

XIII Российско-Китайский Симпозиум

**Новые материалы и
технологии**

Под общей редакцией
академика К.А.Солнцева

Том II

**21 – 25 сентября 2015 г.
Казань, Россия**

УДК 54+66(082)
ББК 24+35я43
К60

Сборник трудов XIII Российско-Китайского Симпозиума “Новые материалы и технологии”. Под общей редакцией академика РАН К.А.Солнцева. В 2-х томах, М.: Интерконтакт Наука, 2015, 906 с.

ISBN 978-5-902063-53-7

В настоящее издание вошли работы, представленные на XIII Российско-Китайский Симпозиум “Новые материалы и технологии” (Казань, 21-25 сентября 2015). Организаторы Симпозиума с Российской стороны — Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН при поддержке и участии Российской академии наук, Федерального агентства научных организаций, Российского фонда фундаментальных исследований, Института проблем лазерных и информационных технологий, Института органической и физической химии им. А.Е. Арбузова Казанского научного центра РАН.

Тематика Симпозиума включает различные разделы современного материаловедения в области металлических, керамических и композиционных материалов: компьютерное моделирование материалов; материалы авиационной и космической техники; материалы для энергетики, электроники; биомедицинские материалы; наноматериалы и нанотехнологии; оптические материалы; лазерно-информационные технологии; новые металлургические процессы и технологии получения черных, цветных и редких металлов; экологические проблемы производства материалов.

Материалы опубликованы в авторской редакции. Все статьи настоящего выпуска прошли рецензирование и были рекомендованы для публикации.

Издание может представлять интерес для специалистов-материаловедов, аспирантов и студентов старших курсов.

Сборник подготовили:

Симаков С.В., д.ф.-м.н., ИМЕТ РАН, г. Москва, Россия
Цепелев А.Б., д.ф.-м.н., ИМЕТ РАН, г. Москва, Россия
Виноградова Н.А., к.ф.-м.н., ИМЕТ РАН, г. Москва, Россия
Никитушкина О.Н., к.ф.-м.н., ИМЕТ РАН, г. Москва, Россия
Кольчугина Н.Б., к.т.н., ИМЕТ РАН, г. Москва, Россия
Огарков А.И., ИМЕТ РАН, г. Москва, Россия

При финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, проект № 15-03-20645 г.

Сборник доступен на сайте <http://www.amp2015.net>.

ISBN 978-5-902063-53-7

© Оформление. ООО "Интерконтакт Наука", 2015

Black powders of calcium phosphates for stereolithography

Safronova T.V.^{1,2}, Putlayev V.I.^{1,2}, Evdokimov P.V.², Kurbatova S.A.²,
Kazakova G.K.², Mukhin E.A.², Tikhonov A.A.²

¹Chemistry Department, Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia

²Materials Science Department, Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia
i3470641@yandex.ru

Powders of calcium phosphates for manufacturing of ceramics materials in the systems CaO-P₂O₅ or CaO-P₂O₅-H₂O are white. These particles in the molding slurry including liquid monomer strongly scatter the incident UV radiation. The volume of the voxel (the analogue of a pixel for the 2-dimensional printing) is blurred, and the printing quality is reduced. The higher quality of stereolithographic printing can be achieved by means of the dye adding to the forming slurry or by using black powders of calcium phosphates. Black powders of calcium phosphates have been produced by means of carbon involving in the particles of calcium phosphates. Two kinds of particles were produced: particles with the structure of the «core (calcium phosphate) / shell (carbon)» and particles with the layered structure «carbon layer between the layers of crystalline calcium phosphate». The presence of carbon in the inorganic powder can be treated as multipurpose approach that (1) can improve the print quality, (2) serves as a regulator of the formation of ultrafine grained microstructure of ceramics, and (3) can be a source of a gas phase when porous structure forms in the melt presence, ensuring the formation of a microporous rough surface of large pores in a porous material with regular architecture.

Keywords: calcium phosphate powders, carbon, 3D-printing, stereolithography, porous bioceramics.

