

Р2045

ISSN 1684-579X

Материаловедение

Научно-технический журнал

7 2016



Материаловедение

7 (232) '2016

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

Издается с февраля 1997 г.

Журнал переводится на английский язык и выпускается издательством "Pleiades Publishing Ltd." в журнале "Inorganic Materials: Applied Research", распространение которого осуществляет издательство "Springer".

Рекомендован ВАК для публикации результатов диссертаций на соискание ученых степеней кандидата и доктора наук по специальностям: машиностроение; химия; металлургия и металловедение; физика.

Редакционная коллегия

Главный редактор

академик РАН К.А. СОЛНЦЕВ

Заместители главного редактора

чл.-корр. РАН С.М. БАРИНОВ

д-р физ.-мат. наук, проф. А.М. ГЛЕЗЕР

д-р техн. наук, проф. С.Б. МАСЛЕНКОВ

Ответственный секретарь журнала

д-р техн. наук В.С. КОМЛЕВ

Россия

Андриевский Р.А., Белоусов В.В., Бокштейн Б.С., Бузник В.М., Бурханов Г.С., Валиев Р.З., Грановский А.Б., Добаткин С.В., Емельяненко А.М., Иевлев В.М., Исхаков Р.С., Калинин Б.А., Калошкин С.Д., Каргин Ю.Ф., Классен Н.В., Ковалевский М.А., Колобов Ю.Р., Котенев В.А., Куцев С.Б., Ладьянов В.И., Мальцев Е.И., Микитаев А.К., Никулин С.А., Огарев В.А., Прокошкин С.Д., Светлов И.Л., Страумал Б.Б., Томилин И.А., Фармаковский Б.В., Шамрай В.Ф., Шефтель Е.Н.

Зарубежные страны

Беларусь: Витязь П.А., Ильющенко А.Ф.

Германия: Дивинский С., Готтштайн Г., Новиков В.Ю.

Израиль: Гликман Е.Э., Клингер Л.М., Рабкин Е.И.

Канада: Браиловский В.

Латвия: Муктепавела Ф.

США: Витек В., Ройтбурд А.Л., Фарбер Б.Я.

Украина: Гусак А.М., Мильман Ю.В., Скороход В.В., Фирстов С.А.

Чехия: Пайдар В.

Эстония: Угасте И.

Япония: Виноградов А.

Ведущий редактор И.В. Богданова

При использовании материалов журнала в любой форме ссылка на журнал обязательна.

За достоверность информации и рекламы ответственность несут авторы и рекламодатели.

Адрес редакции: 105215, Москва, 9-я Парковая ул., д. 60.

Телефон: (495) 988-98-67. Факс: (495) 988-98-65.

E-mail: admin@nait.ru. Сайт: http://www.nait.ru.

© ООО «Наука и технологии», 2016

СОДЕРЖАНИЕ

Структура и свойства материалов

- Ломовской В.А., Абатурова Н.А., Ломовская Н.Ю., Хлебникова О.А., Галушко Т.Б.*
Релаксационные переходы в поливинилом спирте и пористых поливинилформальях . . . 3
- Мин П.Г., Сидоров В.В., Будиновский С.А., Вадеев В.Е.* Влияние серы на жаростойкость монокристаллов жаропрочного никелевого сплава системы Ni—Al—Co—Re—Ta—Mo—W—Ru—Cr 9
- Полянский В.М., Пучков Ю.А., Орлов М.Р., Наприенко С.А., Лавров А.В.* Влияние растягивающих напряжений на коррозионную стойкость титанового сплава BT22 в водном растворе NaCl. 13
- Шепелевич В.Г., Белая О.Н., Гусакова О.В., Неумержицкая Е.Ю.* Фазовый состав и зеренная структура быстрозатвердевшего сплава Pb — 13% (мас.) Sb. 20
- Киселева С.Ф., Попова Н.А., Конева Н.А., Козлов Э.В.* Эволюция вкладов в пластическую составляющую внутренних напряжений компонент изгиба и кручения кристаллической решетки в аустенитной стали 24

Современные технологии

- Зайцев Д.В., Алексеев А.А.* Влияние процесса нарушения когерентности на рост частиц γ' -фазы в жаропрочных никелевых сплавах 27

Материалы будущего

- Корнопольцев В.Н., Могнонов Д.М., Аюрова О.Ж., Буянтуев С.Л.* Новые трибологические композиционные материалы на основе политетрафторэтилена 31

Композиционные материалы

- Насакина Е.О., Баикин А.С., Сергиенко К.В., Леонов А.В., Каплан М.А., Серёгин А.В., Конушкин С.В., Мясникова Н.В., Севостьянов М.А., Колмаков А.Г., Симаков С.В.* Формирование и исследование композиционного материала серебро—нитинол медицинского назначения 36

Керамические материалы

- Сафронова Т.В., Курбатова С.А., Шаталова Т.Б., Кнотько А.В., Евдокимов П.В., Путляев В.И.* Порошок пирофосфата кальция, синтезированный из пирофосфорной кислоты и ацетата кальция, для получения биокерамики. 41

КЕРАМИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ

УДК 666.3.022:542.65:546.41'33'18

ПОРОШОК ПИРОФОСФАТА КАЛЬЦИЯ, СИНТЕЗИРОВАННЫЙ ИЗ ПИРОФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ И АЦЕТАТА КАЛЬЦИЯ, ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ БИОКЕРАМИКИ*

Т.В. САФРОНОВА, канд. техн. наук, **С.А. КУРБАТОВА**, **Т.Б. ШАТАЛОВА**, канд. хим. наук, **А.В. КНОТЬКО**, канд. хим. наук, **П.В. ЕВДОКИМОВ**, канд. хим. наук, **В.И. ПУТЛЯЕВ**, канд. хим. наук

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, г. Москва,
e-mail: t3470641@yandex.ru

Порошок гидратированного аморфного пирофосфата кальция синтезирован из водного раствора, содержащего пирофосфорную кислоту и ацетат кальция, при добавлении водного раствора аммиака. Особенностью предложенного синтеза является использование пирофосфорной кислоты, полученной обработкой раствора пирофосфата натрия ионообменной смолой в H^+ -форме. Фазовый состав керамики, изготовленной из этого порошка после обжига при 600–1000 °С, был представлен β - $Ca_2P_2O_7$. Синтезированный порошок может быть рекомендован для изготовления пористой биосовместимой резорбируемой керамики.

