Т. В. Сафронова<sup>1, 2</sup> (⊠), В. И. Путляев<sup>1, 2</sup>, Я. Ю. Филиппов<sup>2</sup>, Д. С. Ларионов<sup>2</sup>, П. В. Евдокимов<sup>2</sup>, А. Е. Аверина<sup>1</sup>, Е. С. Климашина<sup>1, 2</sup>, В. К. Иванов<sup>2, 3</sup>

- <sup>1</sup> Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия
- <sup>2</sup> Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, факультет наук о материалах, Москва, Россия
- <sup>3</sup> ФГБУН «Институт общей и неорганической химии имени Н. С. Курнакова РАН», Москва, Россия

УДК 666.3-127:637.635.66

# ПОРИСТАЯ КЕРАМИКА НА ОСНОВЕ ПИРОФОСФАТА КАЛЬЦИЯ

Пористая керамика, фазовый состав которой представлен в основном β-пирофосфатом кальция β-Ca<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, получена из порошковых смесей, содержащих синтетический γ-пирофосфат кальция γ-Ca<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> и измельченный 1-водный дигидрофосфат натрия в количестве от 2,5 до 40 мас. %. Спекание керамики протекает по механизму жидкофазного спекания благодаря формированию расплава в системе Na<sub>2</sub>O-CaO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Микроструктура керамики после обжига в интервале 800–1000 °C позволяет рассматривать полифосфат натрия не только в качестве компонента, способствующего протеканию спекания по жидкофазному механизму, но и в качестве неорганического порообразователя.

**Ключевые слова:** пористая керамика, пирофосфат кальция, дигидрофосфат натрия, полифосфат натрия, неорганический порообразователь.

#### введение

Регенеративные методы лечения костных дефектов предполагают использование пористых резорбируемых биосовместимых и биоактивных неорганических материалов. Фазовый состав таких материалов должен быть представлен биосовместимыми неорганическими компонентами с преобладанием биодеградируемой (резорбируемой) фазы [1]. Фосфаты кальция с соотношением Ca/P < 1,5 являются резорбируемыми, т. е. способны растворяться, будучи имплантированными в организм человека. Резорбируемые керамические материалы на основе фосфатов кальция в соответствии с известными фазовыми диаграммами могут содержать фазы трикальцийфосфата Са<sub>3</sub>(РО<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, пирофосфата кальция Са<sub>2</sub>Р<sub>2</sub>О<sub>7</sub> (ПФК) и полифосфата кальция Са(РО<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.

Пористые неорганические материалы применяют для изготовления костных имплантатов, а именно для лечения непротяженных костных дефектов, не испытывающих механических нагрузок. Для эффективного прорастания кости в имплантат последний должен иметь связанную систему пор размерами не



менее 100 мкм. Прочность материала должна быть достаточной для проведения врачом необходимых манипуляций как на стадии подготовки имплантата, так и во время операции. Такой пористый материал, присутствуя в месте костного дефекта, создает условия сначала для формирования композита искусственный неорганический материал — органический компонент, а затем композита регенерированный карбонат гидроксиапатит — органический компонент.

Для получения пористых материалов используют различные методы [2, 3]. Пористые керамические материалы на основе фосфатов кальция для медицины получают методом дублирования полимерной [4, 5] или неорганической [6] матрицы. В качестве пористой полимерной матрицы применяют преимущественно сетчато-ячеистый пенополиуретан. Пористые материалы на основе фосфатов кальция получают также с применением в качестве выгорающих или удаляемых при нагревании сфер из органического материала [4]: полистеринового латекса, полиметилметакрилата, парафина, полиэтилена и др. К удаляемым порообразующим добавкам следует отнести также камфен [7] или воду [8]. Для получения пористых материалов на основе фосфатов кальция используют также формование из вспененного шликера [9].

