсной системы и процессов
Отделение осадка ГАП от маточного раствора (раствора NH_4NO_3)	Изменение характеристики ДС (Т/Ж) — увеличение содержания твердой фазы, затем образование ДС (Т, Г/Ж). Протекание агрегации
Сушка осадка	Преобразование предыдущей ДС (Т, Г/Ж) в ДС (Т, Ж/Г), а затем в ДС (Т/Г). Уменьшение поверхностной энергии вследствие агрегации, которая неизбежна, нежелательна и не поддается контролю
Деагрегация в ацетоне высушенного порошка	Образование ДС (Т/Ж). Изменения качества ДС (поверхности и размера частиц дисперсной фазы — разрушение агрегатов частиц)
Сушка после деагрегации порошка ГАП — NH_4NO_3	Преобразование ДС (Т/Ж) в ДС (Т, Ж/Г), затем в ДС (Т/Г). Уменьшение поверхностной энергии вследствие агрегации из других начальных условий, чем при протекании агрегации на предыдущих стадиях
Формование образца или изделия при прессовании; NH_4NO_3 выступает в роли временного технологического связующего	Образование связнодисперсной ДС (Т/Г)
Обжиг:	
уплотнение за счет плавления NH_4NO_3	ДС (Т/Г) в ДС (Ж, Т/Г), затем в ДС (Г, Т/Ж) и далее в предельном случае в ДС (Т/Ж)
удаление NH_4NO_3 при нагревании	Преобразование предыдущей ДС в ДС (Т/Г)
Спекание:	Развитие (изменение) ДС:
начальная стадия	ДС (Т/Г)
развитие процесса спекания благодаря диффузии при твердофазном спекании ГАП	ДС (Т/Г, затем Г/Т)
заключительная стадия*	Образование жесткосвязанной ДС ($T_{\text{зерна}}/T_{\text{границы зерен}}$), которая представляет собой конгломерат тонких поликристаллических частиц
Охлаждение	Фиксирование желаемого состояния ДС (Т/Г) — фазовой структуры и размера зерен

* Дальнейшее нагревание при высокой температуре может привести к деградации поликристаллической структуры керамики вследствие рекристаллизации и в предельном случае вызовет образование монокристалла, т. е. гибель данной ДС.

Для синтеза ГАП была использована реакция взаимодействия нитрата кальция и гидрофосфата аммония при $\text{pH} = 9$ [20]:



Выпадение осадка в данном случае это не только признак протекания химической реакции, но и образование ДС (Т/Ж) по конденсационному методу, который применяют в целях получения исходных порошков для материалов с тонкой микроструктурой. При

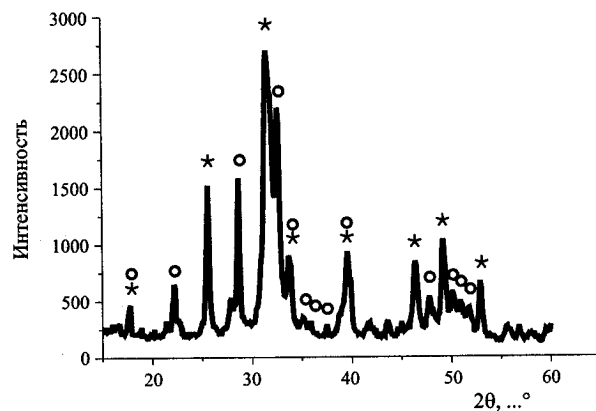


Рис. 1. РФА ГАП после синтеза
* — ГАП; ○ — NH_4NO_3

этом неравновесные условия образования осадка в наибольшей степени способствуют получению активного к спеканию порошка, имеющего малый размер частиц, большую удельную поверхность и высокую дефектность отдельного кристалла. С момента образования частиц ГАП, имеющих размеры 30 – 60 нм, рассчитанные на основании данных РФА по уширению пика по формуле Дебая – Шеррера ($hkl = 002$, $d = 3,44 \text{ \AA}$), ДС (Т/Ж), в которой жидкость представлена раствором NH_4NO_3 , стремится уменьшить избыточную поверхностную энергию за счет агрегации. Для сохранения высокой активности порошка к спеканию длительность стадии остаривания осадка в маточном растворе, приводящей к повышению кристалличности ГАП и росту первичных кристаллов по механизму растворение – кристаллизация, сократили до 30 – 40 мин. Содержание осадка (твердой фазы) в маточном растворе составляла 2,6 %.

