

8. Даниленко И. А., Константинова Т. Е., Волкова Г. К., Глазунова В. А., Дорошкевич А. С. Влияние сверхвысокочастотного излучения и импульсного магнитного поля на кристаллизацию диоксида циркония // Физика и техника высоких давлений. 2004. Т. 14. № 3. С. 49—57.
9. Константинова Т. Е., Даниленко И. А., Токий В. В., Волкова Г. К., Глазунова В. А., Токий Н. В., Пилипенко Н. П., Дорошевич А. С., Носолев И. К. Нанопорошки на основе диоксида циркония: получение, исследование, применение // Наномистери, наноматериали, нанотехнології. — Киев: Академперіодика, 2004. Т. 2. Вип. 2. С. 609—631.
10. Токий В. В., Константинова Т. Е., Даниленко И. А., Волкова Г. К., Добриков А. А. Мартенситные превращения в порошке диоксида циркония при воздействии всестороннего гидростатического давления и термообработки // Сб. "Электронная микроскопия и прочность кристаллов". — Киев: ИПМ, 2000. С. 56—61.
11. Примислер В. Б., Константинова Т. Е., Даниленко И. А., Волкова Г. К., Добриков А. А., Сакьянц В. П. Механическая нестабильность порошков системы $ZrO_2-Y_2O_3$ в условиях высокого гидростатического давления // Огнеупоры и техническая керамика. 2001. № 7. С. 10—17.
12. Стрекаловский В. Н., Полежаев Ю. М., Пальгуев С. Ф. Оксиды с примесной разупорядоченностью: состав, структура, фазовые превращения. — М.: Наука, 1987. — 156 с.
13. Hwang S., Chen I. Grain Size Control of Zirconia Polycrystals Using the Space Charge Concept // J. of the American Ceramic Society. 1990. V. 73. № 11. P. 3269—3277.
14. Yoshimura M., Noma T., Kawabata K., Somiya S. Role of H_2O on the degradation process of Y-TZP // J. of the material science letters. 1987. № 6. P. 465—467.

Zirconia nanopowders and wear resistant ceramics

I. A. DANILENKO, V. A. FOMCHENKO, T. E. KONSTANTINOVA,
V. L. BEZUSII, V. A. GLAZUNOVA
Donetsk Institute of Physics and Engineering NAS of Ukraine

The variant of technology of yttrium doped zirconia nanopowders obtaining with the predetermined particles size and narrow particles size distribution is considered in work. The processes of ceramics structure forming are considered at sintering of these nanopowders and its influence on wear resistant properties and phase degradation of wares during exploitation in the conditions of abrasive wear and in a moist atmosphere. On the basis of these researches the wares of difficult form were made for exploitation in industrial terms.

УДК 621.002.3:669.018.9

Нанокерамика на основе гидроксипатита кальция

Т. В. САФРОНОВА, Ю. Д. ТРЕТЬЯКОВ, В. И. ПУТЛЯЕВ,
М. А. ШЕХИРЕВ, А. В. КУЗНЕЦОВ
Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, Москва, Россия

Проанализированы ключевые аспекты технологии нанокерамики. Показана возможность получения нанокерамики с размером зерна 200 нм на основе гидроксипатита кальция (ГАП) с использованием многофункциональной добавки $CaCl_2$ по обычной схеме (подготовка порошков, формование прессованием, обжиг). Уплотняющее действие $CaCl_2$ объяснено существованием низкотемпературной эвтектики в системе при нагревании. Уменьшение размера зерен от 1000 до 200 нм позволяет рассматривать образующийся в системе расплав как высокотемпературное поверхностно-активное вещество.

В последнее десятилетие получили распространение термины "наноматериалы", "нанокерамика", применяемые для описания материалов, элементы структуры которых имеют наноразмеры. По классификации IUPAC предельный максимальный размер наночастиц формально соответствует 100 нм [1]. В соответствии с существующим опре-

делением наноматериалами являются материалы, в которых уменьшение размера до какой-то предельной величины ($R_{\text{критич}}$) вызывает проявление необычных свойств или необычайно высоких значений свойств, характерных для данного материала [2]. Параметр $R_{\text{критич}}$ для различных материалов может быть различным и достигать в некоторых случаях 1000 нм. Действительно, керамика с размером зерна порядка 1 мкм (1000 нм) проявляла более высокий уровень свойств по сравнению с крупнозернистой керамикой. Однако в соответствии с существующей в настоящее время тенденцией исследователи интенсивно занимаются разработкой технологий нанокерамики с размером зерна значительно меньше 1 мкм.