Ключевые слова: биокерамика, пирофосфат кальция, спекание, аморфный пирофосфат кальция, синтез, ионный обмен.

Введение

Регенеративные методы лечения дефектов костной ткани требуют создания материалов на основе фосфатов кальция, способных резорбироваться при имплантации [1, 2]. Резорбироваться с достаточной скоростью способны фосфаты кальция с мольным соотношением $Ca/P \leq 1,5$ [3]. Одним из таких фосфатов кальция является пирофосфат кальция $Ca_2P_2O_7$ с соотношением $Ca/P = 1$. Пирофосфат кальция является нетоксичным, биосовместимым, биоактивным, хорошо резорбируемым фосфатом кальция [4]. Для изготовления керамики на основе пирофосфата кальция следует использовать порошки, в которых соотношение Ca/P также равно 1. Фазовый состав таких порошков может быть представлен пирофосфатом кальция, брушитом, монетитом или гидратированным пирофосфатом кальция. Керамика, содержащая пирофосфат кальция в качестве одной из фаз, может быть получена из порошка октакальциевого фосфата [5] или из порошковых

смесей, в которых фаза пирофосфата кальция формируется в результате гетерогенного взаимодействия [6, 7].

Порошок пирофосфата кальция может быть получен в результате термической конверсии полученных осаждением из растворов гидроортофосфатов кальция (брушита или монетита) [8, 9] или гидратированного пирофосфата кальция [10]. Порошки пирофосфата кальция могут быть получены в результате сжигания гомогенизированной смеси солей [11]. Для получения пирофосфата кальция может быть использовано гетерогенное взаимодействие в порошковых смесях, содержащих компоненты с соотношением Ca/P , отличающимся от 1 в большую и меньшую сторону, но взятых в количествах, обеспечивающих в конечном продукте соотношение $Ca/P = 1$ [12]. Недостатком порошков, полученных с использованием термической обработки, является низкая активность к спеканию [13].

Брушит или монетит могут быть синтезированы из растворимых солей кальция и фосфатов при рН в интервале 4–5 [14–16]. Формирование монетита возможно в присутствии водных сред при температуре выше 60 °С [17]. Частицы бру-

* Работа выполнена с использованием оборудования, приобретенного за счет средств Программы развития Московского университета. Проведенные исследования поддержаны грантом РФФИ 15-19-00103.

шита или монетита обладают пластинчатой морфологией. Такая морфология препятствует уплотнению порошковых заготовок на стадии формования и при спекании.

Частицы аморфного гидратированного пирофосфата кальция обладают формой близкой к изометричной, а порошок — повышенной активностью к спеканию [18]. Для получения порошка аморфного гидратированного пирофосфата кальция необходимо использовать растворимые соли кальция и растворы, содержащие пирофосфат-ионы. Такие растворы могут быть приготовлены из пирофосфата натрия, калия, аммония или пирофосфорной кислоты. При использовании пирофосфатов калия или натрия синтезированный продукт будет содержать сопутствующие продукты реакции, способные взаимодействовать с веществом целевого продукта при нагревании [19]. Использование пирофосфата аммония или пирофосфорной кислоты позволяет получить порошок гидратированного пирофосфата кальция, содержащий удаляемые при нагревании сопутствующие продукты реакции. Однако на рынке ограниченное предложение данных реактивов надлежащего качества. Пирофосфат аммония может быть получен нейтрализацией пирофосфорной кислоты аммиаком. Коммерческую пирофосфорную кислоту $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ получают методом термической конверсии H_3PO_4 . Использование для получения пирофосфорной кислоты термического метода приводит к формированию многокомпонентного продукта, содержащего помимо пирофосфат-иона еще и ортофосфат- и полифосфат-ионы [20].

В то же время пирофосфорная кислота может быть получена с использованием ионного обмена [21], например, из водного раствора пирофосфата натрия, калия или аммония [22, 23]. Приготовленная таким образом кислота может быть использована для синтеза гидратированного пирофосфата кальция.

Выбор соли кальция для синтеза порошка фосфата кальция осаждением из растворов является важным пунктом при выработке стратегии получения керамического материала. Было установлено, что при использовании ацетата кальция адсорбированные сопутствующие продукты — ацетаты калия, натрия или аммония — сохраняются в составе синтезированного порошка. При этом органическая составляющая сопутствующего продукта при термообработ-

ке подвергается карбонизации. Внешне данное явление проявляется как окрашивание порошка или компактных порошковых заготовок в черный цвет или в зависимости от температуры термообработки в различные оттенки серого цвета. Такое окрашивание за счет присутствия углерода сохраняется до 800 °С. Углерод, располагающийся по поверхности частиц порошковой заготовки, выполняет роль физического барьера, препятствуя спеканию наноразмерных порошков, что приводит к формированию ультрадисперсной керамики на основе фосфата кальция [24].

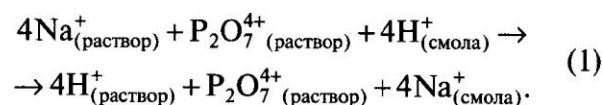
Таким образом, цель данной работы состояла в разработке нового подхода к синтезу активного порошка пирофосфата кальция, содержащего удаляемый при термообработке сопутствующий продукт реакции, подвергающийся карбонизации, а также получение пирофосфатной керамики на основе данного порошка.

Экспериментальная часть

Синтез аморфного гидратированного порошка пирофосфата кальция проводили в соответствии со схемой, представленной на рис. 1.

Для приготовления 300 мл 0,2 М водного раствора пирофосфата натрия использовали $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (квалификация ХЧ, ГОСТ 342—77, Лабтех, Россия). рН раствора $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ был равен ~11. Для приготовления 600 мл 0,2 М водного раствора ацетата кальция использовали $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (квалификация ХЧ, ГОСТ 3159—76, Лабтех, Россия).

