

### **Краткая информация о работе:**

Работа “Синтез и изучение свойств порошков пирофосфата кальция” была проведена на кафедре неорганической химии в лаборатории неорганического материаловедения (группа биоматериалов). Целью данной работы являлось получение порошков пирофосфата кальция, активных к спеканию, а также изучение термической эволюции полученных образцов. Для достижения поставленных целей были поставлены следующие задачи:

- получить порошки пирофосфата кальция осаждением при сливании растворов хлорида кальция и пирофосфатов калия, натрия и аммония
- Исследовать порошки
- Изучить влияние сопутствующих продуктов (KCl, NaCl, NH<sub>4</sub>Cl) на термическую эволюцию порошкового материала.

Объектами исследования являлись порошки пирофосфата кальция, полученные при сливании растворов CaCl<sub>2</sub> и K<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, Na<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, (NH<sub>4</sub>)<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> и компактные порошковые заготовки в виде балочек из этих порошков.

Основными результатами проделанной работы является

- разработка нового способа получения порошков, активных к спеканию, которые могут быть использованы для получения биосовместимой биорезорбируемой керамики.
- Установление факта протекания реакций в системе пирофосфат / KCl ( NaCl) с образованием двойных пирофосфатов и ортофосфатов.

**Сведения об авторе:**

*Ф. И. О.*

Артёмов Михаил Валерьевич

*Дата рождения*

28.06.1991

*Место рождения*

Россия, Респ. Башкортостан, г. Уфа

*Пол*

мужской

*Место учёбы*

Московского государственного университета имени М.В.Ломоносова , химический факультет.

*Должность*

Студент

*Лаборатория*

Неорганического материаловедения, группа материалов

*Научный руководитель*

кандидат технических наук, старший научный сотрудник Сафронова Т.В.

*Почтовый индекс*

119192

*Почтовый адрес*

г.Москва, Ломоносовский пр., д.31, корп.2, кв.207

*Телефон рабочий*

(495)9395245

*Телефон домашний*

89154831026

*Электронный адрес*

artemov-chem@mail.ru

# Синтез и изучение свойств порошков пирофосфата кальция

## ***Введение***

Одна из важнейших задач, поставленная перед современной наукой нуждами общества в области медицины, является получение биоматериалов – заменителей костной ткани. Спрос на костные имплантаты, которые могли бы заменить повреждённую костную ткань, неуклонно растёт. Поэтому ученые находятся в непрерывном поиске материалов, пригодных для этой цели. Конечно, для того, чтобы биоматериалы могли применяться в этой области, они должны быть биосовместимыми, то есть не вызывать отторжения у организма, не производить отравляющее действие. Этим и объясняется повышенный интерес со стороны исследователей к фосфатам кальция, ведь одним из основных компонентов кости является фосфат кальция с соотношением  $Ca/P = 1.67$ . Фосфаты кальция применяются в этой области относительно давно, поэтому за время исследований был изучен целый ряд соединений, содержащих Ca и P.

Однако, поиск наиболее совершенного материала на основе фосфата кальция продолжается. Причем в применении новых материалов важен регенеративный подход: имплантат, попав в организм, должен постепенно резорбироваться организмом, становясь, тем самым, источником фосфата кальция, необходимого организму для регенерации кости. До сих пор получение новых композиционных материалов на основе фосфатов кальция – важная цель в изучении и развитии биоматериалов. Исходя из этого, объектом наших исследований была выбрана относительно мало изученная область конденсированных фосфатов кальция. Такие фазы содержат тетраэдры  $PO_4$ , соединенные общими атомами кислорода. Также, следует отметить, что конденсированные фосфаты представлены во многих живых организмах и играют ряд ключевых ролей. Например, энергетический перенос через АТФ у млекопитающих или в репродукции ДНК [1]. Таким образом, использование конденсированных фосфатов не будет приводить к проблемам с биосовместимостью. Простейшим из них является пирофосфат ион  $P_2O_7^{4-}$ . Поэтому данная работа посвящена синтезу и изучению порошков пирофосфата кальция, активных к спеканию.