Последующее отделение осадка от маточного раствора — это изменение свойств ДС (Т/Ж), сопровождающееся повышением содержания раздробленной фазы до 30 – 40 %. В некоторых случаях такая высококонцентрированная суспензия может быть использована для формования с целью преодоления агрегации, неизбежной при сушке и формовании прессованием. Процесс сушки осадка — это преобразование ДС (Т/Ж → Т, Г/Ж → Т/Г), а также переход ДС от свобододисперсного к связнодисперсному состоянию. После сушки слой порошка состоит из достаточно больших и прочных фрагментов, образовавшихся в результате усадки и растрескивания слоя высококонцентрированной суспензии. В рассматриваемом порошке после сушки твердая фаза была представлена ГАП и нитратом аммония, адсорбированном на поверхности частиц ГАП (рис. 1).

Последующая деагрегация, предпочтительно в жидкости с низкой температурой кипения, позволяет разрушить первичные агрегаты и получить однородный порошок. При деагрегации порошка ГАП — NH_4NO_3 в ацетоне — это ДС (Т/Ж). После сушки порошок ГАП — NH_4NO_3 представляет собой ДС (Т/Г). Деагрегированный порошок обладает текучестью и однородностью, которая от стадии к стадии на-

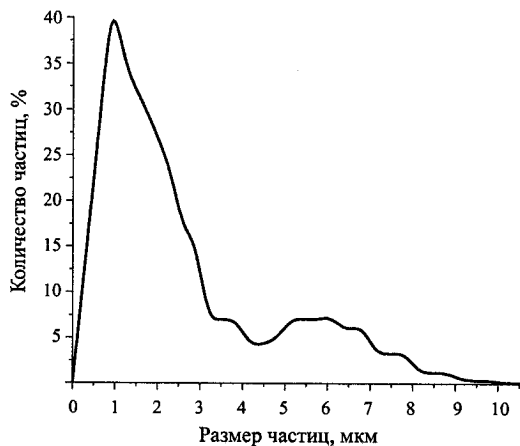


Рис. 2. Распределение частиц по размерам

следует керамическим материалом. Насыпная плотность такого порошка составляла $0,36 \text{ г/см}^3$. На рис. 2 показано распределение частиц ГАП по размерам в дезагрегированном порошке, полученное методом лазерной дифракции (FRITCSH Analisette, Германия). Размер агрегатов значительно превышает размер индивидуальных частиц. На рис. 3, а приведена микрофотография порошка ГАП после дезагрегации (микрофотографии керамики выполнены на сканирующем электронном микроскопе LEO SUPRA-50VP Zeiss, Германия).

В процессе изготовления материала от стадии к стадии система, как правило, преобразуется из свободной дисперсной в связнодисперсную. Такая ситуация характерна для всех материалов, получаемых по порошковым технологиям (керамики, стекла и цементов). Микрофотография прессовки, полученной из синтезированного порошка ГАП, содержащего нитрат аммония, представлена на рис. 3, б. Отпрессованная заготовка представляет собой связнодисперсную ДС (Т/Г), только с меньшим содержанием газовой фазы, чем в порошке. В данном случае характеристикой ДС может служить плотность прессовки, которая составляла примерно 35–40% (относительно теоретической плотности ГАП — $3,16 \text{ г/см}^3$). При изготовлении керамики на основе ГАП в данной работе не использовали дополнительное временное технологическое связующее (ВТС). В качестве ВТС выступал нитрат аммония, который способствовал уплотнению прессовки.