Ионообменную смолу марки КУ-2-8 в Н-форме (ГОСТ 20298—74) готовили к использованию, выдерживая ее в дистиллированной воде в течение 30 мин при соотношении 100 г смолы/600 мл воды. Смолу после промывания отделяли от жидкости фильтрованием на воронке Бюхнера. Данную операцию повторяли дважды. После промывания ионообменную смолу в количестве 100 г помещали в 300 мл водного 0,2 М раствора пирофосфата натрия $\text{Na}_2\text{P}_2\text{O}_7$. Протекающий при этом ионный обмен может быть отражен схемой (1):



В течение примерно 30 мин раствор пирофосфата натрия в присутствии ионообменной смолы превращался в раствор, содержащий ионы водорода и пирофосфат-ионы. При этом

Схема получения порошка гидратированного пирофосфата кальция

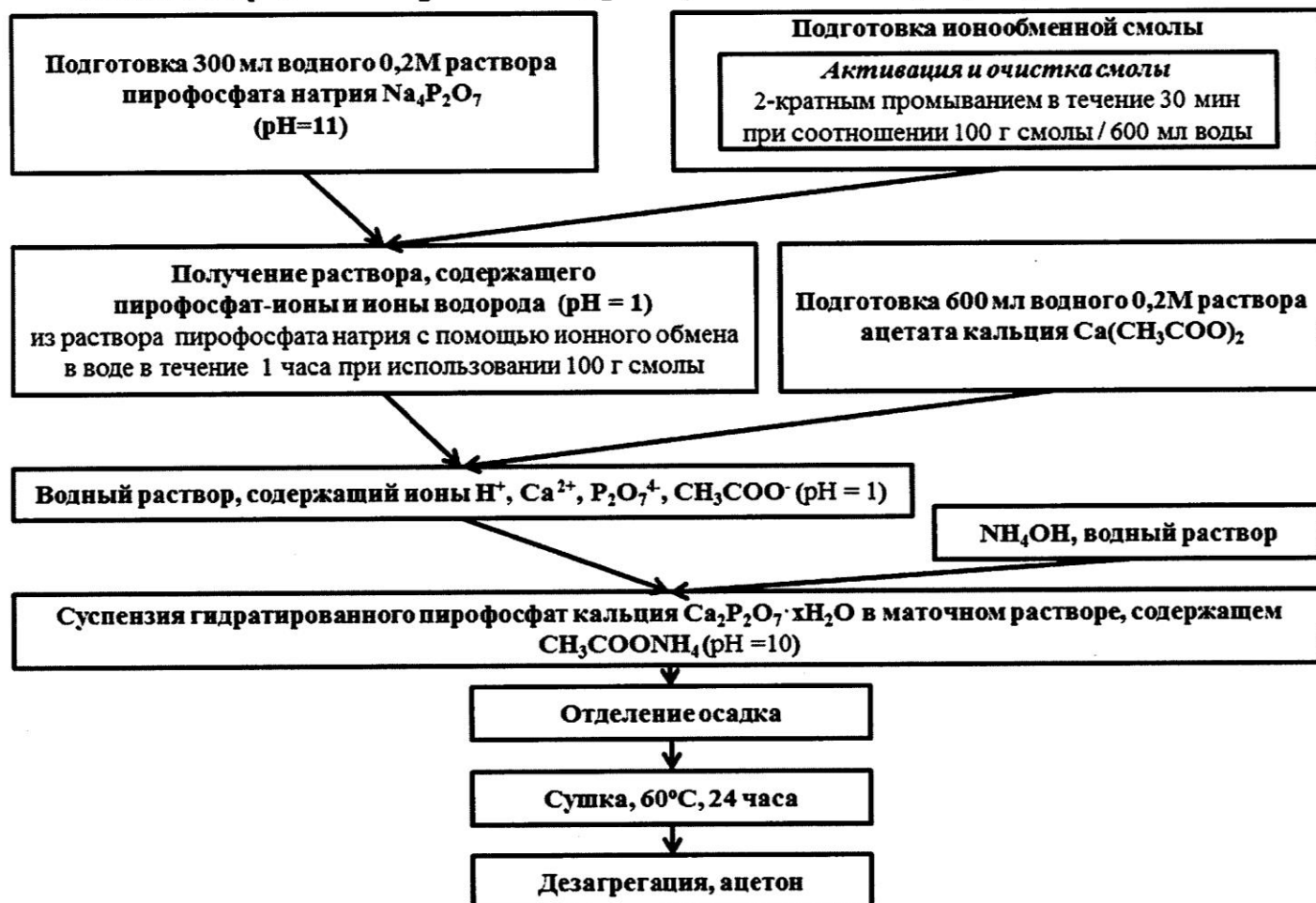
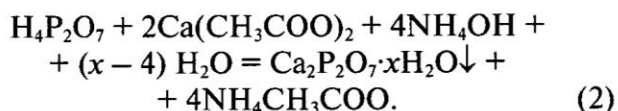


Рис. 1. Схема получения порошка аморфного гидратированного пирофосфата кальция

pH раствора становился равным 1. Затем полученный прозрачный раствор пирофосфорной кислоты отделяли от смолы фильтрованием на воронке Бюхнера.

К полученному ионным обменом прозрачному раствору пирофосфорной кислоты добавляли ацетат кальция в количестве, необходимом для получения пирофосфата кальция и рассчитанном в предположении, что все присутствующие в растворе пирофосфат ионы вступят во взаимодействие с ионами Ca^{2+} . На данном этапе раствор оставался прозрачным и содержал ионы водорода, ионы кальция, пирофосфат-ионы и ацетат-ионы. Нейтрализацию указанного раствора до pH = 10 проводили, добавляя водный раствор аммиака. При этом наблюдали постепенное образование аморфного осадка. Процессы, протекающие на данном этапе, формально могут быть отражены следующей реакцией:



Полученный после фильтрования продукт, представляющий собой высококонцентрированную суспензию, сушили при температуре 24 °C в течение суток. После сушки аморфный гидратированный порошок пирофосфата кальция дезагрегировали в планетарной мельнице при соотношении мелющие тела (ZrO_2):порошок:ацетон, равном 5:1:1.