В ряде работ авторы используют термин "нанокерамика" даже в тех случаях, когда речь идет о размерах индивидуальных кристаллитов, определенных по данным рентгенофазового анализа (РФА) в синтезированном агрегированном порошке. Такой подход можно рассматривать как некоторое преувеличение, так как после осуществления ряда технологических стадий от порошка до керамического материала, например на основе ГАП, возможно формирование структуры материала со средним размером зерна порядка 1 мкм [3].

Тысячелетия назад, начиная с получения традиционных изделий из глины и до наших дней на различных стадиях получения материала используется исходный порошок в раздробленном до наноразмеров состоянии [4—6]. С 80—90-х годов прошлого столетия широко велись работы по получению керамических материалов на основе различных оксидов из порошков с размером агрегатов "меньше микрона" [7—10]. Получение порошков химическими методами может рассматриваться как конденсационный подход получения дисперсных систем [11], в котором наноразмерные частицы образуются из мельчайших структурных элементов — ионов, атомов. Столь малый размер частиц, когда большая часть атомов находится на поверхности, а не в объеме частиц, обуславливает стремление порошковой системы к снижению избыточной поверхностной энергии за счет агрегации.

В работах отечественных и зарубежных авторов, касающихся получения керамики с совершенной микроструктурой на основе высокодисперсных порошков тугоплавких неметаллических материалов, подчеркивается огромное значение преодоления отрицательного влияния агрегации на микроструктуру [6, 7, 12]. Нанокристаллические порошки, полученные химическими методами, имеют многоуровневую структуру, состоящую из первичных частиц, вторичных агрегатов и третичных агломератов, при этом каждый уровень структуры отвечает за конкретные функциональные свойства порошка [13]. В дезагрегированных нанокристаллических порошках оксидов преобладающим размером является 1 мкм, при этом распределение агрегатов по размерам находит отражение в микроструктуре керамики, в которой преобладающим размером зерен также будет 1 мкм [3]. Отмечается [14], что получение нанокристаллической структуры керамики возможно в случае формования ее из порошков или суспензий, состоящих из непрочных агрегатов.

В последнее время усилия многих исследователей направлены на поиск условий получения нанокерамики. Значительное число статей посвящено нанокерамике на основе SiC , Si_3N_4 , нанокерамике в системе $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—ZrO}_2$, а также нанокерамике на основе частично стабилизированного ZrO_2 . Единичные работы посвящены керамике на основе $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, SrTiO_3 , TiO_2 , BaTiO_3 , WC—ZrO_2 , $\text{PbZr}_{0.7}\text{Ti}_{0.3}\text{O}_3$, $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, $\alpha\text{-SiAlON}$, Al_2O_3 . Большая часть статей посвящена конструкционным материалам, для которых важнейшими являются прочностные характеристики, которые возрастают при уменьшении размера элементов структуры. Уменьшение размеров элементов структуры приводит к изменению свойств и других материалов со специальными свойствами.

Принцип наследования структуры от стадии к стадии в технологии керамики позволяет надеяться на получение материала с превосходной микроструктурой в случае

использования в качестве исходных порошков с размером индивидуальных частиц менее 100 нм. Нанодисперсные порошки получают путем синтеза в жидкой фазе: из расплавов, из растворов в водной и неводной средах, применяя гетерофазный синтез, криообработку (криосаждение или криосушку), обработку в сверхкритических условиях. Для получения нанопорошков могут быть использованы синтез в газовой фазе и другие методы. Процессы зародышеобразования и роста частиц рекомендуется проводить в средах, препятствующих или замедляющих диффузионный массоперенос. В качестве таких сред могут быть использованы вязкие жидкие или твердые среды (например глицерин, стеклообразные органические или неорганические материалы) [15]. Предотвратить или снизить агрегацию при получении керамики можно путем применения на различных технологических стадиях поверхностно-активных веществ (ПАВ), которые модифицируют поверхность и снижают поверхностное натяжение. Изменение поверхностных свойств частиц нанопорошков может быть достигнуто при использовании низко- или высокомолекулярных ПАВ, изменении ионной силы раствора, pH среды и т. п.

Другим принципом достижения микроструктуры с наноразмерными элементами является использование *методов коллоидного формования*, которое позволяет избежать негативного влияния агрегации, имеющей место в сухих порошках, так как формование осуществляется из суспензий синтезированных оксидов без стадии сушки и дезагрегации высушенного порошка [16, 17]. Одно из решений состоит в использовании методов формования (литье, фильтр-прессование) из высококонцентрированных суспензий, в которых поверхность частиц защищена или пассивирована еще на стадии синтеза [6, 18]. Для спекания керамики $ZrO_2(Y_2O_3)$ до плотности 94—97 % из заготовки, полученной таким образом, требуются более низкие температуры (900—1100 °C), чем обычно (1600 °C).

