

## МОРФОЛОГИЧЕСКИЕ ИЗМЕНЕНИЯ ПРИ ТЕРМИЧЕСКОМ ОТЖИГЕ НАНОПОРОШКОВ ГИДРОКСИАПАТИТА

© 2010 С. М. Баринов<sup>1</sup>, В. М. Иевлев<sup>2</sup>, В. С. Комлев<sup>1</sup>, С. Б. Кушев<sup>3</sup>, Ю. А. Пономарев<sup>3</sup>,  
А. А. Синельников<sup>2</sup>, С. А. Солдатенко<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Институт металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова РАН,  
Ленинский пр-т 49, 119991 Москва, Россия

<sup>2</sup> Воронежский государственный университет, Университетская пл. 1, 394006 Воронеж, Россия

<sup>3</sup> Воронежский государственный технический университет, Московский пр-т 14, 394026 Воронеж, Россия

Поступила в редакцию: 01.03 2010 г.

**Аннотация.** Методами просвечивающей электронной микроскопии исследованы фазовый состав, морфология и субструктура исходных порошков гидроксиапатита (ГА), синтезированных ацетатным методом при температуре 40° С и отожженных в атмосфере воздуха при температурах 500, 600, 700 и 900° С в течение 15 или 60 мин. на поверхности фторфлогопита. Как при структурировании в процессе синтеза, так и в процессе отжига преобладающее направление роста нанокристаллов ГА [0001]. Повышение температуры при сохранении длительности уменьшает степень анизотропии формы и приводит к выходу нанопор из объема нанокристаллов. В пределах нанокристаллов и микрокристаллов ГА не обнаружены одномерные и двумерные дефекты; на границах сростков (границах зерен) не выявлен дислокационный контраст. Увеличение времени отжига приводит к уменьшению дисперсности порошка ГА и сопровождается формированием кристаллографической огранки наночастиц.

**Ключевые слова:** гидроксиапатит, термический отжиг, просвечивающая электронная микроскопия, морфология, субструктура.

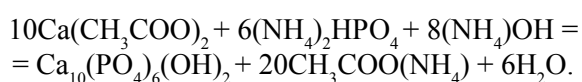
### ВВЕДЕНИЕ

Керамика на основе гидроксиапатита (ГА) — один из основных материалов имплантатов для замещения костной ткани [1]. Субструктура и свойства керамик во многом предопределяются размерами морфологий исходных порошков ГА. Последние зависят от метода и условий синтеза [2—5] и могут управляться термообработкой в силу высокой дисперсности и сильно выраженной анизотропии формы синтезируемых структур.

Цель данной работы — выявление методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) морфологических и субструктурных превращений при термообработке порошков из наночастиц анизотропной формы.

### МЕТОДИКА

Исходные порошки ГА получали ацетатным методом при температуре 40° С в соответствии с реакцией:



Подготовку образцов для отжига проводили ультразвуковым диспергированием в дистиллированной воде с последующим осаждением на подготовленную расщеплением поверхность фторфлогопита.