## ***2. Обзор литературы***

### **Классификация биоматериалов**

#### *Классификация биоматериалов по их воздействию на ткани организма*

Биоматериалы не должны вызывать отторжения у организма и оказывать на него отравляющее действие. В соответствии с классификацией биоматериалов по их воздействию

на ткани, они могут быть разделены на биотолерантные, биоинертные и биоактивные. К биотолерантным можно отнести различные металлы, полимеры. К биоинертным (то есть не оказывающим на организм вредного воздействия, но одновременно биологически не активным) относят керамику на основе  $Al_2O_3$ ,  $ZrO_2$ . К биоактивным материалам относят различные фосфаты кальция [2].

В зависимости от типа поврежденной костной ткани, применяются различные биоматериалы. К примеру, для замены тех участков костной ткани, на которые выпадает повышенная нагрузка, приходится использовать материалы, характеризующиеся особенной прочностью (металлы, керамика на основе  $Al_2O_3$  или  $ZrO_2$ ), которые, как было отмечено выше, не проявляют биологической активности, следовательно имплантат не может срастаться с костью, в результате место контакта заполняется волокнистой соединительной тканью, которая охватывает инородное тело. В результате, образующиеся контакты будут непрочными. К тому же из-за повышенной жесткости такой керамики, нагрузка, приложенная к месту травмы, будет перераспределяться неравномерно, и большая часть ляжет на жесткий керамический элемент. Но при отсутствии обычной нагрузки клетки костной ткани запускают процесс растворения кости, которая приводит к развитию остеопороза – болезни, заключающейся в уменьшении массы костей за счет развития их пористости. Остеопороз в сочетании с изначально непрочным контактом керамика–кость означает, что в приконтактной области кости вероятность перелома особенно велика [3]. В этом заключается основной и достаточно существенный недостаток биоинертных материалов.

Высокую биоактивность проявляют фосфаты кальция и фосфатные стекла. Однако, они имеют низкие механические характеристики (особенно во влажной среде) и могут быть использованы только в качестве слабо нагружаемых имплантатов, а также в виде порошков и покрытий.

#### *Классификация биоматериалов по влиянию на них тканей организма*

Биосовместимые материалы, по влиянию на них тканей организма, могут быть разделены на биорезистивные, биорезорбируемые и биодеградируемые. К биорезистивным относятся материалы, химически и структурно устойчивые к действию на них тканей и среды организма. К таким материалам относится гидроксипатит (ГАП), ввиду крайне низкой его растворимости в нейтральных и слабощелочных растворах ( $PP = 10^{-117,2}$ ). Биодеградируемость определяется постепенной деградацией структуры, свойств материала, а также его растворение под воздействием среды организма. К биодеградируемым относятся металлические сплавы и полимеры. Биорезорбируемые материалы, деградируя, становятся

источником для формирования компонентов новой костной ткани на основе фосфата кальция в организме. Это, к примеру, керамика на основе различных фосфатов кальция [3].

#### *Классификация биоматериалов по фазовому составу*

Для неорганических биоматериалов также существует классификация по фазовому составу. Такие характеристики, как прочность, плотность и другие важные свойства материала могут быть изменены посредством изменения фазового состава, взаимного расположения и размера элементов (фаз). Неорганические материалы для костных имплантатов по фазовому составу могут быть разделены на аморфные стекломатериалами (системы  $\text{CaO-P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{CaO-P}_2\text{O}_5\text{-X}_2\text{O}$ ,  $\text{CaO-P}_2\text{O}_5\text{-X}_2\text{O-SiO}_2$ ,  $\text{CaO+SiO}_2\text{+X}_2\text{O}$ , где X=Na или K [3]), стеклокристаллические (материалами с аморфной (стекло-) матрицей) и поликристаллические (трикальцийфосфат, гидроксиапатит, пирофосфат).

### **Классификация материалов на основе фосфатов кальция**

#### *Соотношение Ca/P*

Одним из важных факторов, характеризующих различные материалы на основе фосфатов кальция, является отношение Ca / P. В общем случае, чем больше это отношение, тем менее растворим фосфат.

