

**НОВАЯ НАНОСТРУКТУРИРОВАННАЯ КЕРАМИКА ИЗ БАДДЕЛЕИТА С
УЛУЧШЕННЫМИ МЕХАНИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ ДЛЯ БИМЕДИЦИНСКИХ
ПРИМЕНЕНИЙ**

**Тюрин А.И., Жигачев А.О., Умрихин А.В., Родаев В.В.,
Коренков В.В., Пирожкова Т.С.**

*Научно-исследовательский институт «Нанотехнологии и наноматериалы» ФБГОУ
ВО «Тамбовский государственный университет имени Г.Р. Державина»,
г. Тамбов, Россия, E-mail: tyurin@tsu.tmb.ru*

Одной из фундаментальных материаловедческих проблем является исследование процессов, приводящих к повышению прочностных характеристик различных материалов, физических механизмов такого упрочнения и разработка на этой основе эффективных технологий производства высокопрочных материалов. Успешные шаги в этом направлении способны обеспечить дальнейшее развитие таких наукоемких отраслей как авиационная и космическая техника, атомная энергетика, медицина, нанoeлектроника и пр., а также машино- и судостроение, обрабатывающая и добывающая промышленность и т.д. Упрочнение материала подразумевает необратимое улучшение комплекса механических характеристик и повышение их стойкости по отношению к механическим, химическим, электромагнитным, тепловым, радиационным и др. воздействиям. Такое упрочнение может быть достигнуто как при обработке уже готового изделия, так и непосредственно в процессе производства материала.

При этом, как с фундаментальной, так и с практической точки зрения огромный интерес вызывают керамические материалы. Высокая биосовместимость; химическая, радиационная и коррозионная стойкость в сочетании с уникальными механическими характеристиками определяют применимость керамических материалов в медицине, металлургии, машиностроении, атомной, добывающей, перерабатывающей, электротехнической и легкой промышленности [1-4]. Подавляющее большинство керамических материалов, обладающих перечисленными выше свойствами, было разработано на основе диоксида циркония, стабилизированного оксидом иттрия при комнатной температуре в высокотемпературной тетрагональной фазе (t-фаза), поскольку стабилизированный диоксид циркония обладает рекордно высокими для оксидных керамик прочностью на изгиб (более 900 МПа) и ударной вязкостью (более $9 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$). Однако высокая стоимость исходного сырья (искусственно синтезированного диоксида циркония и стабилизатора) заставляет искать альтернативные и более дешевые аналоги.

В качестве таких аналогов могут выступать бадделеит (дешевый природный диоксид циркония) и оксид кальция. Однако, несмотря на наличие крупных природных месторождений бадделеита, до сих пор не существует хорошо разработанных методик и технологий получения наноструктурированных керамик на его основе, обладающих высокими пластичными и прочностными свойствами, способными удовлетворять высоким требованиям, предъявляемым в медицине (например, к медицинским имплантам).

Поэтому целью работы заключалась в разработке нового класса высокопрочных наноструктурированных циркониевых керамик на основе бадделеита и стабилизирующей добавки (СаО), установление взаимосвязи между условиями синтеза, структурой и прочностными свойствами.

Традиционные методы, используемые для синтеза наноструктурированных керамик на основе искусственно синтезированного диоксида циркония практически не могут быть использованы для бадделеита – природного диоксида циркония. В настоящем исследовании наноструктурирование исходного сырья проводили с помощью высокоэнергетического размола бадделеита вместе со стабилизирующей добавкой СаО. Молотый порошок сушили при 80° С и атмосферном давлении в течение 24 ч, чтобы удалить воду. Высушенные порошки формовали в виде таблеток, диаметром 10 мм и толщиной 2-3 мм. Для получения плотных наноструктурированных керамик спекание осуществляли двухступенчато. Образцы нагревали до 1300°С, затем выдерживали при этой температуре в течение 5 минут, затем охлаждали до

температуры 1200 °С и выдерживали в течение 4 ч, после чего охлаждали до комнатной температуры. Скорость нагрева и охлаждения составляла 5°С/мин. Описанный выше режим спекания позволяет избежать создания больших внутренних напряжений и растрескивания керамики. Описанный режим позволяет получить керамики с относительной плотностью выше 0,98-0,99 и размером зерна менее 120 нм.

Основные механические свойства полученной керамики – твердость – H , модуль Юнга – E , вязкость разрушения – K_{IC} и локальный коэффициент трения – k определяли с помощью методов микро- и наноиндентирования [5–14] на приборах TriboindenterTi – 950 (Hysitron, США) и DuraminA300 (Struers, Дания) с использованием инденторов Берковича и Виккерса.

Определенные значения H и E в зависимости от глубины вдавливания для ряда новых наноструктурированных керамик на основе бадделеита представлены на рисунке 1. Для сравнения на этом же рисунке приведены значения твердости и модуля Юнга, характерные для типичной наноструктурированной циркониевой керамики на основе искусственно синтезированного диоксида циркония, стабилизированного оксидом иттрия.