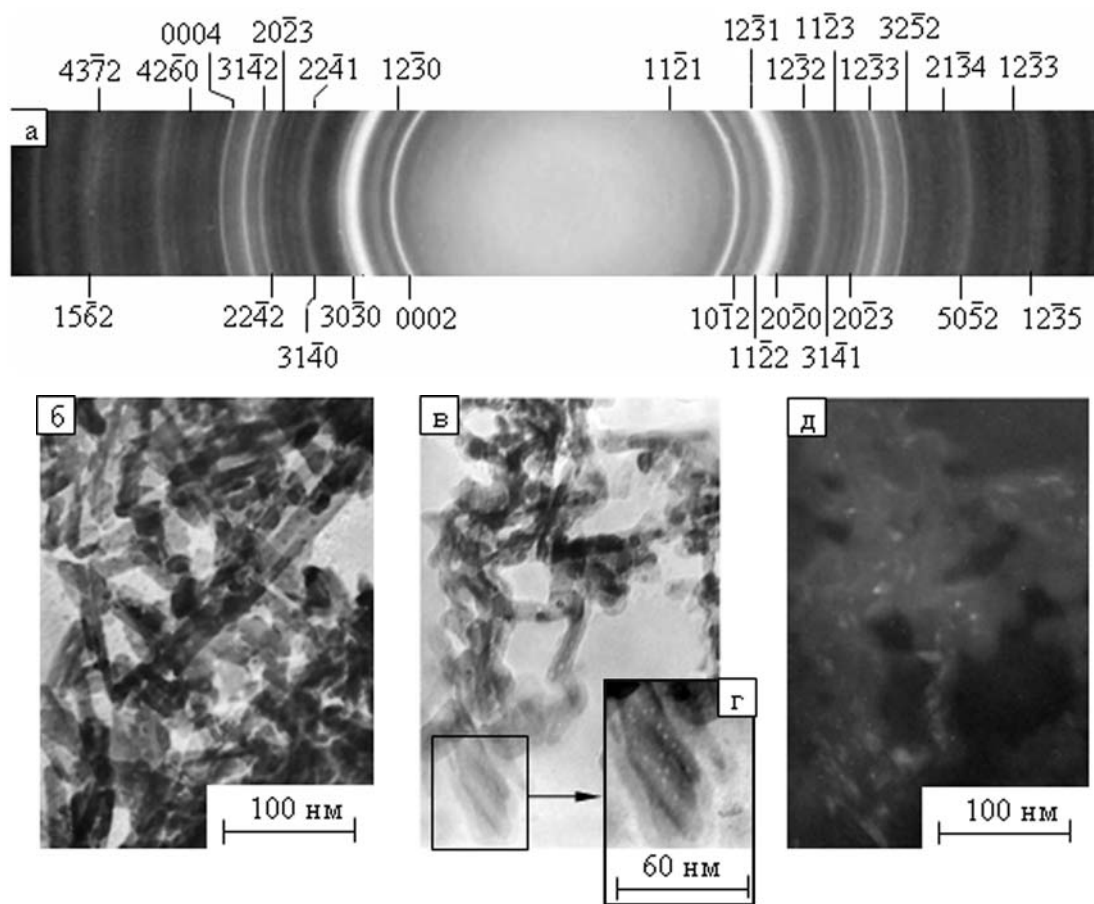
Отжиг проводили в воздушной среде при температурах 500, 600, 700 и 900° С в течение 15 или 60 минут. Для исследования методом ПЭМ частицы порошка на поверхности фторфлогопита закрепляли нанесением прозрачной для электронного пучка тонкой аморфной пленки углерода. Углеродную пленку с частицами порошка отделяли от поверхности фторфлогопита с помощью желатина, который, впоследствии, удаляли растворением в горячей дистиллированной воде.

Исследования проводили на просвечивающем электронном микроскопе ЭМВ-100 БР.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведены фрагмент электронограммы и ПЭМ изображения исходного порошка ГА.

Все отражения картины дифракции соответствуют кристаллической решетке ГА [6]. Агломе-



**Рис. 1.** Фрагмент электронограммы (а), светлопольные ПЭМ изображения (б, в), увеличенный фрагмент (з) и темнопольное ПЭМ изображение (д) исходного порошка