Особую группу среди методов получения пористых неорганических материалов занима-

дрофосфили питрия				
Номер смеси	Обозначение смеси	Количество порошка ү-ПФК, мас. %	Количество NaPO <sub>3</sub> , введенного через NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> · H <sub>2</sub> O, мас. %	
0	ПФК	100	0	
1	ПФК-Na 2,5	97,5	2,5	
2	ΠΦΚ-Να5	95	5	
3	ΠΦK-Na7,5	92,5	7,5	
4	ПФК-Na10	90	10	
5	ПФK-Na20	80	20	
6	ПФК-Na30	70	30	
7	ΠΦK-Na40	60	40	

Таблица 1. Состав порошковых смесей на основе синтетического у-ПФК и молотого дигидрофосфата натрия

ют методы с использованием неорганических порообразователей. К ним относят карбонаты, которые обычно добавляют в количестве 1–5 %. Карбонаты способны проявлять свойства неорганических порообразователей в системах, в состав которых входят компоненты, формирующие расплав при нагревании [10]. В качестве неорганического порообразователя при получении материалов для костных имплантатов использовали карбонат кальция, карбонат натрия, гидрокарбонат натрия, дигидрофосфат аммония, карбонат калия (из ацетата калия) [11, 12].

Известно [13], что полифосфаты щелочных металлов характеризуются относительно низкой температурой плавления и высоким давлением паров при нагревании. Это позволило предположить, что полифосфат натрия может быть использован в качестве компонента комплексного технологического действия. С одной стороны, присутствие полифосфата натрия может способствовать снижению температуры обжига материала на основе фосфатов кальция и протеканию спекания по жидкофазному механизму, с другой — полифосфат натрия может быть рассмотрен как неорганический порообразователь при получении материалов на основе фосфатов кальция для костных имплантатов. Допустимость использования фосфата натрия для материалов медицинского назначения подтверждается многочисленными публикациями [14-16] об использовании кристаллических, аморфных, композиционных материалов в системе Na<sub>2</sub>O-CaO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, содержащих фазы смешанных фосфатов натрия, кальция или стеклофазы.

Цель настоящей работы — исследование процессов, протекающих при получении керамики, фазовый состав которой представлен преимущественно пирофосфатом кальция, на основе порошковых смесей, содержащих синтетический порошок пирофосфата кальция и измельченного дигидрофосфата натрия.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Состав порошковых смесей для получения керамики представлен в табл. 1. Содержание дигидрофосфата натрия в пересчете на полифосфат натрия варьировали в интервале 2,5–40 мас. %. Порошок ПФК изготавливали термической конверсией порошка брушита, полученного методом химического осаждения из 1 М водных растворов нитрата кальция  $Ca(NO_3)_2$  и гидрофосфата аммония  $(NH_4)_2HPO_4$ . Для синтеза брушита использовали реакцию  $Ca(NO_3)_2 + (NH_4)_2HPO_4 + 2H_2O = CaHPO_4 \cdot 2H_2O + 2NH_4NO_3$ .

При взаимодействии нитрата кальция и гидрофосфата аммония без дополнительного регулирования уровня рН в системе устанавливается уровень рН, равный 4-5. Суспензию брушита CaHPO<sub>4</sub> · 2H<sub>2</sub>O в маточном растворе, представляющем собой раствор нитрата аммония в воде, фильтровали на бумажном фильтре в водоструйном вакуумном насосе. После сушки продукт синтеза, представляющий собой смесь брушита и нитрата аммония, дезагрегировали в ацетоне при соотношении жидкость : порошок : мелющие тела = 1 : 1 : 5. Термическую конверсию проводили при 600 °С в течение 15 мин, используя быстрое внесение в разогретую печь. Полученный порошок пирофосфата кальция дезагрегировали в ацетоне при соотношении жидкость : порошок : мелющие тела = = 1 : 1 : 5.