Черные порошки фосфатов кальция для стереолитографии

Сафронова Т.В.^{1,2}, Путляев В.И.^{1,2}, Евдокимов П.В.², Курбатова С.А.²,
Казакова Г.К.², Мухин Е.А.², Тихонов А.А.²

¹Химический факультет, Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, Москва, Россия

²Факультет наук о материалах, Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, Москва, Россия
i3470641@yandex.ru

Медицинское неорганическое материаловедение, одним из направлений которого является создание новых биосовместимых и биоактивных керамических материалов для костных имплантатов, интенсивно развиваемая отрасль науки, предназначением которой является повышение качества жизни общества. При создании материалов для костных имплантатов, способных с достаточной надежностью обеспечивать биологическую интеграцию с костной тканью, актуальным является поиск новых формулировок фазового состава таких материалов, совершенствования их микроструктуры, создание новых архитектурных типов макропористой структуры, разработка подходов к созданию материалов с заданной шероховатостью поверхности материала и поверхностью макропора материала.

Основу керамического композита должен составлять деградируемый в среде организма материал, принадлежащий к классу фосфатов кальция. Внимание исследователей сосредоточено на создании порошковых прекурсоров высокотемпературных фаз гидроксиапатита кальция Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂ (ГАП, Са/Р=1,67) и трикальцийфосфата Ca₃(PO₄)₂ (ТКФ, Са/Р=1,5), разрешенных к медицинскому использованию, но не обладающих свойствами безусловно необходимыми для создания конструкций тканевой инженерии, а именно способностью к биорезорбции с достаточной скоростью. По сравнению с ГАП трикальцийфосфат β-Ca₃(PO₄)₂ (β-ТКФ, Са/Р=1,5) обладает лучшими резорбционными характеристиками. Повышение скорости и уровня резорбции, создание более дружественной к развивающейся костной ткани среды может быть достигнуто снижением соотношения Са/Р ниже значений 1,5 при сохранении уровня рН окружающей имплантат среды близком к нейтральному. Дальнейшее повышение предела и скорости резорбируемости связано с уменьшением отношения Са/Р, что предполагает переход к материалам, включающим фазы фосфатов кальция с конденсированными фосфатными ионами, а именно пиро- и полифосфатам кальция. Присутствие конденсированных фосфатов улучшает гидрофильность поверхности композита и способствует адсорбции специальных сигнальных белков из межтканевой жидкости, что приводит к ускорению процесса интеграции имплантата в организм.

Остеокондуктивность (способность материала обеспечивать проходимость биологических потоков, проращение в имплантат кровеносных сосудов (васкуляризация), адгезию и связывание остеогенных клеток; эти характеристики коррелирует с физической проницаемостью пористого тела) кальцийфосфатного материала для костных имплантатов или конструкций тканевой инженерии обеспечивается приданной ему бимодальной пористости. Проницаемые поры большого размера обеспечивают проницаемость для потоков необходимых биологических веществ, а поры малого размера создают шероховатость поверхности, дающей сигнал к расщеплению и пролиферации костных клеток. Для создания хаотичной макропористой структуры можно использовать разные подходы, но лишь поровая структура материала заданной регулярной пространственной архитектуры позволяет повысить проницаемость и прочность изделия до желаемых значений. Для создания пористой неорганической (чаще всего керамической) матрицы заданного фазового состава могут быть использованы самые различные способы, пригодные для получения керамических пористых материалов самого различного состава для самого разнообразного применения [1]. Среди этих способов упомянуты: метод удаляемых (в т.ч. и выгорающих) добавок, метод реплики (дублирования полимерной матрицы, структуры дерева), вспенивание суспензий. При использовании в качестве исходных порошковых смесей, содержащих