Для исследования термической эволюции синтезированного порошка образцы в форме дисков диаметром 12 мм, отпрессованные без использования дополнительного связующего при удельном давлении прессования, составляющем 50 МПа, обжигали в интервале 600—1000 °C с шагом 100 °C, выдержкой при конечной температуре в течение 2 ч и скоростью нагрева 5 °C/мин.

Рентгенофазовый анализ (РФА) синтезированного порошка и образцов после термообработки проводили на дифрактометре Rigaku D/Max-2500 с вращающимся анодом (Япония). Для проведения качественного определения фаз использовали базу данных ICDD PDF2

[25]. Съемку вели в режиме на отражение с использованием CuK_α -излучения (интервал углов $2\theta = 2\text{--}60^\circ$ с шагом по $0,02^\circ$, скорость регистрации спектров $5^\circ/\text{мин}$). Термический анализ (ТА) выполняли на термоанализаторе STA 409 PC Luxx (NETZSCH, Германия). Исследование состава образующейся при разложении образцов газовой фазы проводили при помощи квадрупольного масс-спектрометра QMS 403C Aëolos, совмещенного с термоанализатором STA 409 PC Luxx (NETZSCH, Германия). Масс-спектры записывали для массовых чисел 12 (C), 15 (NH_2^-), 17 (OH^- , NH_3), 18 (H_2O), 30 (NO), 44 (N_2O , CO_2) и 46 (NO_2). Скорость нагрева составляла $10^\circ\text{C}/\text{мин}$, интервал температур — $40\text{--}1000^\circ\text{C}$. Масса образца составляла не менее 10 мг.

Микроструктуру образцов после синтеза и термообработки исследовали методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) на растровом электронном микроскопе LEO SUPRA 50VP (Carl Zeiss, Германия; автоэмиссионный источник); съемку осуществляли в режиме низкого вакуума при ускоряющем напряжении 20 кВ (детектор вторичных электронов VPSE) и при напряжениях 3—20 кВ (детектор SE2).

Результаты и их обсуждение

По данным РФА (рис. 2), синтезирован рентгеноаморфный продукт, состав которого, исходя из того, что известен качественный и количественный состав использованных растворов, может представлять собой смесь гидратированного пирофосфата кальция и сопутствующего продукта — ацетата аммония. Данные иссле-

дований с использованием растрового электронного микроскопа подтверждают, что форма частиц синтезированного порошка близка к изометричной (сферической). По данным ТА, общая потеря массы образца при нагревании до 1000°C составила около 25% (рис. 3). По данным масс-спектрометрических исследований (рис. 4) в интервале от 40 до 250°C наблюдается выделение воды и аммиака, а потеря массы составляет около 20% от начальной массы порошка. В интервале $250\text{--}570^\circ\text{C}$ скорость потери массы снижается и достигает 22%. Затем в интервале $570\text{--}600^\circ\text{C}$ потеря массы достигает 75%. По данным масс-спектрометрических исследований основной вклад в потерю массы на этом этапе вносят выделяющиеся оксиды азота и углекислый газ.

По данным РФА фазовый состав образцов после обжига в интервале $600\text{--}1000^\circ\text{C}$ представлен $\beta\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ (карточка PDF2 №C9-346). На рис. 5 представлены данные РФА для образцов керамики после обжига $800\text{--}1000^\circ\text{C}$. Данные РФА образцов после обжига подтверждают, что после синтеза аморфный порошок содержал гидратированный пирофосфат кальция, который вследствие термической конверсии при обжиге преобразовался в $\beta\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$.

На рис. 6 представлен внешний вид образцов, отпрессованных из синтезированного порошка фосфата кальция, до (а) и после (б) термообработки при различных температурах в интервале $600\text{--}1000^\circ\text{C}$. Образцы после обжига при 600 и 700°C имеют черный цвет, обусловленный присутствием карбонизованного углерода, образовавшегося при термообработке

