

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

Composite biocompatible bioactive materials in the system of CaO-MgO-P₂O₅

Safronova T.V.^{1,2}, Putlayev V.I.^{1,2}

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

²Materials Science Department, Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia
t3470641@yandex.ru

The objective of inorganic materials science for medicine is to create a material that can stimulate osteogenesis and can provide regeneration of bone tissue. Calcium and magnesium phosphates in the system of MgO-CaO-P₂O₅ can be obtained by means of thermal conversion of the hydrated compounds or can be obtained via solid state reaction. Ceramics in the system of MgO-CaO-P₂O₅ with the target high-temperature phases were produced from the starting powders (precursors) in the form of hydrated compounds with different ratios of Mg/P или Mg_xCa_{1-x}/P. The following phases were found out in the microstructure of ceramics after sintering: magnesium orthophosphate, magnesium pyrophosphate, magnesium polyphosphate, calcium orthophosphate, calcium pyrophosphate, calcium polyphosphate, solid solutions of the magnesium/calcium orthophosphate, the magnesium/calcium pyrophosphate. The family of ceramic materials with the molar ratio of $0,5 \leq (\text{Ca}+\text{Mg})/\text{P} \leq 1,5$ were produced. The physical and chemical processes accompanying the ceramic materials formation on their way from hydrated compounds to oxide system were investigated.

Key words: ceramic composite material, calcium phosphates, magnesium phosphates, powders, synthesis, hydrated phosphates, thermal conversion, sintering, solid state reaction.

Композиционные биосовместимые биоактивные материалы в системе CaO-MgO-P₂O₅

Сафронова Т.В.^{1,2}, Пуляев В.И.^{1,2}

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

²Факультет наук о материалах, Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, Москва, Россия
t3470641@yandex.ru

Развитие новых методов лечения поврежденной или утраченной костной ткани требует создания новых керамических материалов, обладающих уникальным сочетанием свойств. Такие материалы должны быть биосовместимыми, биоактивными, остеоиндуктивными, остеокондуктивными и биорезорбируемыми. При использовании неорганических материалов, при резорбции (растворении) которых выделяется дружественное живому организму сочетание ионов (например, Ca²⁺/PO₄³⁻; Na⁺/Cl⁻; K⁺/CO₃²⁻ и т.п.), организм использует эти компоненты для процесса регенерации и поглощает ионы существующими тканями или циркулирующими жидкостями. Биологические жидкости (кровь, лимфа) и костная ткань содержат различные неорганические анионы, такие как HPO₄²⁻, CO₃²⁻, H₂P₂O₇²⁻, PO₃⁻, Cl⁻, F⁻, а также неорганические катионы, такие как Na⁺, K⁺, Zn²⁺, SiO₄⁴⁻, Sr²⁺, Mg²⁺, существующие в равновесии и участвующие в различных жизненно важных физиологических и биохимических процессах. Присутствие этих катионов послужило мотивом для использования оксидов, хлоридов, силикатов, фосфатов натрия, калия, цинка, магния в качестве добавок, влияющих на формирование микроstructures керамических материалов для костных имплантатов. В качестве модификаторов микроstructures керамики на основе ортофосфатов кальция, использовали и используют вещества, содержащие ионы K⁺, Na⁺, CO₃²⁻, Mg²⁺, Zn²⁺, хлориды, фториды и SiO₄⁴⁻.

Фосфаты кальция десятилетиями являлись доминирующим объектом исследования в области материаловедения, связанной с созданием костных имплантатов. В то же время керамические материалы на основе фосфатов магния, или содержащие фосфаты магния были вне сферы интенсивного рассмотрения. Исследователи стремились максимально приблизиться к природному аналогу. Цель, однако, состоит в создании материала, стимулирующего остеогенез и обеспечивающего регенерацию костной ткани.