Приобретенный у фирмы «Labteh» (www. labteh.com) 2-водный дигидрофосфат натрия измельчали в течение 1 ч в ацетоне при соотношении жидкость : порошок : мелющие тела = 1 : 1 : 5. По данным рентгенофазового анализа (РФА) при измельчении происходила частичная дегидратация соли до 1-водного дигидрофосфата натрия. Порошковую смесь для получения керамики готовили 5-кратным пересыпанием через сито с размером ячеек 200 мкм компонентов порошка пирофосфата кальция и порошка 1-водного гидрофосфата натрия. Образцы в виде дисков диаметром 8 мм и массой 0,2 г прессовали без введения дополнительного временного технологического связующего.

Насыпная плотность порошковых смесей составляла 0,5–0,6 г/см<sup>3</sup>, плотность прессовок 1,2–2,1 г/см<sup>3</sup>. Сформованные образцы обжигали при различных температурах в интервале 400-1100 °С в муфельной печи при скорости нагрева 5 °С/мин и выдержке 2 ч. До и после обжига измеряли массу и геометрические размеры образцов. Относительную плотность образцов керамики после обжига рассчитывали относительно рентгенографической плотности пирофосфата кальция. Фазовый состав материала после синтеза и после обжига при заданной температуре оценивали по результатам РФА. Термический анализ порошковых смесей и исходных компонентов проводили с использованием термоанализатора «STA 409 PCLuxx» (фирма «Netzsch», Германия). Скорость нагрева 10 °С/мин, интервал температур 20–1000 °С.

Рентгенографические исследования проводили на дифрактометре «Rigaku D/Max-2500» с вращающимся анодом, Япония. Съемку проводили в режиме на отражение (геометрия Брэгга-Брентано) с использованием Си  $K_{\rm cp}$ -излучения ( $\lambda = 1,54183$  Å) в интервале  $2\theta = 2 \div 60$  град, шаг 0,02 град, скорость регистрации спектров 5 град/мин. В качестве внутреннего стандарта использовали порошок кремния. Фазовый анализ проводили с помошью программы WinXPOW при использовании базы данных ICDD PDF-2. Микроструктуру образцов исследовали на растровом электронном микроскопе с автоэмиссионным источником LEO SUPRA 50VP (фирма «Carl Zeiss», Германия) при ускоряющем напряжении электронной пушки 1-5 кВ. Изображения получали во вторичных электронах с использованием детекторов типов SE2 и InLens.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В материалах на основе ПФК и дигидрофосфата натрия при его содержании, соответствующем содержанию полифосфата натрия менее 40 мас. % в исходной системе, после обжига выше 700 °С по данным РФА полифосфат не обнаружен (табл. 2, рис. 1). Однако данные РФА образцов на основе порошковой смеси ПФК-Na40 после обжига при 20 < 15 град указывают на присутствие участка, в большей степени отражающего аморфную структуру вещества.

Микроструктура керамики на основе порошковой смеси ПФК-Na40 после обжига при 800 °С свидетельствует о присутствии застывшего расплава, равномерно покрывающего зерна ПФК (рис. 2, *a*). После обжига при 900 °С структура керамики становится пористой вследствие удаления газообразного продукта из материала при его формировании. Полученные данные позволяют рассматривать дигидрофосфат натрия, преобразующийся в полифосфат натрия, преобразующийся в полифосфат натрия при нагревании, в качестве порообразующего агента неорганической природы (рис. 2, *б*).

Микроструктура керамики на основе порошковой смеси ПФК-Na2,5 после обжига при 800 °C свидетельствует о протекании при 800 °С стадии припекания. В полной мере можно говорить о наследовании структурой образца на этой стадии структуры порошка предшественника основной фазы ПФК (рис. 3, а). В образце преобладают частицы округлой формы размерами 100-200 нм, а также призматические кристаллы размерами 300-400 нм. Небольшое количество полифосфата натрия (2,5%), введенного через дигидрофосфат натрия, при 900 °C (рис. 3, б) проявляет себя, скорее, как спекающая добавка, способствующая уплотнению. Межзеренная пористость в данном случае может свидетельствовать о том, что