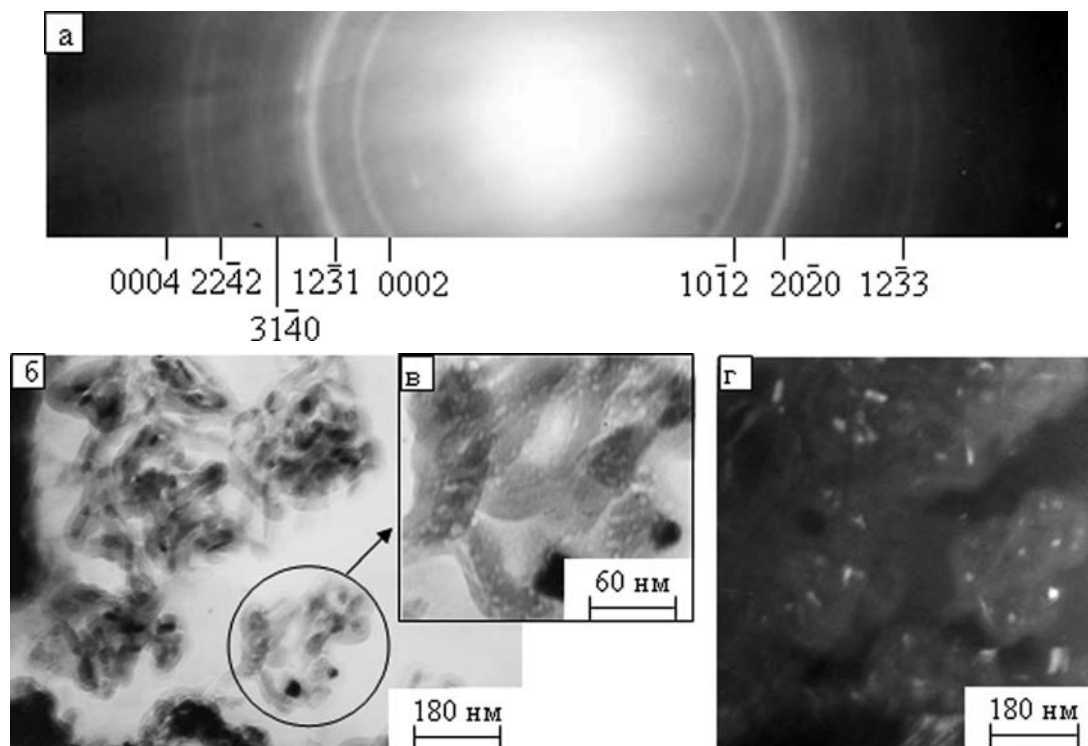
раты образованы сильно анизотропными наночастицами (нанолентами) шириной около 10 нм и длиной до 120 нм. Дифракционный контраст в пределах наночастиц и характер темнопольных изображений в совокупности микропучков  $11\bar{2}2$ ,  $12\bar{3}1$  и  $30\bar{3}0$  свидетельствуют об их фрагментарной субструктуре. На увеличенном фрагменте видно, что частицы содержат нанопоры размером около 2 нм.

Исследования методом дифракции быстрых электронов (ДБЭ) фазовых превращений при отжиге (рис. 1а, 2а, 3з, 4а и 5а) показали, что фазовый состав не изменяется в исследуемом интервале температур отжига. С увеличением температуры отжига уменьшается ширина дифракционных колец, что связано с уменьшением степени дисперсности ГА.

Отжиг при 500° С в течение 15 мин. приводит к понижению степени анизотропии формы, что может быть связано с процессом автокоалесценции анизотропных наночастиц, для которых характер-

на большая величина удельной поверхностной энергии. Автокоалесценция, проявляющаяся в превращении анизотропных частиц в одну частицу или несколько частиц изотропных форм, свойственна очень тонким эпитаксиальным островковым структурам [7]. Как следует из сопоставления светлопольного и темнопольного ПЭМ-изображений (рис. 2б и з) наночастицы размером около 20 нм по ширине и 60 нм по длине состоят из фрагментов (мозаики) размером от 10 до 20 нм. Таким образом, морфологические изменения при данной температуре не сопровождаются изменением фрагментарной субструктуры наночастиц. При большом увеличении в пределах частиц выявляются нанопоры размером до 5 нм (рис. 2в).

Рис. 3 иллюстрирует влияние отжига при 600° С на морфологические превращения нанокристаллов порошка. В результате отжига в течение 15 мин. (рис. 3а) в местах скопления частиц порошка вследствие коалесценции сформировались разветвленные агломераты с лабиринтной морфологией, состоящие из нанокристаллов ГА размером



**Рис. 2.** Фрагмент электронограммы (а), светлопольное ПЭМ изображение (б), увеличенный его фрагмент (б'), темнопольное ПЭМ изображение (в) после отжига при температуре 500° С в течение 15 мин.