Таблица 2.1 Фосфаты кальция и условия их существования в растворах.

Химическая формула	Название	Отношение Ca/P	Интервал pH	PP (37 <sup>0</sup> C)
$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$	Монокальциевый фосфат (дигидрофосфат кальция)	0,5	<1	Раств
$\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Дикальциевый фосфат дигидрат	1	<1	$10^{-6,63}$
$\text{CaHPO}_4$	Дикальциевый фосфат (гидрофосфат кальция)	1	2–4	$10^{-7,02}$
$\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$	пирофосфат	1		$10^{-28}$
$\text{Ca}_8(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Октакальциевый фосфат	1,33	6–7	$10^{-95,9}$
$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	Гидроксиапатит	1,5–1,67	>5	$10^{-117,2}$

Рассмотрим некоторые фосфаты кальция по отдельности.

### **Биорезистивные материалы на основе фосфатов кальция**

#### *Материалы на основе ГАП*

ГАП среди фосфатов кальция обладает наименьшей растворимостью, а материалы на его основе - наибольшей биорезистивностью. Биорезистивность объясняется его крайне низким ПР (см. таблицу). Поэтому, одним из главных недостатков ГАП является крайне малая скорость резорбции (15мкм/год). Высокой биосовместимостью данный фосфат обладает благодаря кристаллохимическому подобию костному минералу. Наряду с низкой скоростью резорбции, ГАП, как материал для костного заменителя обладает еще одним недостатком. Несмотря на то, при температуре человеческого тела, при контакте с водной из всех фосфатов кальция наиболее стабилен именно ГАП, керамика на его основе характеризуется рядом недостатков: довольно низкая стойкость к распространению трещин, большой разброс экспериментальной прочности для различных образцов. Водная среда лишь усиливает отмеченные недостатки [4].

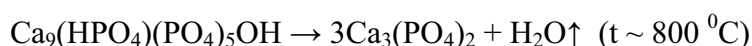
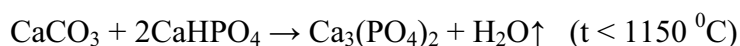
Повышение биоактивности керамики на основе ГАП может быть достигнуто при замещении ионов кальция на ионы большего радиуса и/или меньшего заряда, а также при замещении фосфат-иона на карбонат- или силикат-ионы.

### **Биорезорбируемые фосфаты**

К биорезорбируемым фосфатам относят трикальцийфосфат (ТКФ), брушит (ДКФД), пирофосфат (ПФК).

#### *ТКФ*

Трикальциевый фосфат  $\beta$ - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  ( $\beta$ -ТКФ, «истинный» ортофосфат кальция) является высокотемпературной фазой, т.е. может быть получен только в ходе твердофазного синтеза [2].



При температуре выше  $\sim 1150 \text{ }^\circ\text{C}$   $\beta$ -ТКФ переходит в высокотемпературную  $\alpha$ - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  модификацию, растворимость в воде которой существенно выше. В смеси с гидроксилпатитом  $\beta$ -ТКФ часто используется как компонент биокерамики — ее резорбируемая фаза. Соединение  $\beta$ -ТКФ находит применение в качестве пищевой добавки для животных, полирующего агента зубных порошков, компонента биоцементов.

Известны 4 типа ТКФ:  $\beta$ -ТКФ  $\xrightarrow{1100 \text{ }^\circ\text{C}}$   $\alpha$ -ТКФ  $\xrightarrow{1430-1470 \text{ }^\circ\text{C}}$   $\alpha'$ -ТКФ [4], а также фаза высокого давления  $\gamma$ -ТКФ.