Предотвращение роста зерен при термообработке — еще одна важная задача, которая решается при получении керамики с наноразмерными элементами структуры. Для получения нанокерамики используют следующие приемы: горячее прессование или обжиг под давлением, спекание при кратковременном воздействии плазмы (spark plasma sintering), спекание нанопорошков при температуре фазовых переходов, двухступенчатое спекание [19]. В работе [20] описаны некоторые подходы к определению режима обжига, позволяющие получать керамику на основе Al_2O_3 с плотностью 97 % из заготовок с исходной плотностью 18—23 %. Некоторые из этих технологических приемов предполагают кратковременное воздействие высокой температуры при отсутствии условий для рекристаллизации (роста зерен). При использовании двухступенчатого спекания с кратковременным нагревом до высокой температуры и последующей длительной (20—40 ч) выдержкой при более низкой температуре (например, 1000 °C для получения Y_2O_3 -керамики с размером зерна 60 нм) уплотнение происходит без роста зерен [19]. Получение керамики с размером зерен 60—90 нм при обычном спекании без применения давления возможно из порошков, не содержащих агломератов или однородно агрегированных порошков при использовании длительной выдержки. При температуре 1150 °C и выдержке в течение 60 ч получена 3 % Y_2O_3 — ZrO_2 -керамика [21].

Применение спекающих добавок также может способствовать формированию наноструктуры керамического материала. Модифицирование поверхности зерен особенно важно на стадии спекания, в процессе формирования плотного и прочного керамического материала, так как при высоких температурах возрастает массоперенос, ведущий к укрупнению зерен — структурных единиц материала. Рост зерен может быть сдержан за счет применения добавок, которые: 1) сегрегируют на поверхности; 2) формируют промежуточную фазу или 3) образуют расплав. Эти приемы использовались и ранее при получении керамики на основе зерен микронных размеров. Для керамики на осно-

ве ГАП в качестве сегрегирующих добавок использовали SiO_2 [22]. Снижение размера частиц керамики на основе ГАП/ $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ происходит вследствие взаимодействия ГАП и $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ с образованием $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ [24]. Использование добавок эвтектического состава применяли для получения керамики на основе Al_2O_3 с равномерной микроструктурой и уменьшенным размером зерна [24]. Для получения керамики на основе ГАП использование добавок эвтектического состава широко не рассматривалось.

Гидроксипатит кальция является объектом интенсивных исследований в первую очередь как материал для создания костных имплантатов. Однако в случае модификации он может рассматриваться как основа для получения материалов со специальными свойствами [25].

Для спекания керамики на основе гидроксипатита использовали различные добавки, дающие при спекании жидкую фазу, на основе стекол $\text{SiO}_2\text{—CaO—P}_2\text{O}_5\text{—MeO—Me}_2\text{O}$ или $\text{CaO—P}_2\text{O}_5\text{—Me}_2\text{O}$ [26] или солей [27, 28]. Хлорид кальция CaCl_2 по своему химическому составу не противоречит принципу биологической совместимости, имеет низкую температуру плавления, образует эвтектики с рядом оксидов и апатитов. Однако в работах, посвященных использованию солей в качестве уплотняющих добавок, утверждалось, что CaCl_2 не производит должного уплотняющего действия при спекании керамики на основе ГАП. Тем не менее в ряде литературных данных, например, о существовании эвтектики в системе $\text{CaCl}_2\text{—Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2$ (рис. 1) [25], а также формировании округлых частиц ГАП при попытке вырастить вискры в расплаве CaCl_2 из химически синтезированного порошка ГАП [29] указывалось на перспективность использования CaCl_2 в качестве спекающей добавки, сдерживающей рост зерен ГАП, способствующей уплотнению материала, формированию изометричных зерен ГАП и протеканию спекания по жидкофазному механизму с растворением—кристаллизацией материала основной фазы при получении керамики на основе ГАП. При исследовании процессов клинкерообразования установлено, что хлориды металлов, в том числе и CaCl_2 , в оксидных расплавах обладают поверхностной активностью, что позволяет снизить межфазную энергию [30]. В качестве высокотемпературных ПАВ могут рассматриваться различные расплавы, обладающие превосходными свойствами к смачиванию поверхности кристаллов и растеканию, способствующие снижению поверхностной энергии кристаллов [31, 32].