Дальнейшее уплотнение и упрочнение керамики на основе ГАП происходило в процессе обжига. Плавление содержащегося в прессовке нитрата аммония в интервале температур $150\text{--}250 \text{ }^\circ\text{C}$ преобразует ДС (Т, Г → Ж, Т/Г → Г, Т/Ж, а в предельном случае в ДС — Т/Ж). Уплотнение заготовки и перегруппировка частиц ГАП происходят благодаря процессам смачивания-растекания и действия капиллярных сил. При температуре выше $200 \text{ }^\circ\text{C}$ начинается термическое разложение нитрата аммония и его удаление из заготовки (рис. 4). Дальнейшее изменение свойств ДС (Т/Г) в результате уплотнения отражено на dilatометрической кривой (рис. 5). Нагревание до $500 \text{ }^\circ\text{C}$ вызывает

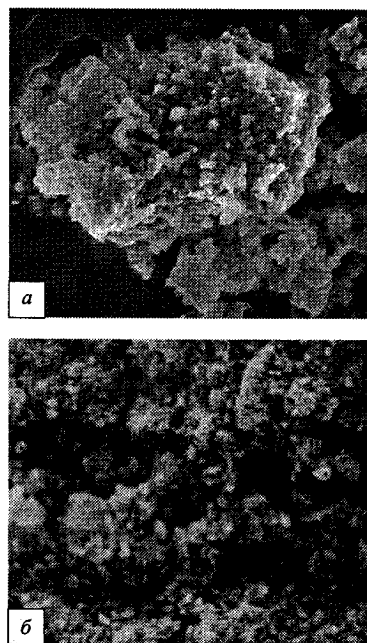


Рис. 3. Микрофотографии порошка (а) и прессовки (б, давление прессования 100 МПа) ГАП

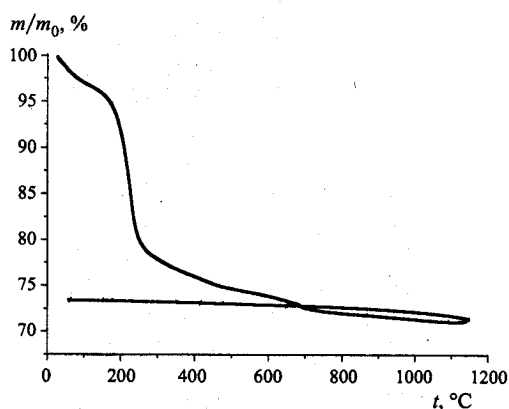


Рис. 4. Зависимость изменения массы порошка после синтеза и дезагрегации от температуры при скорости нагрева-охлаждения $10 \text{ }^\circ\text{C/мин}$ (термоанализатор "Perkin Elmer Pyris", США)

преобразование ДС (Т/Ж или Т, Г/Ж → Т/Г). Происходит формирование точечных контактов, что соответствует первой стадии спекания — припеканию.

Существенное изменение линейных размеров ГАП наблюдается при температуре выше $600 \text{ }^\circ\text{C}$ и связано с удалением пор и уплотнением заготовки (см. рис. 5). Максимум скорости усадки находится в интервале температур $850\text{--}950 \text{ }^\circ\text{C}$. Нагревание в интервале температур $500\text{--}900 \text{ }^\circ\text{C}$ приводит к преобразованию ДС (ТГ → Г/Т). Формируется система с непрерывными и взаимопроникающими твердой и газовой фазами, что соответствует второй стадии спекания. На рис. 6, а представлена микрофотография керамики на основе ГАП после обжига при температуре $1100 \text{ }^\circ\text{C}$ с изотермической выдержкой в течение 6 ч. Керамика после такой термообработки представляет собой ДС (Г/Т), т. е. недоспеченный материал, характеризующийся межкристаллической пористостью.