	Фазы, обнаруженные после обжига		
Температура, °С	состава 0 (ПФК)	составов 1–7 (ПФК-Na), содержащих 2,5–40 % NaPO <sub>3</sub>	
400	$\gamma$ -Ca <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	γ-Ca <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> , (NaPO <sub>3</sub> ) <sub>n</sub>	
500			
600	$\gamma\text{-}Ca_2P_2O_7,\ \beta\text{-}Ca_2P_2O_7$		
700		$\beta$ -Ca <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	
800	$\beta$ -Ca <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>		
900			
1000			
1100			

Таблица 2. Фазовый состав образцов керамики на основе порошковой смеси, полученной из у-ПФК и дигидрофосфата натрия пересыпанием, после обжига при различных температурах

### НАУЧНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ И РАЗРАБОТКИ



Рис. 1. Данные РФА образцов керамики на основе порошковой смеси ПФК-Na40, состоящей из ПФК и 40% полифосфата натрия, введенного в виде дигидрофосфата натрия: *a* — 800; *б* — 900; *в* — 1000 °С; *г* — данные для карточки 9-346, соответствующей пирофосфату кальция β-Ca<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>

режим тестового обжига с линейным нагревом (5 °С/мин) и выдержкой 2 ч при конечной температуре не является оптимальным. Микроструктуру можно рассматривать как однородную. Размер зерен 2–3 мкм.

При 1000 °С структура керамики катастрофически деградирует (рис. 3, в); видны перекристаллизация зерен через жидкую фазу при высокой температуре, утрата однородности микроструктуры. Крупные хорошо ограненные призматические кристаллы размером до 3 мкм



Рис. 2. Микроструктура керамики ПФК-Na40 после обжига при 900 °С. Фазовый состав керамики по данным РФА представлен β-ПФК



Рис. 3. Микроструктура керамики ПФК-Na2,5 после обжига при 800 (*a*), 900 (б) и 1000 °С (в). Фазовый состав керамики по данным РФА представлен β-ПФК

соседствуют с очень мелкими частицами. У образцов потеря массы при обжиге коррелирует с содержанием дигидрофосфата натрия и возрастает с увеличением его содержания. Потеря массы образцов, содержащих 40 % дигидрофосфата натрия, в интервале 800–1000 °С не превышает 25 %. Максимальная относительная плотность образцов, содержащих дигидрофосфат натрия, наблюдается после обжига в интервале 700–800 °С и составляет 75–85 %, минимальная — после обжига при 1000 °С и составляет 26–55 %. Наименьшая плотность характерна для образцов, содержащих 40 % дигидрофосфата натрия. Предел прочности при изгибе материалов на основе порошковых смесей ПФК — дигидрофосфат натрия (табл. 1) составляет 5–25 МПа. Температуры, при которых достигается максимум плотности и прочности, хорошо согласуются с температурой плавления полифосфата натрия ( $T_{пл NaPO_3} = 627 \,^{\circ}$ С). Таким образом, полифосфаты натрия в виде расплава могут проникать в пространство между зернами, способствуя перегруппировке частиц пирофосфата натрия, спеканию и получению биосовместимых плотных материалов.

Керамика на основе синтетического ПФК. не содержащая добавок, после обжига при 1100 °С имеет усадку порядка 16-20%, относительную плотность 80 % и предел прочности при изгибе 30-35 МПа. Следует отметить, что дальнейшее повышение температуры обжига ПФК не увеличивает плотность из-за фазового перехода  $\beta$ -Ca<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>  $\rightarrow \alpha$ -Ca<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, который наблюдается при 1140-1180 °С. Поэтому применение дигидрофосфата натрия, преобразующегося в полифосфат натрия при нагревании, представляется технологически целесообразным с точки зрения снижения температуры обжига при получении материалов на основе пирофосфата кальция как плотных при использовании малых количеств добавки (до 2,5%), так и пористых при использовании значительных количеств.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Представленные экспериментальные данные свидетельствуют о том, что при получении керамических материалов на основе пирофосфа-

#### Библиографический список

1. **Путляев, В. И.** Новое поколение кальций-фосфатных биоматериалов: роль фазового и химического состава / В. И. Путляев, Т. В. Сафронова // Стекло и керамика. — 2005. — № 3. — С. 30–33.