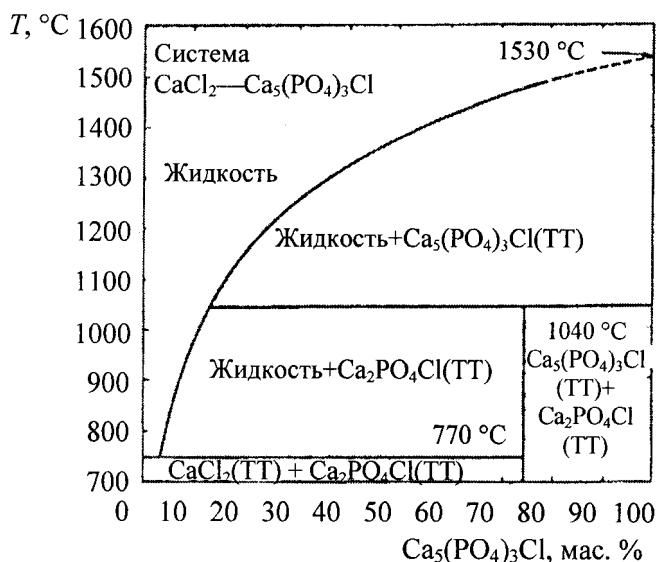
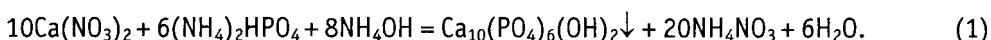


Рис. 1. Диаграмма состояния $\text{CaCl}_2\text{—Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$ [25]

Цель настоящей работы — получение нанокерамики на основе ГАП, а также подтверждение роли соли CaCl_2 , имеющей эвтектику в системе $\text{CaCl}_2\text{—Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2$ как высокотемпературного ПАВ.

Объектами исследования служили порошок и керамика, полученная из нанопорошков ГАП, синтезированного методом соосаждения из нитрата кальция и гидрофосфата аммония, содержащие и не содержащие CaCl_2 в качестве многофункциональной модифицирующей добавки.

Порошок ГАП синтезировали по реакции (1) при температуре 60 °С и pH 9 из водных растворов 0,5М нитрата кальция и 0,3М гидрофосфата аммония [33]



Высушенный после синтеза порошок дезагрегировали в ацетоне или спирте. Добавку CaCl_2 вводили в количестве 10 мас. %. Отпрессованные при давлении 100 МПа образцы обжигали в течение 6 ч при температуре 1100 °С (ГАП / CaCl_2) и 1200 °С (ГАП).

Порошок после синтеза по результатам РФА* состоял из ГАП и нитрата аммония NH_4NO_3 при содержании последнего около 15 % (рис. 2, а). Размер частиц ГАП, рассчитанный по данным РФА и SEM**, составил 30—40 нм. Средний размер агрегатов в соответствии с распределением частиц порошков по размерам***, определенный по методу лазерной дифракции, составил 2,73 мкм. Максимальный размер агрегатов не превышал 11 мкм. Насыпная плотность порошка ГАП после дезагрегации составила 0,36 г/см³.

Порошки с таким малым размером частиц обладают высокой поверхностной энергией, которая обуславливает их высокую активность к спеканию. Однако это преимущество нанодисперсных порошков может быть сохранено только в случае предотвращения или существенного снижения агрегации — самопроизвольного процесса, вызванного стремлением системы к минимуму энергии. Дисперсные системы с таким размером частиц агрегативно неустойчивы и для сохранения требуют мягкой (с применением ПАВ в жидкости [34]) или жесткой (в структуре мезопористых нанокомпозитов [35] или солевых матрицах [36]) стабилизации. Так как при синтезе ГАП по реакции (1) частицы целевой соли адсорбируют и захватывают сопутствующий продукт реакции (NH_4NO_3), то высушенные нанокристаллические порошки можно рассматривать как системы, в которых нанокристаллы ГАП стабилизированы солевой матрицей нитрата аммония. Аналогичная стабилизация наночастиц в солевой матрице из сопутствующего продукта возможна и при синтезе ГАП из хлорида кальция и гидрофосфата натрия, когда сопутствующим продуктом является NaCl [37]. На стадии формования присутствие солей в составе порошков ГАП облегчает формование, так как соли действуют как пластификаторы, способствуя получению более равномерной прессовки. Плотность прессовок, полученных из порошков ГАП, содержащих нитрат аммония и CaCl_2 в количестве 10 %, составила 50—55 % (относительно теоретической плотности ГАП — 3,16 г/см³). Порошковая система при этом не требует введения временного технологического связующего. В дальнейшем сопутствующий продукт может быть удален при термообработке, а также вследствие реакции разложения (NH_4NO_3) или повышенной летучести, характерной для хлоридов металлов, выше температуры плавления NaCl .

Роль нитрата аммония проявляется при относительно низких температурах, до 400 °С. Расплав нитрата аммония способствует уплотнению и перегруппировке частиц в ин-

* РФА проводили на дифрактометре ДРОН-3М (излучение $\text{Cu K}\alpha$ и $\text{Co K}\alpha$). Идентификацию фаз проводили с помощью базы данных ICDD PDF-4.