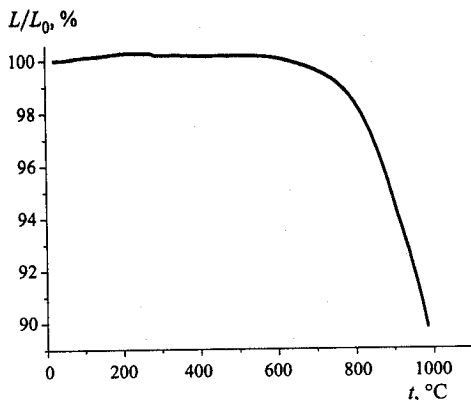


Рис. 5. Изменение линейных размеров прессовки ГАП при нагревании со скоростью 10 °С/мин (дилатометр DIL 402 PC NETSCH, Германия)

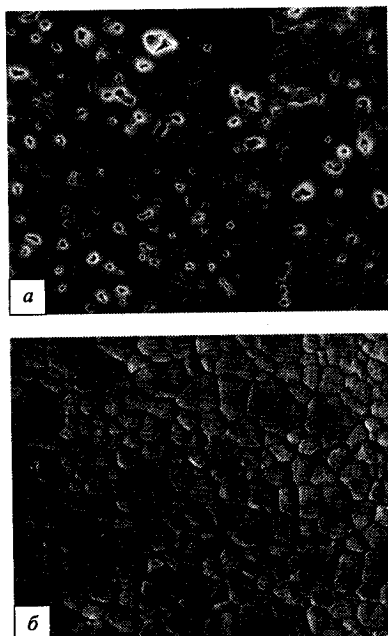


Рис. 6. Микрофотографии керамики на основе ГАП после обжига при температурах 1100 °С (а) и 1200 °С (б) с выдержкой в течение 6 ч

После обжига при температуре 1200 °С с изотермической выдержкой в течение 6 ч материал не содержит пор, имеет однородную микроструктуру (рис. 6, б) с наиболее вероятным размером зерен 1 мкм и представляет собой ДС ($T_{\text{зерна}}/T_{\text{границы зерен}}$). Описание микроструктуры материала — один из примеров описания ДС.

На рис. 7 показано распределение зерен по размерам полученной керамики на основе ГАП (распределение зерен по размерам рассчитано по данным растровой электронной микроскопии в полуавтоматическом режиме с помощью программы AnalySIS® по четырем-семи микрофотографиям с макроскопически различных участков образца, количество зерен не менее 900). Наиболее вероятный размер зерен 1 мкм соответствует наиболее вероятному размеру агрегатов в исходном порошке. Эти данные иллюстрируют изме-

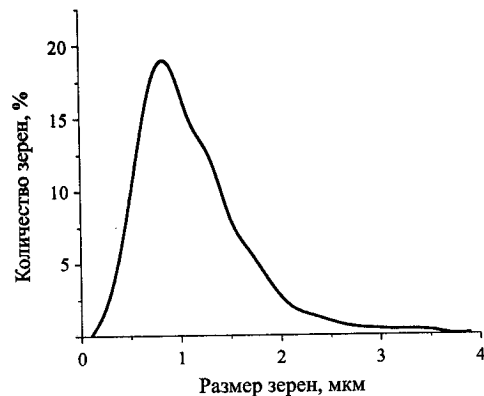


Рис. 7. Распределение зерен по размерам в керамике на основе ГАП

стный в технологии материалов принцип наследования структуры.

Выделение ДС на каждой стадии технологии керамики — удобный методологический подход в современном материаловедении, который позволяет с использованием принципов коллоидной химии и поверхностных явлений оптимизировать получение материалов с желаемой микроструктурой и свойствами. На стадии синтеза и дезагрегации неорганического порошка могут быть применены поверхностно-активные высоко- или низкомолекулярные вещества, которые, взаимодействуя с поверхностью вновь образованного кристалла, блокируют его дальнейший рост и агрегацию с другими кристаллами [21]. В зависимости от концентрации высокомолекулярного соединения (например, ПВС) в зоне синтеза оно может склеивать первичные кристаллы, обеспечивая контролируемую агрегацию порошка [22].