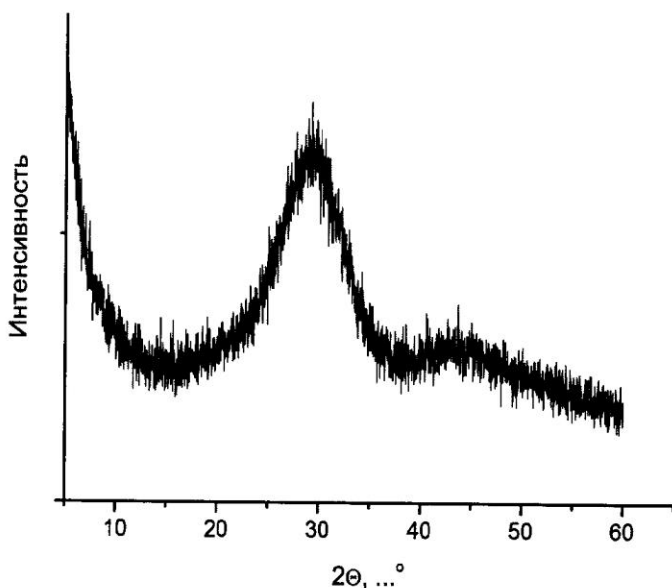


Рис. 2. Данные РФА порошка фосфата кальция после синтеза

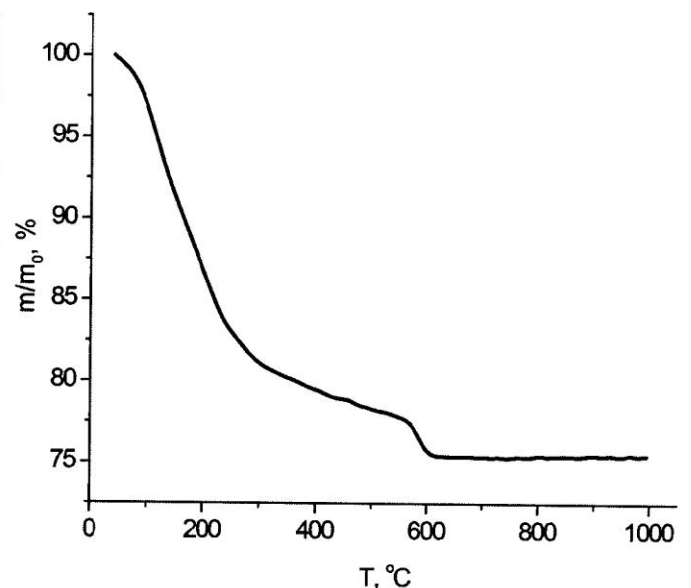


Рис. 3. Данные ТА синтезированного порошка фосфата кальция

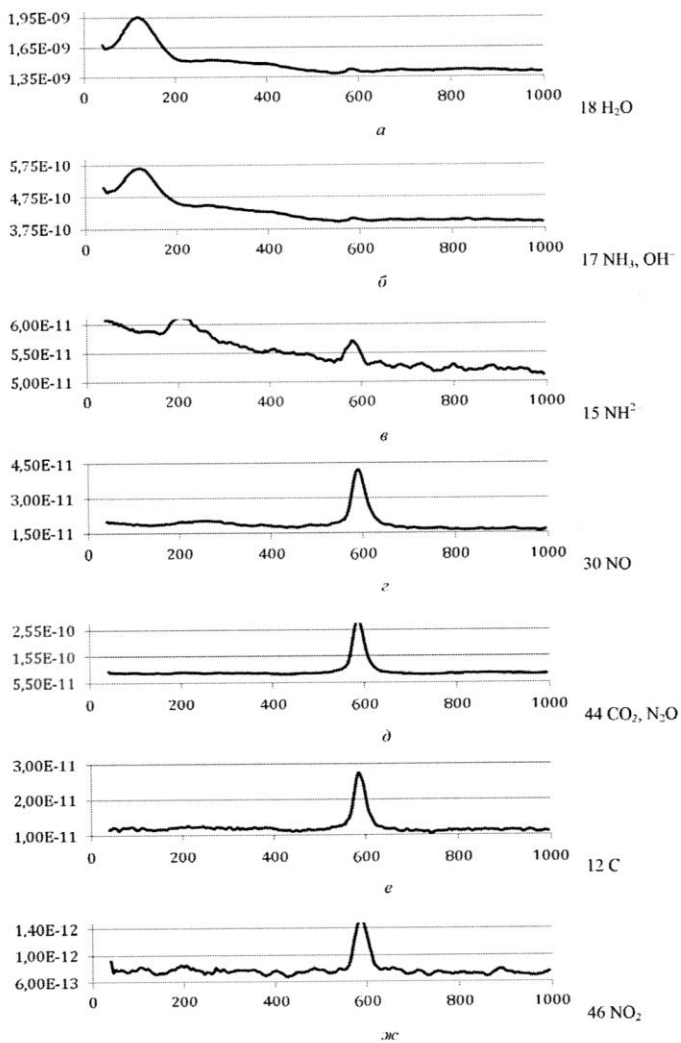


Рис. 4. Масс-спектрометрические кривые синтезированного порошка фосфата кальция (на осях ординат — величины ионных токов, А; на осях абсцисс — температура, °С) даны для следующих массовых чисел:

a — 18 — H_2O ; *b* — 17 — NH_3, OH^- ; *c* — 15 — NH_2^- ; *z* — 30 — NO ; *d* — 44 — CO_2, N_2O ; *e* — 12 — C ; *ж* — 46 — NO_2

из сопутствующего продукта реакции — ацетата аммония, адсорбированного поверхностью частиц синтезированного порошка. Высокая интенсивность черного цвета образцов после

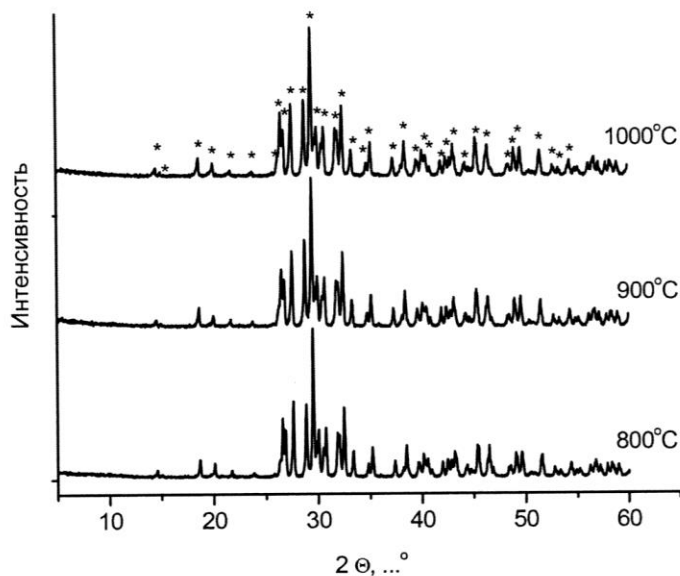


Рис. 5. Данные РФА после обжига в интервале температур 800—1000 °С образцов керамики, изготовленных из порошка, синтезированного из ацетата кальция и пиррофосфорной кислоты. Обозначение * соответствует пикам $\beta-Ca_2P_2O_7$, (карточка PDF2 № C9-346)

обжига при 600 и 700 °С обусловлена достаточно низким содержанием углерода (не более 3% от массы синтезированного порошка или не более 3,6% от массы прокаленного при этих температурах порошка). Интенсивность окраски образцов снижается с ростом температуры обжига, поскольку происходит дальнейшее окисление углерода и удаление его в виде CO_2 . После обжига при 800 °С образец имеет светло-серый цвет, а после обжига при 900 и 1000 °С — белый цвет.