2. **Studart, A. R.** Processing routes to macroporous ceramics: a rewiew / A. R. Studart, U. T. Gonzenbach, E. Tevroort, L. J. Gauskler // J. Amer. Ceram. Soc. — 2006. — Vol. 89, № 6. — P. 1771–1789.

3. **Беляков, А. В.** Пористые материалы на основе фосфатов кальция / А. В. Беляков, Е. С. Лукин, Т. В. Сафронова [и др.] // Стекло и керамика. — 2008. — № 10. — С. 17–19.

4. **Ramay, H. R.** Preparation of porous hydroxyapatite scaffolds by combination of the gel-casting and polymer sponge methods / H. R. Ramay, M. Q. Zhang // Biomaterials. -2003. - Vol. 24, No 19. - P. 3293–3302.

та кальция введенный в порошковую систему в виде дигидрофосфата натрия полифосфат натрия может быть использован и как спекаюшая добавка, и как пороген неорганической природы. Для создания резорбируемых неорганических пористых основ конструкций тканевой инженерии на основе пирофосфата кальция, предназначенных для устранения дефектов костной ткани, можно использовать добавку как очень малого количества полифосфата натрия (2,5-5%), так и значительного количества полифосфата натрия (30-40%). При введении 30-40 % полифосфата натрия он будет выступать в роли порогена, при введении 2,5-5,0% полифосфата натрия он будет выполнять роль добавки, способствующей протеканию спекания по жидкофазному механизму. Получение пористых материалов на основе порошковых смесей пирофосфата кальция и дигидрофосфата натрия при содержании малых количеств полифосфата натрия возможно с использованием одного из известных способов создания пористой структуры, таких как метод реплики, метод выгорающих или удаляемых добавок.

\* \* \*

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты 13-08-01056, 12-08-33125 мол\_а\_вед, 14-08-31699, 12-03-01025, 12-08-00681), а также при поддержке программы фундаментальных исследований ОХНМ РАН «Создание новых металлических, керамических, стекло-, полимерных и композиционных материалов». Работа выполнена с использованием оборудования, приобретенного за счет средств «Программы развития Московского университета».

5. *Сафина, Н. М.* Керамика на основе фосфатов кальция с пониженной температурой спекания, содержащая резорбируемую фазу / *Н. М. Сафина, Т. В. Сафронова, Е. С. Лукин* // Стекло и керамика. — 2007. — № 7. — С. 19–24.

6. *Pat.* 4861733 US. Calcium phosphate bone substitute materials / White E. W. 29.08.1989.

7. **Yoon, B.-H.** Generation of large pore channels for bone tissue engineering using camphene-based freeze casting / B.-H. Yoon, Y.-H. Koh, C.-S. Park, H.-E. Kim // J. Amer. Ceram. Soc. -2007. - Vol. 90, N $_{\rm e}$  6. - P. 1744–1752.

8. **Deville**, *S*. Freezing as a path to build complex composites / *S*. *Deville*, *E*. *Saiz*, *R*. *K*. *Nalla*, *A*. *P*. *Tomsia* // Science. - 2006. - Vol. 311. - P. 515–518.

9. Gonzenbach, U. T. Ultrastable particle-stabilized foams / U. T. Gonzenbach, A. R. Studart, E. Tevroort, L.

*J. Gauskler* // Angew. Chem. Ed. — 2006. — Vol. 45. — P. 1–5.

10. **Демидович, Б. К.** Пеностекло / Б. К. Демидович. — Минск : Наука и техника, 1975. — 240 с.

11. **Пат. 2053737 РФ.** Биоактивный микропористый материал для костной хирургии и способ его изготовления / Белецкий Б. И., Власова Е. Б. 10.02.1996.