Введение в керамику добавок, образующих эвтектические расплавы, считается надежным приемом управления спеканием. Этот прием также можно рассматривать с позиции изменения поверхностного натяжения основной кристаллической фазы вследствие смачивания и растекания расплава, обладающего поверхностно-активными свойствами [23]. Изменение поверхностных свойств дисперсной фазы при использовании поверхностно-активных веществ в процессе синтеза и при спекании может быть надежным инструментом управления микроструктурой керамических материалов.

Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ № 05-03-32768, 05-08-50256 и 06-08-01112, а также гранта Минобрнауки РФ в рамках НОК "Синтез".

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лукин Е. С. Современная высокоплотная оксидная керамика с регулируемой микроструктурой. Ч. 1: Влияние агрегации порошков оксидов на спекание и микроструктуру керамики // Огнеупоры и техническая керамика. — 1996. — № 1. — С. 5–14.
2. Sigmund W. M., Bell N. S., Bergstrom L. Novel Powder-Processing Methods for Advanced Ceramics // J. Amer. Ceram. Soc. — 2000. — V. 83. — № 7. — P. 1557–1574.
3. Lewis J. A. Colloidal Processing of Ceramics // J. Amer. Ceram. Soc. — 2000. — V. 83. — № 10. — P. 2341–2359.

4. Осокин А. П., Потапова Е. Н. Состав, структура и свойства оксидно-солевых расплавов // Стекло и керамика. — 2003. — № 9. — С. 44 – 50.
5. Лукин Е. С., Макаров Н. А. Кинетика спекания алюмооксидной керамики с добавкой эвтектического состава // Стекло и керамика. — 2000. — № 1. — С. 22 – 24.
6. Сулименко Л. М., Альбац Б. С. Агломерационные процессы в производстве строительных материалов / ВНИИЭСМ. — М., 1994. — 297 с.
7. Пивинский Ю. Е., Усъяров О. Г. Неформованные огнеупоры нового поколения // Новые огнеупоры. — 2006. — № 1. — С. 35 – 41.
8. Adair J. H. Colloidal Lessons Learned for Dispersion of Nano-size Particulate Suspensions // Lessons in Nanotechnology from Traditional and Advanced Ceramics. — Faenza: Tecna group, 2005. — P. 93 – 145.
9. Vasilkiv O., Sakka Y., Skorokhod V. Low-Temperature Processing and Mechanical Properties of Zirconia and Zirconia-Alumina Nanoceramics // J. Amer. Ceram. Soc. — 2003. — V. 86. — № 2. — P. 299 – 304.
10. Химическая технология керамики: Уч. пособие для вузов / Под ред. И. Я. Гузмана. — М.: ООО РИФ “Стройматериалы”, 2003. — 496 с.
11. Lunge F. F. Powder Processing Science and Technology for Increased Reliability // J. Amer. Ceram. Soc. — 1989. — V. 72. — № 1. — P. 3 – 15.
12. Зимон А. Д. Коллоидная химия. — М.: Агар, 2003. — 320 с.
13. Фролов Ю. Г. Курс коллоидной химии (Поверхностные явления и дисперсные системы). — М.: Химия, 1982. — 400 с.
14. Химическая энциклопедия. — М., 1990. — Т. 2. — 520 с.
15. Первушин Ю. С. Композиционные материалы: Справ. — М., 1990. — 675 с.
16. David R. Clarke. Interpenetrating Phase Composites // J. Amer. Ceram. Soc. — 1992. — V. 75. — № 4. — P. 739 – 759.
17. Путляев В. И., Сафронова Т. В. Новое поколение кальций-фосфатных биоматериалов: роль фазового и химического составов // Стекло и керамика. — 2006. — № 3. — С. 30 – 33.
18. Мальшиева А. Ю., Белецкий Б. И., Власова Е. Б. Структура и свойства композиционных материалов медицинского назначения // Стекло и керамика. — 2001. — № 2. — С. 28 – 31.
19. Hench L. L. Bioceramics // J. Amer. Ceram. Soc. — 1998. — V. 81. — № 7. — P. 1705 – 1728.
20. Ключников Н. Г. Руководство по неорганическому синтезу. — М.: Химия, 1965. — 375 с.
21. Size-Controlled Synthesis of Magnetite Nanoparticles in the Presence of Polyelectrolytes / Satyabrata Si, Atanu Kotal, Tarun K. Mandal а. о. // Chem. Mater. — 2004. — V. 16. — P. 3489 – 3496.
22. Sintering of HAp Precipitated from Solutions Containing Ammonium Nitrate and PVA / T. V. Safronova, V. I. Putlayev, A. V. Belyakov, M. A. Shekhirev // Proc. of MRS Fall 2005: Symposium Q “Degradation Process in Nanostructured Materials”. — P. 0887 – Q 06 – 10.
23. Авраменко О. А., Сафронова Т. В., Путляев В. И. Керамические материалы на основе Са-дефицитного гидроксиапатита // Тез. докл. конф. “Актуальные проблемы современной неорганической химии и материаловедения”. — М., 2005. — С. 1.