от 10 до 100 нм (судя по темнопольным изображениям рис. 3б). Отдельные нанокристаллы имеют анизотропную форму 30—40 нм по ширине и 80—100 нм по длине. Однокристалльные наночастицы имеют совершенную субструктуру. По сравнению с отжигом при 500° С плотность нанопор снижена (отмечены стрелками на рис. 3в).

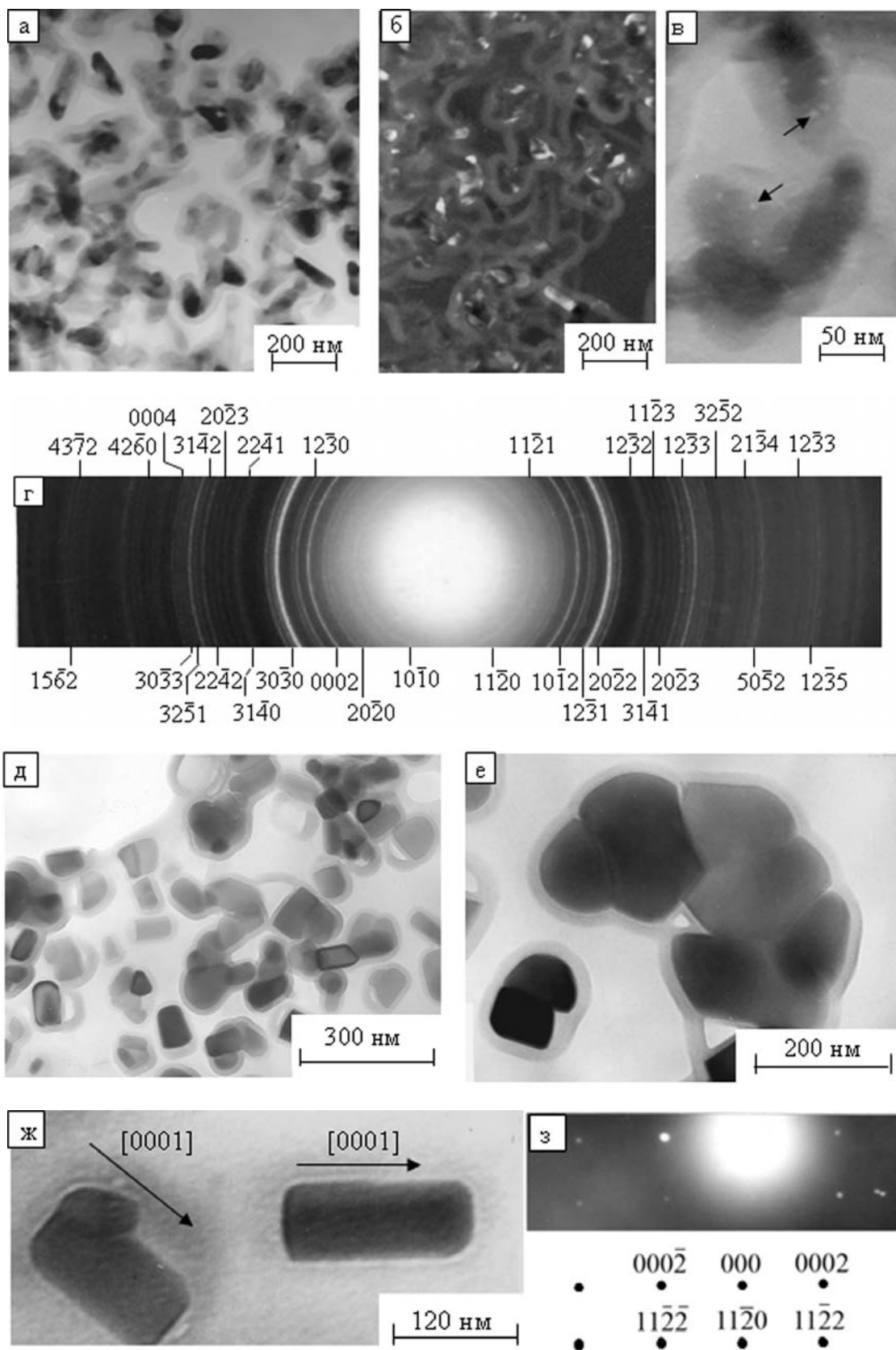
Увеличение времени отжига до 60 мин. приводит к формированию спеченных агрегатов из нескольких зерен и дискретных ограненных нанокристаллов. Агрегаты содержат межзеренные границы и тройные стыки границ зерен. Отдельные частицы, в основном, имеют прямоугольную форму в плоскости изображения с характерными размерами до 60 нм по ширине и 150 нм по длине.