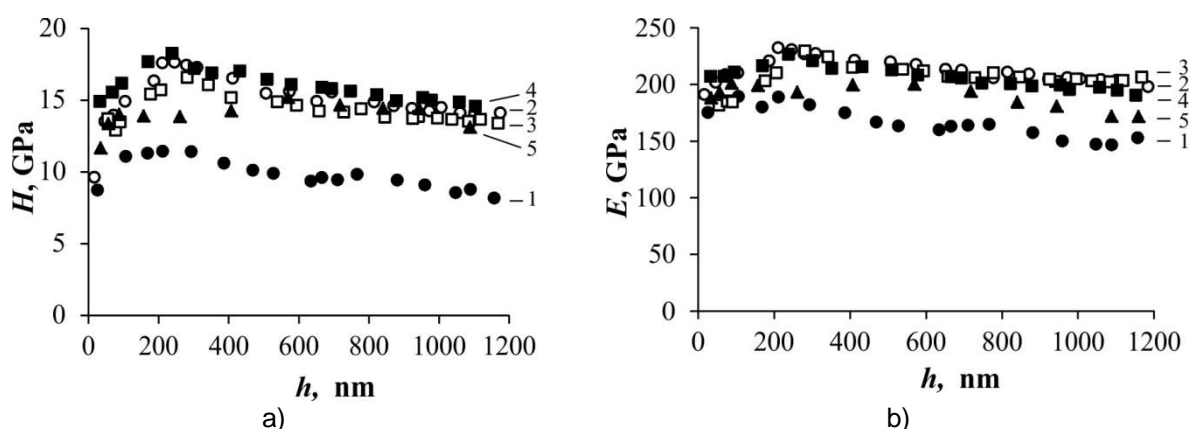


Рисунок 1 – Зависимость твердости H (а) и модуля Юнга E (б) от глубины отпечатка h при индентировании наноструктурированной керамики на основе бадделеита (1 – 2,2 % CaO; 2 – 4,4 % CaO; 3 – 6,5 % CaO; 4 – 10,5 % CaO) и на основе искусственно синтезированного диоксида циркония (5)

Проведенные исследования (рис.1) показывают, что локальные механические свойства полученных керамик в значительной степени зависят от концентрации стабилизирующей добавки (CaO). Так наибольшие значения твердости и модуля Юнга при глубинах 50 нм и 1000 нм показали керамики с концентрацией 6,5 % CaO, а наименьшие – с концентрацией 2,2 % CaO.

Из рисунка 1,б видно, что твердость всех полученных керамик возрастает с ростом нагрузки на индентор и глубины отпечатка, вплоть до глубины порядка 100-120 нм, а затем начинает закономерно уменьшаться с ростом глубины отпечатка.

Зависимость твердости от нагрузки на индентор или глубины отпечатка известно как размерный эффект при индентировании. За последние несколько десятилетий для разных материалов, был разработан целый ряд объяснений размерного эффекта от хорошо установленной теории градиентной пластичности и зарождения дислокаций до изменения доминирующих микромеханизмов пластичности во время формирования отпечатка; фазовых переходов; процессов микрорастрескивания и д.т.

Исследование вязкости разрушения – K_{IC} и коэффициента трения – k показало, что для приготовленной керамики значения K_{IC} находятся в пределах от 4 до 13,3 МПа·м^{1/2}, а значения k ниже 0,15. Наивысшее значение $K_{IC}=13,3$ МПа·м^{1/2} соответствует твердости 10,8 ГПа и наблюдается в керамике при 6,5% CaO. Эти значения не уступают и даже несколько лучше, чем аналогичные значения для промышленной стабилизированной иттрием керамики, полученной из химически осажденного диоксида циркония.

Таким образом, на основе анализа физико-механических и трибологических свойств полученных керамик и, принимая во внимание то, что циркониевые керамики

является биосовместимыми и химически инертными, можно сделать вывод о том, что по своим механическим свойствам новые разработанные наноструктурированные керамики на основе бадделеита не уступают более дорогим циркониевым керамикам на основе искусственно синтезированного диоксида циркония.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 16-19-10405).

Список литературы:

1. Antoniaci V. (ed.) Handbook of Bioceramics and Biocomposites. Springer. 2015. 1386 p.
2. Attaf B. (ed.) Advances in composite materials for medicine and nanotechnology. In Tech, 2011. 648 p.
3. Ivanova E.P., Bazaka K., Crawford R.J. New functional biomaterials for medicine and healthcare. Wood head Pub. 2014. 226 p.
4. Ma P.X. (ed.) Biomaterials and Regenerative Medicine. Cambridge University Press. 2014. 704 p.
5. Oliver W.C., Pharr G.M. // Journal of materials research. 2004. V. 19. P. 3-20.
6. Головин Ю.И. Наноиндентирование и его возможности. М.: Машиностроение, 2008. 312 с.
7. Ponton C.B., Rawlings R.D. // Materials Science and Technology. 1989. V. 5. P. 865-872.
8. Ponton C.B., Rawlings R.D. // Materials Science and Technology. 1989. V. 5. P. 961-976.
9. Bhushan B. Introduction to tribology. John Wiley & Sons, Ltd. New York. 2013. 714 p.
10. Golovin Yu. I., Ivolgin V.I., Tyurin A.I., Khonik V.A. // Physics of the Solid State. 2003. V. 45. № 7. P. 1267–1271.
9. Головин Ю.И., Тюрин А.И. // Кристаллография. 1995. Т. 40. № 5. С. 884-886.
10. Головин Ю.И., Шибков А.А., Боярская Ю.С., Кац М.С., Тюрин А.И. // ФТТ. 1988. № 11. С. 3491-3495.
11. Golovin Yu.I., Tyurin A.I. <http://elibrary.ru/item.asp?id=13234008> // Physics of the Solid State. 1996. Т. 38. № 6. С. 1000-1003.
12. Головин Ю.И., Иунин Ю.Л., Тюрин А.И. // ДАН. 2003. Т. 392. № 3. С. 336-339.
13. Викторов С.Д., Головин Ю.И., Кочанов А.Н., Тюрин А.И., Шуклинов А.В., Шуварин И.А., Пирожкова Т.С. // Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых. 2014. № 4. С. 46-54.
14. Golovin Yu.I., Tyurin A.I., Aslanyan E.G., Pirozhkova T.S., Vorob'ev M.O. // Measurement Techniques. 2016. V. 59. N 9. P. 911-915.