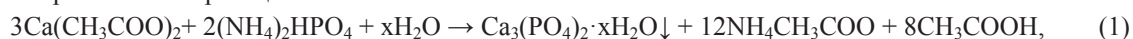
компоненты, склонные к формированию расплава, список способов можно расширить, добавив метод травления растворимой фазы, вспенивание вязкого стекольного расплава, использование смесей узко фракционированных порошков стекла, спекание стекляннх порошков в присутствии компонента, способного разлагаться с выделением газообразных продуктов [2], метод фазового разделения в золь-гель технологии стекла [3]. Наиболее популярным неорганическим порообразователем при получении пористых материалов в системах содержащих расплав, является карбонат кальция. Тем не менее список неорганических порообразователей может быть дополнен углеродом и двойными солями аммония, например такими, как струвит $\text{NH}_4\text{MgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Хаотично организованная пористость существенным образом снижает прочность пористого керамического материала против регулярно организованной пористости [4]. Задача создания регулярной архитектуры порового пространства может быть решена только с использованием аддитивных технологий, в частности, объемной печати.

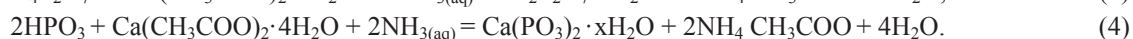
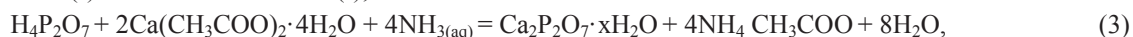
Наилучшее качество керамических изделий достигается при использовании стереолитографии для формования порошковых заготовок, представляющих собой наполненный полимер, в котором матрица формируется из светоотверждаемого мономера, а наполнителем является порошок фосфатов кальция. Стереолитография была предложена одной из первых в качестве технологии послойного воссоздания трехмерных объектов. Объемный объект создается путем послойно полимеризации жидкого мономера с помощью источника излучения. Латеральное разрешение данного метода составляет 30-100 мкм [5, 6]. Толщина слоя определяется точностью позиционирования рабочей поверхности, вязкостью мономера и составляет от 1 до 150 мкм [7]. Для получения макропористой керамики с помощью стереолитография необходима суспензия на основе керамического порошка и светоотверждаемого мономера. Как и во всех других методах формования порошковых заготовок методом 3 D-печати критическим параметром, определяющим пригодность данного метода для изготовления реальных костных имплантатов, является разрешение печати. Порошковые системы, предназначенные для формования заготовок методом стереолитографии представляют собой суспензию высокодисперсного порошка в мономере, способного полимеризоваться при воздействии УФ-излучения. Основная причина ухудшения разрешения при использовании керамических суспензий в стереолитографии - рассеяние света на частицах диспергированных в растворе мономера [8]. Порошки фосфатов в системах $\text{CaO-P}_2\text{O}_5$ или $\text{CaO-P}_2\text{O}_5\text{-H}_2\text{O}$, используемые для получения керамики, имеют белый цвет. Такие частицы в составе порошковой системы, предназначенной для формования, сильно рассеивают падающее УФ-излучение, при этом объем вокселя (аналог пикселя для 3x мерной печати) размывается, а качество печати снижается. Для некоторых применений это явление не критично. Однако, при изготовлении ажурных керамических структур с малыми габаритными размерами, в том числе изделий, предназначенных для имплантации малым лабораторным животным или для замещения дефекта очень малого объема повышение качества печати за счет уменьшения латерального рассеивания имеет критическое значение. Повышение качества стереолитографической печати может быть достигнуто при добавлении красителя или при использовании порошков фосфатов кальция черного цвета.

В рамках настоящей работы изменения цвета порошков фосфатов кальция достигали введением углерода в состав порошка. Присутствие углерода обеспечивает заметное снижение латерального рассеивания, без влияния на заданный фазовый состав материала ажурной керамической конструкции имплантата. Окрашивание в черный цвет порошков фосфатов кальция было осуществлено при получении частиц, содержащих фосфаты кальция и углерод, которые представляли собой структуры «ядро (фосфат кальция)/оболочка (углерод)» или слоистую структуру «слой неорганического фосфата/слой углерода», в которой углерод располагается между кристаллическими слоями фосфата кальция.