12. Пат. 2392007 РФ. Способ получения пористого материала на основе фосфата кальция / Сафронова Т. В., Корнейчук С. А., Путляев В. И., Третьяков Ю. Д. 20.06.2010.

13. *Казенас, Е. К.* Термодинамика испарения двойных оксидов / *Е. К. Казенас.* — М. : Наука, 2004. — 551 с.

14. *Bitara, M.* Soluble phosphate glasses: in vitro studies using human cells of hard and soft tissue origin /

*M. Bitara, V. Salihb, V. Muderaa* [et al.] // Biomaterials. — 2004. — Vol. 25, № 12. — P. 2283–2292.

15. **Ramselaar, M. M. A.** Biodegradation of four calcium phosphate ceramics; in vivo rates and tissue interactions / *M. M. A. Ramselaar, F. C. M. Driessens, W. Kalk* [et al.] // Journal of Materials Science: Materials in Medicine. — 1991. — Vol. 2, № 2. — P. 63–70.

16. **Евдокимов, П. В.** Двойные фосфаты Ca<sub>(3-x)</sub>  $M_{2x}(\text{PO}_4)_2$  (M = Na, K) как основа макропористой биокерамики со специальной архитектурой : автореф. к. х. н. специальность 02.00.21 — химия твердого тела. 2015 г. ■

Получено 08.09.14 © Т.В. Сафронова, В.И. Путляев, Я.Ю. Филиппов, Д.С. Ларионов, П.В. Евдокимов, А.Е. Аверина, Е.С. Климашина, В.К. Иванов, 2015 г.

## Д. т. н. С. Н. Григорьев<sup>1</sup>, д. т. н. В. В. Кузин<sup>1</sup> (⊠), к. т. н. С. Ю. Фёдоров<sup>1</sup>, к. т. н. К. В. Вепринцев<sup>2</sup>, Н. Р. Портной<sup>1</sup>, к. т. н. И. И. Сазанов<sup>1</sup>

- <sup>1</sup> ФГБОУ ВПО «Московский государственный технологический университет «Станкин», Москва, Россия
- <sup>2</sup> ООО «Завод технической керамики», Москва, Россия

УДК 621.924.93:666.3

# МОДЕЛЬ ФОРМИРОВАНИЯ ПРОФИЛЯ РЕЗА ПРИ ГИДРОАБРАЗИВНОЙ ОБРАБОТКЕ ВЫСОКОПЛОТНОЙ КЕРАМИКИ

Изучены технологические особенности гидроабразивного резания высокоплотной керамики. Приведена разработанная модель керамической заготовки при гидроабразивной обработке, позволившая описать профиль реза, оценить влияние технологических режимов гидроабразивной обработки на его геометрические характеристики и отметить достаточно высокую точность резания.

**Ключевые слова:** высокоплотная керамика, гидроабразивная обработка, геометрические характеристики профиля реза.

## ВВЕДЕНИЕ

В ысокая эффективность гидроабразивного резания труднообрабатываемых материалов доказана результатами его промышленного применения [1, 2]. Интенсивное удаление припуска с заготовки в условиях практического отсутствия силовых и термических нагрузок на обрабатываемые поверхности происходит в результате многочисленных актов микрорезания, осуществляемых абразивными частицами, которые подаются в зону резания жидкостью,



имеющей сверхвысокую скорость [3]. Использование гидроабразивной струи, обладающей специфическими инструментальными свойствами, обеспечивает высокие характеристики точности и качества поверхности. Это позволяет изготавливать заготовки с минимальными припусками на финишные операции и определяет перспективность гидроабразивной технологии для резания заготовок из высокоплотной керамики. Однако стохастичность разрушающего действия гидроабразивной струи усложняет профиль реза на керамических заготовках, затрудняет прогнозирование его геометрических характеристик и, соответственно, не позволяет эффективно назначать припуск для последующей обработки [4]. Поэтому выявление взаимосвязи технологических режимов