** Сканирующая электронная микроскопия выполнена на сканирующем электронном микроскопе LEO SUPRA-50VP Zeiss (Германия) с автоэмиссионным источником при ускоряющих напряжениях 3—10 кВ с использованием детектора вторичных электронов типа InLens.

*** Распределения частиц порошков по размерам получали методом лазерной дифракции в водной среде с использованием анализатора Fritsch Analysette-22 (Германия).

тервале, соответствующем образованию расплава (рис. 2, а; 3, а) [33]. При разложении нитрата аммония (см. рис. 2, а) его действие может расцениваться как диспергирующее агрегаты основного компонента [38]. Максимальная скорость усадки для прессовок из порошка ГАП лежит в интервале 850—950 °С. Относительная плотность керамики на основе ГАП, не содержащей CaCl_2 , после обжига при 1200 °С в течение 6 ч составила 92—94 % от теоретической.

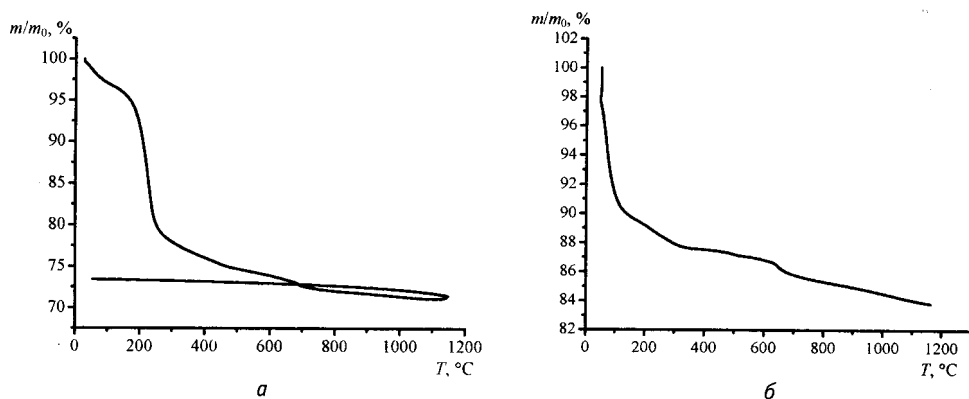


Рис. 2. Зависимость массы от температуры (скорость 10 °С/мин) синтезированного порошка ГАП/ NH_4NO_3 :

а — без добавки; б — с добавкой 10 % CaCl_2 [Зависимость потери массы и скорости потери массы от температуры получены на термоанализаторе Perkin Elmer Pyris (Perkin Elmer, США)]