В таблице представлены некоторые свойства образцов керамики после обжига. Данные измерений и визуальные наблюдения свидетельствуют о том, что максимальная усадка по диаметру (32%) и высоте (21%), а также плотность (68%) были достигнуты после обжига образца кера-

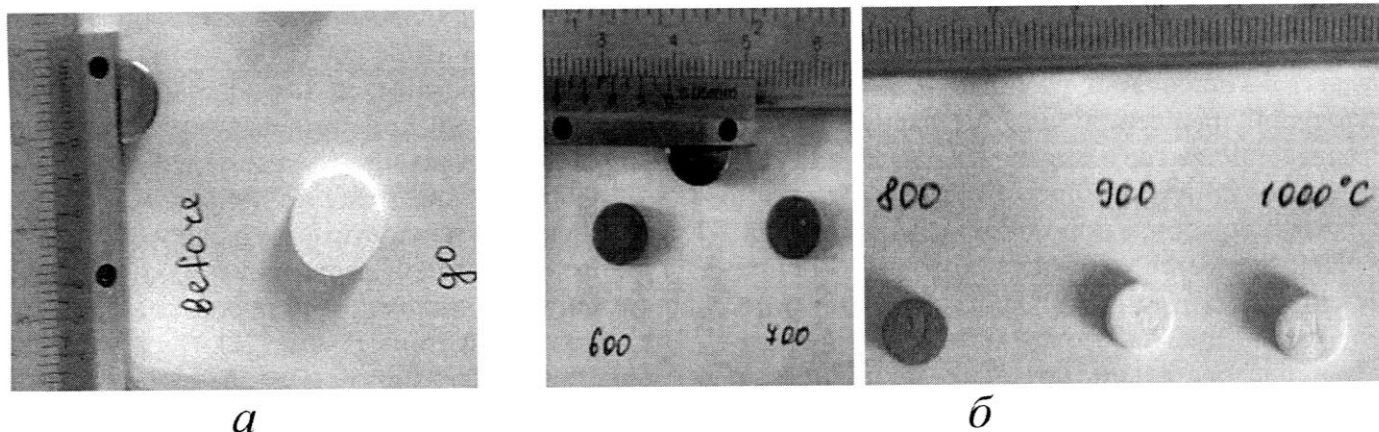


Рис. 6. Внешний вид образцов, отпрессованных из синтезированного порошка фосфата кальция, до (а) и после (б) термообработки при различных температурах в интервале 600—1000 °С

Некоторые свойства образцов керамики, изготовленных из порошка аморфного гидратированного пирофосфата кальция, после обжига при различных температурах*

№	T обжига, °С	Плотность образца после обжига, г/см ³	Относительная плотность образца**, %	Усадка*** образца по диаметру, %	Усадка**** образца по толщине, %
1	600	2,1	68	32	21
2	700	2,0	66	30	21
3	800	1,8	60	29	18
4	900	1,5	49	28	12
5	1000	1,5	49	26	4

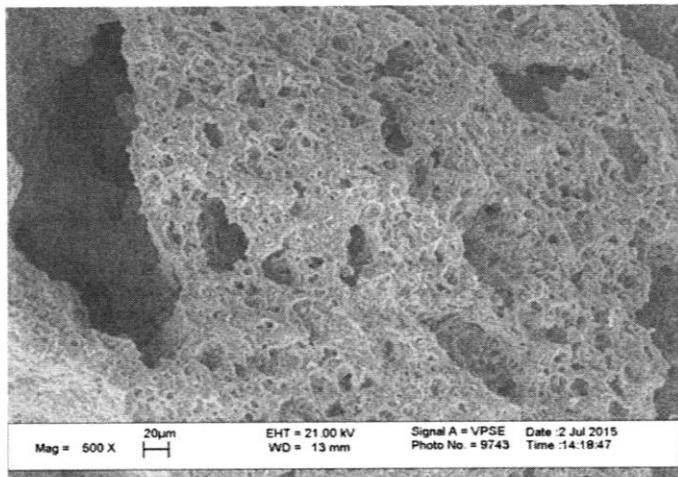
Примечание: * — плотность образца до обжига составила 1,1 г/см³ (36%); ** — относительная плотность образцов рассчитана относительно плотности β -Ca₂P₂O₇, которая составляет 3,09 г/см³; *** — усадка рассчитана по формуле $D/D_0 \cdot 100$, где D — диаметр образца в мм после обжига, а D_0 — диаметр образца в мм до обжига; **** — усадка рассчитана по формуле $h/h_0 \cdot 100$, где h — высота образца в мм после обжига, а h_0 — высота образца в мм до обжига.

мики при 600 °С. Дальнейший рост температуры приводил к снижению плотности образцов до 49% после обжига при 900 и 1000 °С, что несколько больше, чем исходная плотность образца до обжига (36%).

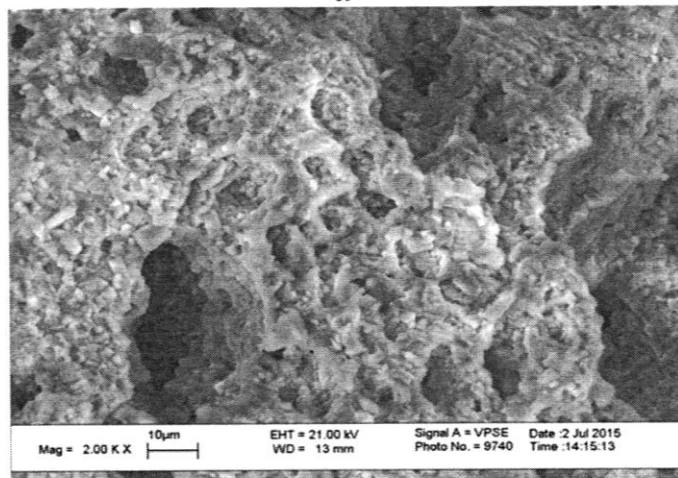
На рис. 7 представлены микрофотографии образца керамики, изготовленного из порошка аморфного гидратированного пирофосфата кальция, после обжига при 900 °С в течение 2 ч. Изображение, полученное при меньшем увеличении ($\times 500$), данные визуальных наблюдений, данные об относительной плотности свидетельствуют о том, что получен материал с пористостью 61% и размером пор от 7 до 100 мкм. Изображения, полученные с большим увеличением ($\times 10\,000$), свидетельствуют о том, что керамика образована хорошо ограниченными зернами, размер которых варьируется от 0,5 до 3 мкм. Проявленная огранка зерен указывает на то, что при обжиге в материале имел место процесс растворение—кристаллизация, протекание которого возможно с участием расплава. Формирование пористости с достаточно широким распределением пор по размерам свидетельствует как о присутствии расплава в порошковой заготовке при обжиге, так и о вероятном процессе образования газовой фазы. Образование газовой фазы могло быть или результатом испарения расплава с низкой температурой плавления, или выделением газообразных продуктов в результате окисления компонентов сопутствующего продукта реакции в синтезированном порошке фосфата кальция.