ШЕСТАЯ ВСЕРОССИЙСКАЯ НАУЧНО-ПРАКТИЧЕСКАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ

“КЕРАМИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ: ПРОИЗВОДСТВО И ПРИМЕНЕНИЕ”

13 – 15 марта 2007 г., г. Великий Устюг, Россия

Организаторы конференции

ФГУП “Всероссийский научно-исследовательский институт межотраслевой информации — федеральный информационно-аналитический центр оборонной промышленности”
РХТУ им. Д. И. Менделеева

Пермское ГНУ “Научный центр порошкового материаловедения”

Великоустюгский муниципальный район Вологодской области

Председатель оргкомитета конференции — профессор, д-р техн. наук Е. С. Лукин

Тематика конференции

Сырье для различных видов керамических материалов
Разработка и применение новых керамических материалов с высокими эксплуатационными показателями: конструкционная керамика, композиционная керамика, керамика на основе нанопорошков, пьезо-, электро- и радиокерамика, оптическая керамика, новые виды пористой керамики, керамические материалы для медицины, износостойкие керамические материалы для различных областей техники, керамические электроизоляционные и износостойкие покрытия, новые виды строительной керамики, новые разработки в технологии огнеупоров

Технологические процессы, оборудование и оснастка для изготовления керамических изделий с высоким уровнем свойств

Способы обработки керамических изделий для получения высоких точности размеров и чистоты поверхности. Новые виды обрабатывающего инструмента

Методы испытаний керамических материалов и изделий
Сертификация керамических материалов

Лицензирование производства керамических материалов
Использование керамических и других материалов для решения экологических задач

Экономические аспекты производства керамических материалов и изделий

Рекомендации авторам и информация по конференции размещены на сайте ФГУП “ВИМИ” <http://infogoz.vimi.ru>

Место проведения конференции

Конференция будет проходить в актовом зале Администрации Великоустюгского муниципального района по адресу: Советский проспект, д. 103.

Заявки от участников конференции на бронирование мест в гостинице и общежитии принимаются до 10 февраля 2007 г. оргкомитетом ФГУП “ВИМИ” (Москва) по контактному телефону.

Контактные телефоны

В Москве: тел.: (495) 491-7767, 121-0948, 384-8564 — Жарких Людмила Алексеевна, Андреева Елена Ивановна; (495) 491-6062 — Чекмарева Галина Алексеевна. Факс: (495) 491-6820

E-mail: office@vimi.ru; vimi-info@mtu-net.ru

В Великом Устюге: (81738) 261-66 — Пинижанинова Ида Анатольевна