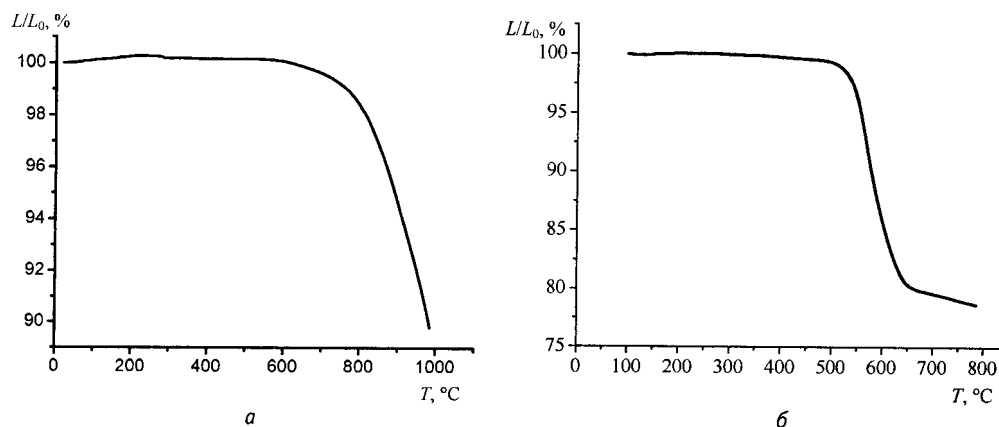


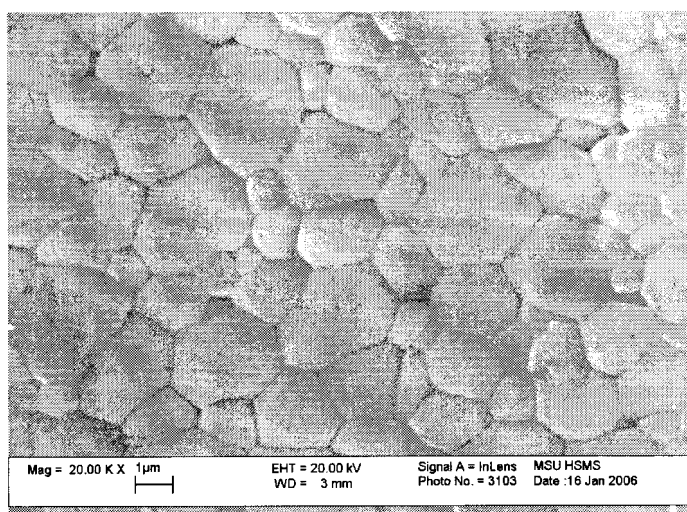
Рис. 3. Зависимость линейных размеров от температуры (скорость 10 °С/мин) прессовки (100 МПа) синтезированного порошка ГАП/ NH_4NO_3 :

а — без добавки; б — с добавкой 10 % CaCl_2 [Дилатометрические измерения проводили на дилатометре, оснащённом оптическим регистратором перемещений ЛИР-1400 (Россия)]

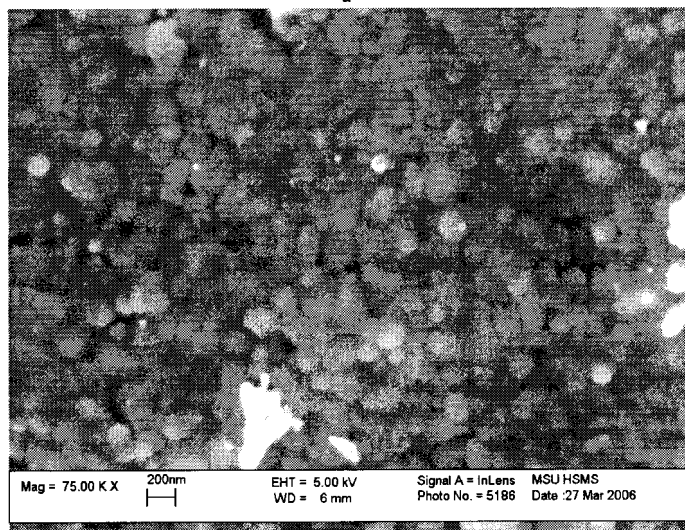
Присутствие CaCl_2 также способствует уплотнению при прессовании без дополнительного введения временного технологического связующего. В этом случае пластификатор содержит CaCl_2 и NH_4NO_3 . На рис. 2, б и 3, б представлены данные гравиметрического и дилатометрического анализов для порошка и прессовки ГАП, содержащих 10 мас. % CaCl_2 . Дилатометрические данные (см. рис. 3, б) свидетельствуют о протекании процесса уплотнения в интервале температур 500—650 °С, что значительно ниже температуры плавления CaCl_2 (772 °С). При достижении температуры 600—700 °С образцы значительно уплотнялись, а после нагревания до 1000 °С относительная плот-

ность их составила порядка 98 %. Это позволяет предположить, что система "чувствует" эвтектику, которая, по всей видимости, образуется при нагревании. Однако данные термического анализа свидетельствуют о потере массы, которая связана не только с разложением нитрата аммония, но и с улетучиванием CaCl_2 после температуры плавления соли (см. рис. 2, б).

Другой аспект действия этой добавки проявился при формировании микроструктуры ГАП-керамики в присутствии CaCl_2 (рис. 4, а, б). На рис. 4, б представлена фотография микроструктуры биокерамики, полученной с использованием CaCl_2 . Размер зерна в структуре такого материала составляет 200 нм, что на порядок меньше, чем средний размер зерна в керамике, полученной без применения высокотемпературного ПАВ при спекании (см. рис. 4, а). Полученные данные позволяют рассматривать действие расплава CaCl_2 или жидкой фазы сложного состава, если предположить взаимодействие CaCl_2 и ГАП в результате процесса растворения кристаллизации как высокотемпературного ПАВ.



а



б

Рис. 4. Микрофотография ГАП-биокерамики, полученной без использования добавки (а) и с использованием CaCl_2 в качестве спекающей добавки и высокотемпературного ПАВ (б)

Плотность керамики после обжига при 1100 °С не превышала 80 %. Тем не менее микроструктура такой керамики содержит зерна ГАП, размер которых не превышает 200 нм. Процесс уменьшения плотности керамики с температурой может быть предотвращен в дальнейшем при снижении концентрации многофункциональной добавки CaCl_2 и использовании оптимального режима обжига, в процессе которого добавка может быть полностью удалена.