Порошки фосфатов кальция с соотношением Ca/P в интервале $0,5 < \text{Ca/P} < 1,5$, частицы которого модифицированы углеродом и представляют собой структуру «ядро (фосфат кальция)/оболочка (углерод)» или слоистую структуру «слой неорганического фосфата/слой углерода», получали термообработкой из порошков синтезированных по реакциям 1-4:



где $\text{Suc} = (-)\text{OOC-CH}_2\text{-CH}_2\text{-COO}(-)$,



Для получения порошков, частицы которого модифицированы углеродом и представляют собой структуру «ядро (фосфат кальция)/оболочка (углерод)» использованы реакции 1, 3 и 4. Для получения порошков, частицы которого модифицированы углеродом и представляют собой структуру «слой неорганического фосфата/слой углерода» использовали реакцию 2. Синтезированные порошки после термообработки в интервале $400\text{-}800^\circ\text{C}$ имеют окраску от черной до различных оттенков серого. Наибольшее светопоглощение демонстрируют порошки, обработанные в интервале $450\text{-}550^\circ\text{C}$. Именно такие порошки и следует использовать для стереолитографической печати заготовок для получения керамических материалов с упорядоченной пористостью.

Введение углерода в состав агрегатов частиц порошка является многоцелевым технологическим приемом, который позволяет повысить качество печати, служит регулятором формирования ультразернистой

микроструктуры керамики, а для ряда фазовых композиций (содержащих расплав) может являться источником газовой фазы, обеспечивающей формирование микропористой поверхности крупных пор в пористом материале.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 15-19-00103. В работе было использовано оборудование, приобретённое за счет средств Программы развития Московского университета.

Литература

1. Studart A.R., Gonzenbach U.T., Tervoort E., Gauckler L.J. Processing Routes to Macroporous Ceramics: A Review // J. Am. Ceram. Soc. - 2006. - V. 89. - №6. - P. 1771-1789
2. Nikitin A.A., Zausova O.V., Titova N.V., Shapovalov A.B., Vlasova E.B. Popova L.A. Use of biocompatible calcium-phosphate glass ceramic BGC in surgical treatment of maxillary cysts. // Glass and Ceramics. - 2007. - V. - 64. № 9-10. - P. 373–374. Translated from Steklo i Keramika. - 2007. - № 10. - P. 36-38
3. Sarkisov P.D. Stroganova E.E., Mikhailenko N.Yu., Buchilin N.V. Glass-based porous materials // Glass and Ceramics. - 2008. - V. 65. - № 9-10. - P. 333–336. Translated from Steklo i Keramika. 2008. - № 10. - P. 13-16
4. Евдокимов П. В. Синтез двойных фосфатов $\text{Ca}_{(3-x)}\text{M}_{2x}(\text{PO}_4)_2$ (M=Na, K) для создания макропористой биокерамики со специальной архитектурой: дис. ... канд. хим. наук: 02.00.21 – химия твердого тела/МГУ им.М.В.Ломоносова. Москва. 2015. 144 с.
5. Yang S., Leong K.F., Du Z., Chua C.K. The Design of Scaffolds for Use in Tissue Engineering. Part II. Rapid Prototyping Techniques // Tissue Eng. 2002. - V. 8. - № 1. - P. 1-11.
6. Melchels F.P.W., Feijen J., Grijpma D.W. A Review on Stereolithography and Its Applications in Biomedical Engineering // Biomaterials. - 2010. - V. 31. - № 24. - P. 6121-613
7. Choi J.-W., Wicker R., Lee S.-H., Choi K.-H. [и др.] Fabrication of 3d Biocompatible/Biodegradable Micro-Scaffolds Using Dynamic Mask Projection Microstereolithography // Journal of Materials Processing Technology. - 2009. - V. 209. - № 15–16. - P. 5494-5503.
8. Sun C., Zhang X. The Influences of the Material Properties on Ceramic Micro-Stereolithography // Sensors and Actuators A: Physical. - 2002. - V. 101. - № 3. - P. 364-370.