Процесс ионного обмена, который был применен для получения пирофосфорной кислоты, характеризуется некоторой константой равновесия и, следовательно, протекает не полностью. Поэтому при получении раствора пирофосфорной кислоты из водного раствора пирофосфата натрия ионным обменом с использованием ка-

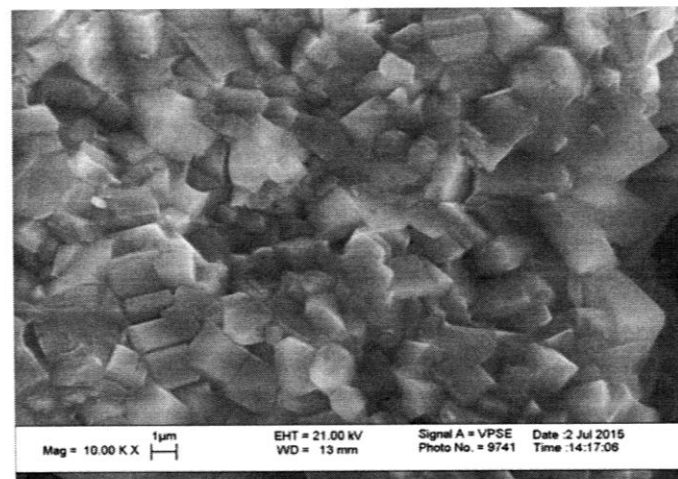
тионита в H⁺-форме возможно получение раствора пирофосфорной кислоты, в котором содержится некоторое количества ионов натрия. А это, в свою очередь, усложняет состав сопутствующего продукта реакции, и к ацетату аммония добавляется некоторое количество ацетата натрия. Ацетат натрия при нагревании неизбежно будет превращаться в оксид натрия, который в присутствии фосфата кальция, будет способствовать формированию низкотемпературного расплава в системе Na₂O—CaO—P₂O₅. В данной системе существует ряд эвтектических составов с относительно невысокой температурой плавления: 672 °С в системе NaPO₃—Ca(PO₃)₂; 648 °С в системе Na₂O—Ca(PO₃)₂; 638 °С в системе Na₂CaP₂O₇—Ca₂P₂O₇—Ca(PO₃)₂; 780 °С в системе NaCaPO₄—Ca₂P₂O₇—Na₂CaP₂O₇; 800 °С в системе Na₂CaP₂O₇—Ca₂P₂O₇; 800 °С в системе Na₄P₂O₇—Ca₂P₂O₇. Эвтектические расплавы в системе Na₂O—CaO—P₂O₅ могут локально формироваться в объеме образца керамики. При этом температурный интервал формирования эвтектических расплавов перекрывается с интервалом выделения газообразных продуктов (CO₂, оксиды азота), определенных с использованием масс-спектрометрии. Тенденция к снижению плотности при повышении температуры обжига выше 600 °С косвенно подтверждает формирование в порошковой заготовке расплава с низкой температурой плавления и кипения. Подход, предполагающий сочетание в порошковой заготовке компонентов, образующих расплав и газовую фазу в одном температурном интервале, известен и используется при получении пеностекла и пористых материалов на основе фосфатов кальция [26]. Нерегулярная пористость, формирующаяся в кальций-фосфатном материале, создает шероховатость на поверхности. Шероховатая поверхность комфортна для костных клеток.



a



б



в

Рис. 7. Микрофотография образца керамики, изготовленного из порошка аморфного гидратированного пирофосфата кальция, после обжига при 900 °С в течение 2 ч при различных увеличениях:

a — (×500); *б* — (×2000); *в* — (×10 000)

Выводы

Порошок гидратированного аморфного пирофосфата кальция синтезирован из водного раствора, содержащего пирофосфорную кислоту и ацетат кальция, при добавлении вод-

ного раствора аммиака. Особенностью предложенного синтеза является использование пирофосфорной кислоты, полученной обработкой раствора пирофосфата натрия ионообменной смолой в H^+ -форме. Фазовый состав керамики, изготовленной из этого порошка после обжига при 600—1000 °С, по данным РФА был представлен β - $Ca_2P_2O_7$. Плотность полученных керамических материалов составила 49—68% относительно плотности β - $Ca_2P_2O_7$ (3,09 г/см³). С ростом температуры обжига плотность снижается, что, вероятно связано с возможностью формирования расплава в системе Na_2O — CaO — P_2O_5 . Причина образования расплава состоит в том, что синтезированный порошок содержит сопутствующий продукт реакции, в состав которого может входить ацетат натрия. Синтезированный порошок аморфного гидратированного пирофосфата кальция может быть рекомендован для изготовления биосовместимой резорбируемой керамики, обладающей бимодальной пористостью. При этом формирование крупных пор может быть осуществлено любым из существующих методов, включая 3D-печать, а формирование пористости с малым размером пор, обеспечивающей шероховатость поверхности, будет обусловлено включением в состав синтезированного порошка компонентов, способствующих образованию низкотемпературного расплава при обжиге.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Barinov S.M. Calcium phosphate-based ceramic and composite materials for medicine // Russian Chemical Reviews. 2010. V. 79. No 1. P. 13—29.
2. Habraken W., Wolke J.G.C., Jansen J.A. Ceramic composites as matrices and scaffolds for drug delivery in tissue engineering // Advanced drug delivery reviews. 2007. V. 59. No 4. C. 234—248.
3. Safronova T.V., Putlayev V.I., Shekhirev M.A. Resorbable calcium phosphates based ceramics // Powder Metallurgy and Metal Ceramics. 2013. V. 52. No 5—6. P. 357—363.
4. Lee J.H., Chang B.S., Jeung U.O., Park K.W., Kim M.S., Lee C.K. The first clinical trial of beta-calcium pyrophosphate as a novel bone graft extender in instrumented posterolateral lumbar fusion // Clinics in orthopedic surgery. 2011. V. 3. No 3. P. 238—244.
5. Putlyayev V.I., Kukueva E.V., Safronova T.V., Ivanov V.K., Churagolov B.R. Features of octacalcium phosphate thermolysis // Refractories and Industrial Ceramics. 2014. V. 54. No 5. P. 420—424.
6. Safina M.N., Safronova T.V., Lukin E.S. Calcium phosphate based ceramic with a resorbable phase and low sintering temperature // Glass and Ceramics. 2007. V. 64. No 7—8. P. 238—243.
7. Сафронова Т.В., Кузнецов А.В., Пугтяев В.И., Шаталова Т.Б., Иванов В.К. Фазовые взаимодействия и превращения в порошках, состоящих из гидроксипатита и стекла в системе CaO — P_2O_5 // Материаловедение. 2011. № 2. С. 36—43
8. Safronova T.V., Putlyayev V.I., Shekhirev M.A., Kuznetsov A.V. Composite ceramic containing a bioresorbable phase // Glass Ceram. 2007. V. 64. No 3—4. P. 102—106.
9. Dosen A., Giese R.F. Thermal decomposition of brushite, $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$ to monetite $CaHPO_4$, and the formation of an amorphous phase // American Mineralogist. 2011. V. 96. No 2—3. P. 368—373.