Механизм действия CaCl_2 при получении керамики можно представить следующим образом. Образующийся при нагревании расплав, смачивая поверхность зерен основной фазы и растекаясь по ней, проникает внутрь агрегатов, снижая поверхностное натяжение частиц ГАП и разрушая образовавшиеся в агрегате кристаллизационные мостики между частицами. Образование и распространение расплава происходит при температурах более низких, чем начинается диффузионный транспорт и спекание ГАП-керамики. После распространения расплава спекание стартует от минимально возможного размера — размера кристаллита ГАП (30—40 нм). Размер зерен возрастает до 200 нм и в этом случае, но в гораздо меньшей степени. При отсутствии CaCl_2 в полифракционном материале со средним размером агрегатов порядка 1 мкм, состоящих из аналогичных индивидуальных кристаллитов, спекание начинается сначала внутри агрегата, где условия для диффузионного транспорта лучше. Таким образом происходит формирование микрокристаллической структуры. Размер зерен в такой керамике превышает размер индивидуального кристаллита в десятки раз. На рис. 4, а, б видно, что размер зерен в присутствии CaCl_2 увеличивается в значительно меньшей степени, чем в ГАП-керамике без добавок.

Впервые получены данные, подтверждающие роль CaCl_2 не только как спекающей и уплотняющей добавки, но и как высокотемпературного поверхностно-активного вещества. Такая добавка при использовании обычной схемы получения керамического материала (подготовка порошка, прессование, обжиг) делает возможным формирование структуры керамики на основе ГАП с размером зерен порядка 200 нм.

*Работа выполнена при поддержке грантов
РФФИ № 05-03-32768, 05-08-50256 и 06-08-01112.*

Л и т е р а т у р а

1. Гусев А. И., Ремпель А. А. Нанокристаллические материалы. — М.: Физматлит. 2000. — 224 с.
2. Moriarty P. Nanostructured materials // Rep. Prog. Phys. 2001, 64 (3). P. 297—381.
3. Сафронова Т. В., Шехирев М. А., Путляев В. И., Третьяков Ю. Д. Керамические материалы на основе гидроксиапатита, синтезированного из растворов различной концентрации // Неорганические материалы (в печати).
4. Shibasaki Y., Sano S. Nano technology based on the knowlege of traditional ceramics and clays // Lessons in nanotechnology from traditional and advanced ceramics / Ed. by J.-F. Baumard. Tecna group. Faenza 2005. P. 33—59.
5. Brunetti B. G., Sgamellotti A. Silver and copper nanoparticles in Italian lustre Renaissance pottery // Ibid.
6. Adair J. H. Colloidal lessons leaned for dispersion of nanosize particulate suspensions // Ibid. P. 93—145.
7. Лукин Е. С. Современная высокоплотная оксидная керамика с регулируемой микроструктурой. Часть I. Влияние агрегации оксидных порошков на спекание и микроструктуру керамики // Огнеупоры и техническая керамика. 1996. № 1. С. 5—14.