Магний занимает десятое место среди элементов, присутствующих в организме и второе место после натрия по влиянию катионов на внутриклеточные процессы в организме позвоночных. Ион магния является важнейшим кофактором в сотнях ферментативных реакций, обеспечивающие организм энергией и синтез белков и нуклеиновых кислот. Магний чрезвычайно важен для физиологически корректного функционирования тканей и органов. Часть магния, присутствующего в организме, интегрировано в решетку гидроксипатита костной ткани, а часть принимает участие в процессах клеточного метаболизма [1]. Фосфаты магния присутствуют в физиологических и патологически минерализованных тканях в виде β-трикальций магний фосфата, струвита (MgNH₄PO₄·6H₂O) и ньюберита (MgHPO₄·3H₂O). Материалы на основе этих фаз стимулируют регенерацию твердых тканей [2]. Первым деградируемым из изученных в прошлом веке ортопедических имплантатов был имплантат из металла магния [3]. Однако металлический магний реагирует в водных растворах с выделением водорода, что осложняет его применение. Недавно появились сообщения о развитии магнийфосфатных цементов для ортопедических применений [4]. В статье [5] впервые исследована биосовместимость ряда гидратированных синтетических ортофосфатов магния (ньюберита MgHPO₄·3H₂O, катгита Mg₃(PO₄)₂·22H₂O) и брусита (Mg(OH)₂). Сопоставление с данными для известных кальцийфосфатных материалов (гидроксипатита Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂, брушита CaHPO₄·2H₂O) позволяет рассматривать материалы на основе фосфатов магния в качестве перспективных для использования в медицине для лечения костных дефектов. Аморфные биоматериалы получены в четырехкомпонентных системах, дополнительно к оксидам

MgO, CaO, P₂O₅, включающих SiO₂, CaF (например, SiO₂-P₂O₅-CaO-MgO или CaO-MgO-P₂O₅-CaF) [6]. Доступны результаты исследований фазовых диаграмм, в системах, имеющих в своем составе пересечение с системой MgO-CaO-P₂O₅ по двум компонентам, например, в системе MgO-Na₂O-P₂O₅ [7] или Na₂O-CaO-SiO₂, содержащей дополнительно и оксид магния [8]. Подобные исследования дают представления о процессах, происходящих в многокомпонентных системах, содержащих оксид магния, однако одним из базовых подходов в прогнозировании вклада того или иного оксида в свойства стекол является принцип аддитивности, не применимый к порошковым системам, предназначенным для получения высокотехнологичной керамики.

В базе данных [9] содержится ряд диаграмм, включающих MgO, CaO, P₂O₅. В системе MgO-CaO-P₂O₅ есть данные для квазибинарной системы Ca₃(PO₄)₂-Mg₃(PO₄)₂. Однако для сечений Ca₂P₂O₇-Mg₂P₂O₇, Ca(PO₃)₂-Mg(PO₃)₂, Ca₂P₂O₇-Mg₃(PO₄)₂, Mg₂P₂O₇-Ca₃(PO₄)₂, Ca₂P₂O₇-Mg(PO₃)₂, Mg₂P₂O₇-Ca(PO₃)₂ данных не достаточно.

Фосфаты магния и кальция в системе MgO-CaO-P₂O₅ являются продуктами термической деструкции соответствующих соединений (рис. 1) или могут быть получены в результате твердофазной реакции. Получение высокотехнологичных керамических материалов предполагает использование активного к спеканию порошка, полученного одним из химических методов. До настоящего времени накоплено не так много информации, касающейся получения (условий осаждения) и свойств активных к спеканию порошков фосфатов магния, пригодных для создания керамики на их основе. При получении керамики в системе MgO-CaO-P₂O₅, целесообразно использовать синтез исходных порошков (прекурсоров целевых высокотемпературных фаз) в виде гидратированных соединений с различным соотношением Mg/P или Mg_xCa_{1-x}/P. При нагревании вода удаляется из структуры соединения и происходит аморфизация порошков [10]. Разрушение структуры при дегидратации позволяет ожидать повышения активности порошка к спеканию при использовании дополнительной термообработки.