В пределах нанокристаллов, микрокристаллов ГА и на границах зерен не выявлен дислокационный контраст (рис. 3е, ж), что свидетельствует об отсутствии одномерных дефектов (дислокаций) и двумерных дефектов упаковки в пределах зерен и дислокаций на границах зерен.

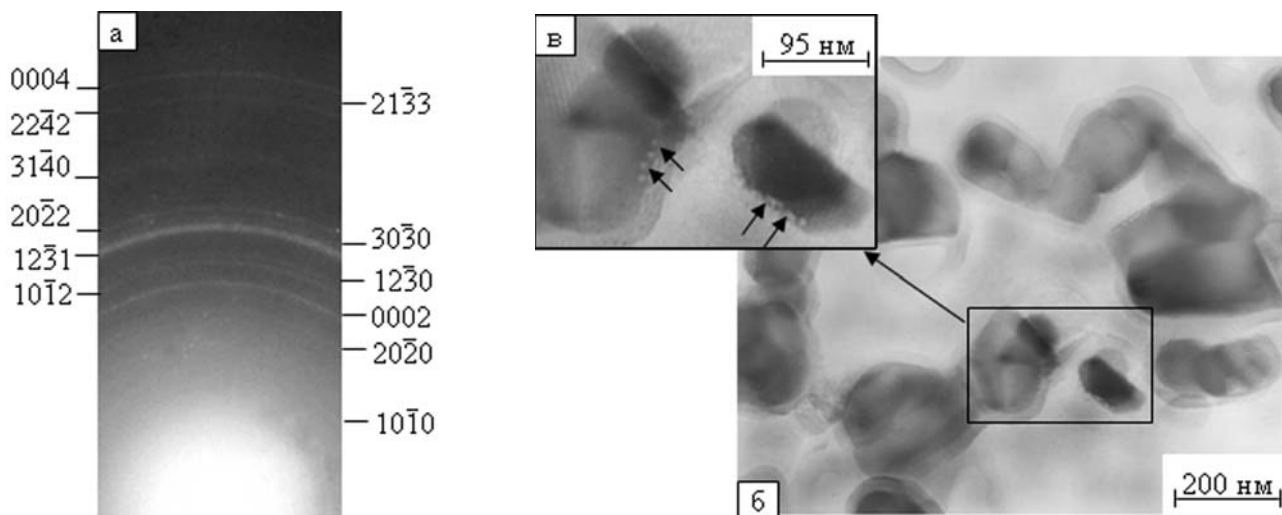
Из картины микродифракции нанокристаллов участка (рис. 3з) следует, что длинная и короткая стороны кристаллитов соответствуют кристаллографическим направлениям  $[0001]$  и  $[11\bar{2}0]$  кристаллической решетки ГА.

Таким образом, увеличение времени отжига приводит к уменьшению дисперсности порошка ГА при 600° С и сопровождается формированием кристаллографической огранки кристаллитов. Анизотропная форма с преобладающим направлением вдоль оси  $[0001]$  свойственна и микрокристаллам ГА [8].

На рис. 4 приведены фрагмент электронограммы и типичное светлопольное ПЭМ изображение образца, отожженного при температуре 700° С в течение 15 мин. В этом случае большая часть светлопольных изображений представляла собой области, состоящие из спеченных зерен (от нескольких до десятков кристаллов), и иногда встречаются отдельные кристаллиты. На участках с наибольшим скоплением исходного порошка образуются агрегаты с лабиринтной морфологией. Размер зерен ГА составляет от 30 до 100 нм. Зерна практически не содержат дефектов. Характерные для структуры частиц исходного порошка ГА и отожженного при температурах до 600° С нанопоры выявлены только на периферии наночастиц (отмечены стрелками (рис. 4в)). Активация процессов коалесценции и рекристаллизации с увеличением температуры ускоряет рост зерен ГА, но кристаллы не успевают приобрести равновесные формы.