10. Safronova T.V., Putlayev V.I., Bessonov K.A., Ivanov V.K. Ceramics based on calcium pyrophosphate nanopowders // *Process. Appl. Ceram.* 2013. V. 7. No 1. P. 9–14.
11. Khan Z.S., Ingale N.B., Omanwar S.K. Synthesis of Thermoluminescence α -Ca₂P₂O₇: Eu 3 + Bio-nanomaterial // *Materials Letters.* 2015. V. 158. P. 143–146
12. Safronova T. Ceramic materials in CaO–P₂O₅ system // *The Second ESR Workshop, COST MP0904 Single and multiphase ferroics and multiferroics with restricted geometries*, November 16–18, 2011. Faculty of Technology, University of Novi Sad. Novi Sad. Serbia. 2011. P. 21.
13. Ring T.A. *Fundamentals of ceramic powder processing and synthesis.* New York: Academic Press, 1996. 961 p.
14. Safronova T.V., Kuznetsov A.V., Korneychuk S.A., Putlayev V.I., Shekhirev M.A. Calcium phosphate powders synthesized from solutions with $[Ca^{2+}]/[PO_4^{3-}]=1$ for bioresorbable ceramics // *Cent. Eur. J. Chem.* 2009. V. 7. No 2. P. 184–191.
15. Minh D., Lyczko N., Sebei H., Nzihou A., Sharrock P. Synthesis of calcium hydroxyapatite from calcium carbonate and different orthophosphate sources: A comparative study // *Materials Science and Engineering: B.* 2012. V. 177. No 13. P. 1080–1089.
16. Oliveira C., Georgieva P., Rocha F., Ferreira A., de Azevedo S.F. Dynamical model of brushite precipitation // *J. Cryst. Growth.* 2007. V. 305. No 1. P. 201–210.
17. Tamimi F., Sheikh Z., Barralet J. Dicalcium phosphate cements: Brushite and monetite // *Acta biomaterialia.* 2012. V. 8. No 2. P. 474–487.
18. Safronova T.V., Putlayev V.I., Kurbatova S.A., Shatalova T.B., Laktionov D.S., Kozlov D.A., Evdokimov P.V. Properties of amorphous calcium pyrophosphate powder synthesized via ion exchange for the preparation of bioceramics // *Inorganic Materials.* 2015. V. 51. No 11. P. 1177–1184.
19. Safronova T.V. Phase composition of ceramic based on calcium hydroxyapatite powders containing byproducts of the synthesis reaction // *Glass Ceram.* 2009. V. 66. No 3–4. P. 136–139.
20. Жданов Ю.Ф. *Химия и технология полифосфатов.* М.: Химия, 1979. 240 с.
21. Wazer J.R. V., Holst K.A. Structure and properties of the condensed phosphates. I. Some general considerations about phosphoric acids // *Journal of the American Chemical Society.* 1950. V. 72. No 2. P. 639–644.
22. Beukenkamp J., Rieman III W., Lindenbaum S. Behavior of condensed phosphates in anion-exchange chromatography // *Analytical Chemistry.* 1954. V. 26. No 3. P. 505–512.
23. Farr T.D., Fleming J.D. The system ammonia-pyrophosphoric acid-water at 0 and 25 °C // *J. Chem. Eng. Data.* 1965. V. 10. No 1. P. 20–21.
24. Safronova T.V., Putlayev V.I., Kazakova G.K., Korneichuk S.A. Biphasic CaO–P₂O₅ ceramic based on powder synthesized from calcium acetate and ammonium hydrophosphate // *Glass and Ceramics.* 2013. V. 70. No 1–2. P. 65–70.
25. <http://www.icdd.com/>.
26. Belyakov A.V., Lukin E.S., Safronova T.V., Safina M.N., Putlayev V.I. Porous materials made from calcium phosphates (Review) // *Glass and Ceramics.* 2008. V. 65. No 9–10. P. 337–339.

ВНИМАНИЕ!

В связи с участвовавшими случаями распространения контрафактной продукции и невыполнения договорных обязательств со стороны некоторых подписных агентств убедительная просьба оформлять подписку только в рекомендуемых агентствах (список агентств приведен ниже). Также напоминаем, что все журналы, выпускаемые ООО «Наука и технологии», снабжены голограммой на первой сторонке обложки. При отсутствии голограммы просьба незамедлительно сообщать об этом в издательство по тел. (495)223-09-10 или e-mail: market@nait.ru.

Рекомендуемые подписные агентства:

ООО «УРАЛ-ПРЕСС», ООО «АГЕНТСТВО «КНИГА-СЕРВИС», ЗАО «МК-ПЕРИОДИКА», ООО «ИНФОРМНАУКА».

ООО "Наука и технологии"

Учредитель журнала ООО "Наука и технологии"

Журнал зарегистрирован в Комитете Российской Федерации по печати. Свидетельство о регистрации № 014669 от 29.05.1999 г.

Сдано в набор 13.04.2016. Подписано в печать 11.05.2016. Формат 60 × 88 1/8. Печать цифровая. Усл. печ. л. 5,82. Уч.-изд. л. 7,03. Тираж 110 экз.

«Свободная цена»

Оригинал-макет и электронная версия изготовлены в ООО "Сид".
Отпечатано в ООО "Сид"