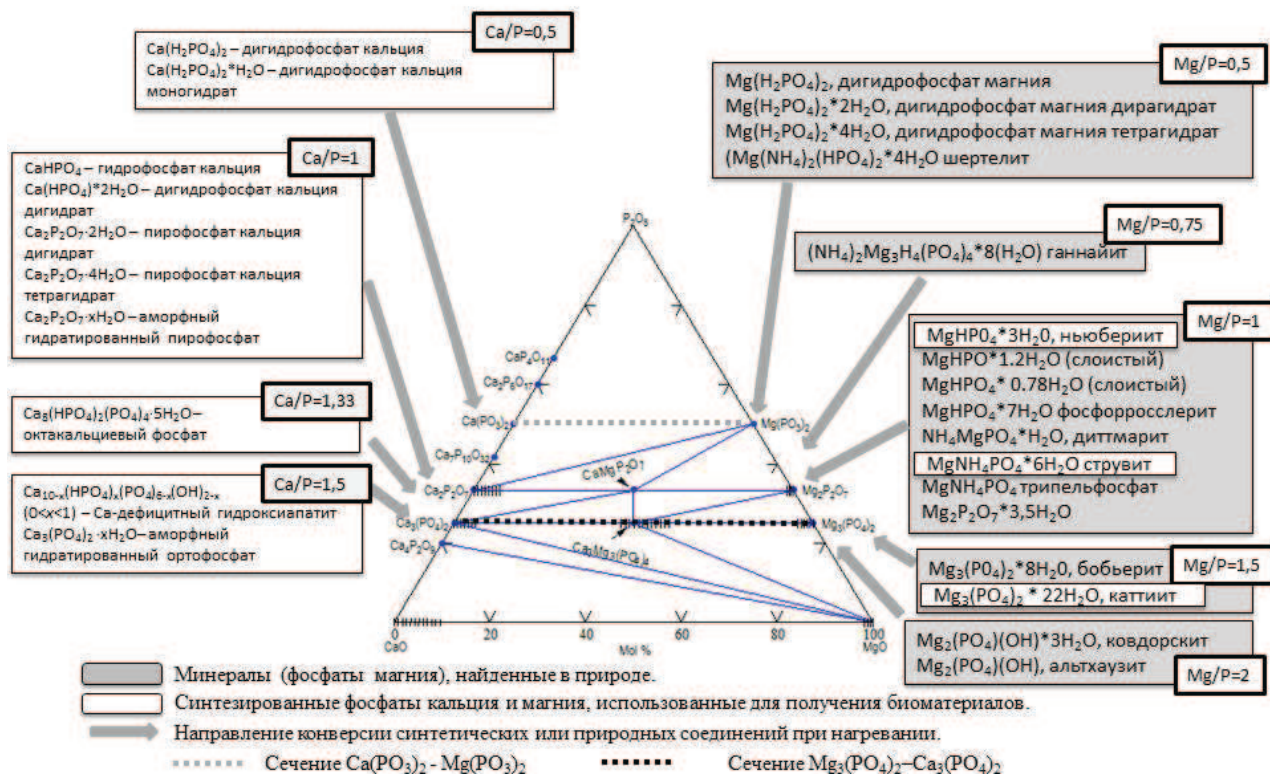


Рис. 1. Трехкомпонентная фазовая диаграмма CaO-MgO-P₂O₅ и существующие в природе и синтетические гидратированные фосфаты кальция и магния, использованные в работе в качестве исходных веществ для получения целевых фаз керамики в системе CaO-MgO-P₂O₅ в результате термической конверсии.

Аморфные осадки фосфатов кальция получают в присутствии ионов Mg [11]. Присутствие пирофосфат-ионов, также может способствовать образованию аморфных осадков фосфатов кальция и магния [12]. Аморфный смешанный фосфат кальция магния формируется при получении биоцемента в результате взаимодействия фосфата кальция, карбоната магния и фосфорной кислоты [13]. Аморфный слоистый гидратированный фосфат магния был получен из диоксида магния Mg(OEt)₂ и ортофосфорной кислоты, использованных в качестве реагентов и безводного спирта и этиленгликоля в качестве растворителей [14]. Присутствие магния на поверхности образовавшихся при синтезе частиц фосфатов кальция стабилизирует аморфный фосфат кальция и препятствует росту кристаллов [15]. Керамические материалы с фазовым составом β-Mg₂P₂O₇ получены из порошков струвита и ньюбериита, синтезированных из хлорида магния и гидрофосфатов натрия, калия и аммония [16]. Керамика в квазибинарной системе Ca₃(PO₄)₂ – Mg₂P₂O₇ получена из порошков, синтезированных из нитратов кальция и магния и гидрофосфата аммония при мольном соотношении Ca/Mg=(1-x)/x, где x=0, 0,25, 0,5, 0,75, 1 [17].

В рамках настоящей работы с учетом данных, известных из литературы, проведены систематические исследования, раскрывающие физико-химические процессы, лежащие в основе получения высокотехнологичных керамических материалов в системе $\text{MgO-CaO-P}_2\text{O}_5$, содержащих в заметном количестве резорбируемые фазы ортофосфата магния, пирофосфата магния, полифосфата магния, твердые растворы пирофосфата магния/пирофосфата кальция, ортофосфата магния/ортофосфата кальция из синтетических порошков гидратированных фосфатов кальция и магния.

Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ 13-08-01056, 14-08-31699, 15-03-09387, 15-08-99597.