**Рис. 3.** Светлопольные (*а, в, д, е*) и темнопольное (*б*) ПЭМ изображения; фрагмент электронограммы (*г*), увеличенные фрагменты (*е, ж*), картина микродифракции участка (*з*) после отжига при 600° С в течение 15 (*а—в*) и 60 мин. (*з—з*)



**Рис. 4.** Фрагмент электронограммы (а), светлопольное ПЭМ изображение (б), его увеличенный фрагмент (в) ГА после отжига при температуре 700° С в течение 15 мин.

Отжиг при температуре 900° С, как и в предыдущем случае, приводит к образованию агрегатов, состоящих из спеченных зерен ГА и отдельных однокристалльных частиц (рис. 5). Большинство зерен и однокристалльных частиц сохраняют тенденцию к анизотропии формы. Размеры кристаллов достигают 200 нм по ширине и 1 мкм по длине.

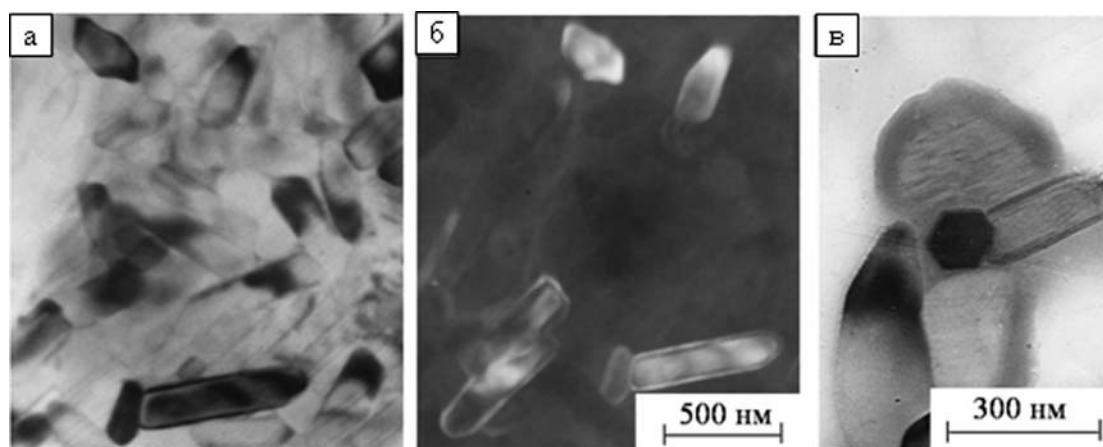
В областях с наибольшей плотностью исходного порошка образуются агрегаты с лабиринтной морфологией. В некоторых участках процесс спекания приводит формированию сплошной пленки ГА. Темнопольное изображение (рис. 5в) показывает совершенно бездефектную субструктуру в пределах микрокристаллов. Отжиг при 900° С приводит к выходу нанопор.

Проведенное исследование показывает, что фазовая стабильность нанопорошков гидроксипа-

тита сохраняется в исследованном интервале температур отжига.

### ВЫВОДЫ

1. Как при структурировании в процессе синтеза, так и в процессе отжига преобладающее направление роста нанокристаллов ГА [0001].
2. Повышение температуры при сохранении длительности уменьшают степень анизотропии формы и приводит к выходу нанопор из объема нанокристаллов.
3. В пределах нанокристаллов и микрокристаллов ГА не обнаружены одномерные и двумерные дефекты; на границах сростков (границах зерен) не выявлен дислокационный контраст.
4. Увеличение времени отжига приводит к уменьшению дисперсности порошка ГА и сопро-



**Рис. 5.** Светлопольные (а, в) и темнопольное (б) ПЭМ изображения порошка ГА, прошедшего отжиг при температуре 900° С в течение 15 мин.

вождается формированием кристаллографической огранки наночастиц.

5. Кристаллическая структура нанопорошка сохраняется в интервале температур отжига 500—900° С.