8. Лукин Е. С. Современная высокоплотная оксидная керамика с регулируемой микроструктурой. Часть I. Влияние агрегации оксидных порошков на спекание и микроструктуру керамики // Там же. № 2. С. 9—18.
9. Лукин Е. С. Современная высокоплотная оксидная керамика с регулируемой микроструктурой. Часть II. Обоснование принципов выбора модифицирующих добавок, влияющих на степень спекания оксидной керамики // Там же. № 4. С. 2—13.
10. Лукин Е. С. Современная высокоплотная оксидная керамика с регулируемой микроструктурой. Часть II. Обоснование принципов выбора модифицирующих добавок, влияющих на степень спекания оксидной керамики // Там же. № 5. С. 2—9.
11. Сафронова Т. В., Путляев В. И., Шекиров М. А., Кузнецов А. В. Дисперсные системы в технологии керамики на основе гидроксипатита // Стекло и керамика. 2006. № 12.
12. Lange Fred F. Powder Processing Science and Technology for Increased Reliability // J. Am. Ceram. Soc. 1989, 72 (1). P. 3—15.
13. Васылків О. О. Фізико-хімічні принципи інженерії оксидних нанодисперсних порошкових систем як основи створення кераміки нового покоління. Автореферат дис. ... д-ра техн. наук. — Київ, 2006. — 45 с.
14. Sakka Y. Fabrication of highly microstructure controlled ceramics by novel colloidal processing // J. Ceram. Soc. Japan. 2006. 114 (5). P. 371—376.
15. Беляков А. В. Методы получения неорганических неметаллических наночастиц. — М., РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2003. — 80 с.
16. Wolfgang M. Sigmund, Nelson S. Bell, Lenard Bergstrom. Novel Powder-Processing Methods for Advanced Ceramics // J. Am. Ceram. Soc. 2000. 83 (7). P. 1557—1574.
17. Jennifer A. Lewis, Colloidal Processing of Ceramics // Ibid. 2000. 83 (10). P. 2341—2359.
18. Vasilkiv O., Sakka Y., Skorokhod V. Low-temperature processing and mechanical properties of zirconia and zirconia-alumina nanoceramics // Ibid. 2003. 86 (2). P. 299—304.
19. Xiao-Hui Wang, I-Wei Chen. Sintering of nanoceramics. С. 361—383. — В кн. под ред. Y. Gogotsi. Nanomaterials handbook. 2006. CRC Press Taylor ang Francis Group. — 800 p.
20. Pei-Lin Chen, I-Wei Chen Sintering fine oxide powders: I, Microstructural evolution // J. Am. Soc. 1996. 79. (12). P. 3129—3141.
21. Vasylykiv O., Sakka Y. Synthesis and colloidal processing of Zirconia Nanopowder // Ibid. 2001. 84 (11). P. 2489—2494.
22. Putlayev V., Veresov A., Pulkin M., Soin A., Kuznetsov V. Silicon-substituted hydroxyapatite ceramics (Si-HAP): densification and grain growth through the prism of sintering theories // Mat.-wiss. u. Werkstoffech. 2006. 37. № 6. P. 416—421.
23. Safronova T. V., Putlayev V. I., Kuznetsov A. V., Shekhirev M. A. Multiphase ceramics based on calcium phosphates / Book of abstracts of 7th International Conference Solid State Chemistry 2006. Pardubice Czech Republic 24—29 Sept. 2006. P. 187—188.
24. Лукин Е. С., Макаров Н. А. Кинетика спекания алюмооксидной керамики с добавкой эвтектического состава // Стекло и керамика. 2000. № 1. С. 22—24.
25. Каназава Т. Неорганические фосфатные материалы: Пер. с англ. — Киев: Наукова думка, 1998. — 297 с.
26. Сафронова Т. В., Путляев В. И. // Там же. 2006. № 3. С. 22—24.
27. Suchanek W., Yashima M., Kakihana M., Yoshimura M. Hydroxyapatite ceramics with selected sintering additives // Biomaterials. 1997. 18. P. 923—933.
28. Бибииков В. Ю. Формирование микроструктуры и свойств карбонатгидроксипатитовой керамики. Автореф. дис. ... канд. техн. наук. — М., 2006. — 24 с.
29. Cuneit Tas A. Molten salt synthesis of calcium hydroxyapatite whiskers // J. Am. Ceram. Soc. 2001, 84 (2). P. 295—300.
30. Осокин А. П., Потапова Е. Н. Состав, структура и свойства оксидно-солевых расплавов // Стекло и керамика. 2003. № 9. С. 44—50.
31. Стрелов К. К. Теоретические основы огнеупорных материалов. — М.: Металлургия, 1985. — 374 с.
32. Попель С. И. Поверхностные явления в расплавах. — М.: Металлургия, 1994. С. 254—375.
33. Safronova T. V., Putlayev V. I., Belyakov A. V., Shekhirev M. A. Sintering of HAP precipitated from solutions containing ammonium nitrate and PVA // Proc. Of MRS Fall 2005. Symposium Q "Degradation Process in Nanostructured Materials", Q 6-10.
34. Зимон А. Д. Коллоидная химия. — М.: Агар, 2003. — 320 с.

35. Jin X. H., Gao L. Preparation, microstructure and properties of nanocomposite ceramics // J. Inorg. Mater. 2001. 16 (2). P. 200—206.
36. Tsuzuki T., McCormick P. G. Synthesis of ultrafine ceria powders by mechanochemical processing // J. Am. Ceram. Soc. 2001. 84 (7). P. 1453—1458.
37. Сафронова Т. В., Стеклов М. Ю., Путляев В. И., Шехирев М. А. Na-замещенный Са-дефицитный карбонатгидроксипатит для получения керамических материалов // Конструкции из композиционных материалов. 2006. № 4. С.34—39.
38. Sherif et al. United States Patent 4,764,357. 1988. Process for producing finely divided powdery metal oxide compositions.

Nanoceramics on the basis of hydroxyapatite

T. V. SAFRONOVA, Y. D. TRET'YAKOV, V. I. PUTLYAEV,
M. A. SHEKHIREV, A. V. KUZNETSOV
M. V. Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia

Key aspects of technology of nanoceramics are discussed. Easy opportunity of making of nanoceramics with grains size of 200 nm from hydroxyapatite (HAp) and CaCl_2 additive by means of ordinary way of powder preparing pressing and sintering was shown. Densification due to presence and action CaCl_2 exist due to presence of low temperature eutectic melt in powder compact system being heating. The deminishing of grains size of HAp from 1000 nm in undoped ceramics to 200 nm in ceramics with CaCl_2 give a chance to estimate forming in system melt as a high temperature surface active substance.