Литература

1. Lakhkar N.J., Lee I.-H., Kim H.-W., Salih V., Wall I.B., Knowles J.C. Bone formation controlled by biologically relevant inorganic ions: Role and controlled delivery from phosphate-based glasses// *Adv. Drug Deliv. Rev.* - 2012, doi:10.1016/j.addr.2012.05.015
2. Moseke C., Saratsis V., Gbureck U. Injectability and mechanical properties of magnesium phosphate cements// *J Mater Sci: Mater Med.* – 2011. – V. 22. – P. 2591–2598
3. McBride ED. Absorbable metal in bone surgery – a further report on the use of magnesium alloys. *JAMA* . – 1938. – V. 111. P. 2464–2466
4. Waselau M, Samii VE, Weisbrode SE, Litsky AS, Bertone AL. Effects of a magnesium adhesive cement on bone stability and healing following a metatarsal osteotomy in horses// *Am J Vet Res.* – 2007. V. 68. - №4. – P. 370–378
5. Tamimi F., Le Nihouannen D., Bassett D.C., Ibasco S., Gbureck U., Knowles J., Wright A., Flynn A., Komarova S.V., Barralet J.E. Biocompatibility of magnesium phosphate minerals and their stability under physiological conditions//*Acta Biomaterialia*. – 2011. - V. 7. – P. 2678–2685
6. Cai Y., Sam Zhang, Xianting Zeng, Yongsheng Wang, Min Qian, Weng W. Improvement of bioactivity with magnesium and fluorine ions incorporated hydroxyapatite coatings via sol-gel deposition on Ti6Al4V alloys// *Thin Solid Films.* – 2009. – V. 517. – P. 5347–5351
7. Podhajska-Kazmierczak T. Phase equilibria in ternary system $\text{MgO-Na}_2\text{O-P}_2\text{O}_5$. The partial system $\text{MgO-Mg}_3(\text{PO}_4)_2\text{-Mg}_4\text{Na}(\text{PO}_4)_3\text{-Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ // *Thermochimica Acta.* - 2002. – V. 385. – P. 163-169
8. Arstila H. et al. Factors affecting crystallization of bioactive glasses // *Journal of the European Ceramic Society.* – 2007. – V. 27. – №. 2. – P. 1543-1546.
9. База данных ACeRS NIST, Phase Equilibria Diagrams, Version 3.1., 2004
10. Sales B. C., Boatner L. A., Ramey J. O. Chromatographic studies of the structures of amorphous phosphates: a review // *Journal of Non-Crystalline Solids.* – 2000. – V. 263. – P. 155-166.
11. Abbona F., Madsen H. E. L., Boistelle R. The final phases of calcium and magnesium phosphates precipitated from solutions of high to medium concentration // *Journal of crystal growth.* – 1988. – V. 89. – №. 4. – P. 592-602.
12. McCarthy W. J. et al. An ab initio study of the isomerization of Mg-and Ca-pyrophosphates // *Journal of the American Chemical Society.* – 1998. – V. 120. – №. 24. – P. 6113-6120.
13. Generosi A. et al. Phase development in the hardening process of two calcium phosphate bone cements: an energy dispersive X-ray diffraction study // *Materials Research Bulletin.* – 2008. – V. 43. – №. 3. – P. 561-571.
14. Bensalem A. et al. Synthesis of amorphous $\text{MgHPO}_4 \cdot x(\text{R})$ [R= Ethanol; Ethylene glycol] in anhydrous media // *Materials research bulletin.* – 1997. – V. 32. – №. 11. – P. 1473-1483.
15. Boskey A. L., Posner A. S. Magnesium stabilization of amorphous calcium phosphate: a kinetic study // *Materials Research Bulletin.* – 1974. – T. 9. – №. 7. – C. 907-916.
16. Synthetic struvite and newberyite powders for resorbable ceramic materials / G. Kazakova, T. Safronova, V. Putlayev, P. Secheyko // *Advanced metals, ceramics and composites, The 12-th China-Russia symposium on advanced materials and technologies (CRSAMT2013), Book of reports.* — Vol. 1. — Yunnan Publishing Group Corporation, Yunnan Science and Technology Press, Kunming Kunming, China, 2013. — P. 209–211.
17. Синтез и свойства порошков для получения биорезорбируемой керамики, содержащей фазы ортофосфатов кальция и магния / Г. Казакова, Т. Сафронова, В. Путляев и др. // Третья всероссийская научная конференция (с международным участием): “Успехи синтеза и комплексообразования”, 21-25 апреля 2014. — Т. 2 из Секции *Неорганическая и координационная химия, Физическая и коллоидная химия.* — РУДН Москва, Россия, 2014. — С. 100.