*Работа поддержана ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009—2013 годы и грантом РФФИ 09-08-12097-офи\_м.*

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Баринов С. М., Комлев В. С.* Биокерамика на основе фосфатов кальция. М.: Наука, 1974.

2. *Sivorova E. I., Buffat P. A.* // Journal of Microscopy 2008. V. 196. Pt. 1. P. 46—58.

3. *Fomin A. S., Barinov S. M., Ievlev V. M. et al.* // Doklady Chemistry. 2008. V. 418. Pt. 1. P. 22—25.

4. *Fomin A. S., Barinov S. M., Ievlev V. M. et al.* // Inorganic Materials. 2009. V. 45. №10. P. 1193—1196.

5. *Баринов С. М., Иевлев В. М., Пономарев Ю. А. и др.* // Материалы конф. «Нелинейные процессы и проблемы самоорганизации в современном материаловедении (индустрия наносистем и материалы). Воронеж, ВГУ, 2009. С. 40—43.

6. Powder Diffraction File. Alphabetical Index Inorganic Compounds. — Pensilvania: ICPDS, 1997.

7. *Палатник Л. С., Косевич В. М., Фукс М. Я.* Механизм образования и субструктура конденсированных пленок. М.: Наука, 1972. 320 с.

8. *Viswanath B., Raghovan R., Ramamurty U., Ravishankar N.* // Scripte Mater. 2007. V. 57. P. 361—364.

*Баринов Сергей Миронович* — профессор, чл. корр. РАН, заместитель директора по научной работе ИМЕТ РАН, Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН; тел.: (499) 135-2060; e-mail: imet@ultra.imet.ac.ru

*Иевлев Валентин Михайлович* — профессор, академик РАН, заведующий кафедрой материаловедения и индустрии наносистем ВГУ, Воронежский государственный университет; тел.: (4732) 208-735; e-mail: rnilme@mail.ru

*Комлев Владимир Сергеевич* — ведущий научный сотрудник ИМЕТ РАН, Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН; тел.: (495) 437-9740; e-mail: imet@ultra.imet.ac.ru

*Куцев Сергей Борисович* — профессор, зав. лабораторией электронной микроскопии и электронографии ВГТУ, Воронежский государственный технический университет; тел.: (4732) 467-633; e-mail: rnilme@mail.ru

*Пonomarev Юрий Александрович* — аспирант кафедры общей физики технологического профиля ВГТУ, Воронежский государственный технический университет; тел.: (4732) 467 633; e-mail: rnilme@mail.ru

*Синельников Александр Алексеевич* — зав. лабораторией электронной микроскопии ВГУ, Воронежский государственный университет; тел.: (4732) 208-735; e-mail: rnilme@mail.ru

*Солдатенко Сергей Анатольевич* — старший научный сотрудник лаборатории электронной микроскопии и электронографии ВГТУ, Воронежский государственный технический университет; тел.: (4732) 467-633; e-mail: rnilme@mail.ru

*Barinov S. M.* — Corresponding Member of RAS, professor, A. A. Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science (IMET), Russian Academy of Sciences (RAS); tel.: (499) 135-2060; e-mail: imet@ultra.imet.ac.ru

*Ievlev V. M.* — Academician of RAS, professor, Voronezh State University; tel.: (4732) 208-735; e-mail: rnilme@mail.ru

*Komlev V. S.* — leading scientific employee, A.A. Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science (IMET), Russian Academy of Sciences (RAS); tel.: (495) 437-9740; e-mail: imet@ultra.imet.ac.ru

*Kushev S. B.* — professor, Voronezh State Technical University; tel.: (4732) 467-633; e-mail: rnilme@mail.ru

*Ponomarev Y. A.* — post graduate student, Voronezh State Technical University; tel.: (4732) 467-633; e-mail: rnilme@mail.ru

*Sinelnikov A. A.* — researcher, Voronezh State University; tel.: (4732) 208-735; e-mail: rnilme@mail.ru, aa\_sinelnikov@mail.ru

*Soldatenko S. A.* — researcher, Voronezh State Technical University; tel.: (4732) 467-633; e-mail: cossack408@mail.ru