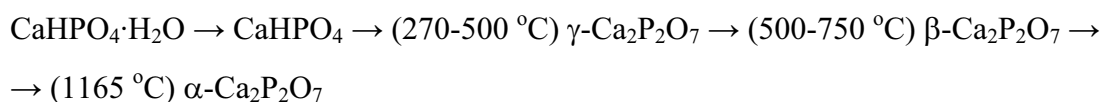
#### *ДКФД*

Минерал брушит – дикальциевый фосфат дигидрат  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (ДКФД) – может быть легко получен при смешивании растворов, содержащих ионы  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{HPO}_4^{2-}$  при комнатной температуре и  $\text{pH} = 3-5$ . ДКФД биосовместим с костной тканью и способствует

процессам ее роста.  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  был обнаружен в области костной мозоли, в почечных камнях, зубном налете, холестериновых тромбах.

При физиологическом значении  $\text{pH} = 5-8$  в водной среде ДКФД является метастабильной фазой по отношению к другим ортофосфатам кальция:  $\text{CaHPO}_4$  (ДКФ, при  $\text{pH} < 6$ ),  $\text{Ca}_8(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (при  $\text{pH} \sim 6-7$ ),  $\text{Ca}_9(\text{HPO}_4)(\text{PO}_4)_5\text{OH}$  (при  $\text{pH} > 7$ ).

При нагревании на воздухе ДКФД претерпевает следующие превращения:



ДКФД (ДКФ) очень быстро резорбируется (растворяется) в организме, растущая костная ткань не успевает заполнять образующиеся полости.

### *ПФК*

Пирофосфат кальция  $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$  (ПФК) — соединение со структурой дихромата. Кристаллическая структура  $\beta\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$  и  $\alpha\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$  показана на рис. 1.1. Параметры решетки представлены в таблице. 1.2. Имеется 3 модификации ПФК. (См. выше в превращениях брушита.).  $\beta\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$  — тетрагональная,  $\alpha\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$  — моноклинная модификация. Каждая из двух групп ПФК — это существенным образом заслоненная конфигурация с углами  $\text{P-O-P}$   $131^\circ$ ,  $138^\circ$  для  $\beta\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$  и  $130^\circ$  для  $\alpha\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$  [5].

В интервале температур  $700-800 \text{ }^\circ\text{C}$  ПФК переходит в модификацию ( $\beta\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ), которая устойчива, по крайней мере, до  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ .  $\alpha$ -Модификация метастабильна и, при охлаждении до  $950^\circ\text{C}$  переходит в  $\beta$ -форму[6]. Плотность моноклинного ПФК составляет  $2.936 \text{ г/см}^3$ . Плотность тетрагонального ПФК составляет  $3.128 \text{ г/см}^3$ . Перестройка структуры при нагревании сопровождается уменьшением объема  $5,9\%$ . По некоторым данным эта высокотемпературная фаза ПФК может сохраняться при охлаждении в структуре материалов, содержащих в качестве 2-й фазы ГАП.

### **Композиты на основе фосфатов кальция**

Свойства биоматериалов на основе фосфатов кальция (уровень биорезистивности/биорезорбируемости) зависят от фазового состава. Достичь нужных характеристик керамики можно путем создания композиционного биоматериала с определенным соотношением биорезистивной и биорезорбируемой фаз. Наиболее изученным материалом такого сорта является композит, содержащий  $60\%$  ГАП и  $40\%$  ТКФ.

### **Синтез фосфатов**

Все многообразие способов получения порошков фосфатов кальция можно разделить на две большие группы: мокрые способы синтеза, предполагающие взаимодействие

исходных веществ в виде растворов или суспензий, и способы синтеза порошка с протеканием реакции в твердой фазе. Твердофазный синтез проводится при высоких температурах, это закономерно приводит к увеличению размера частиц порошка, что, в свою очередь, ведет за собой снижение площади поверхности и снижению дефектности кристаллической решетки. Для получения керамики необходимо получение порошков с высокой активностью к спеканию, которая тем выше, чем больше дефектов имеет кристаллическая решетка. Кроме того, твердофазный синтез может не дать однородной структуры пирофосфата, так как образующийся продукт сохраняет пластинчатую морфологию прекурсоров (монетит, брушит). Мокрые способы синтеза лишены этого недостатка. К тому же, активность к спеканию тем выше, чем меньше размер спекаемых частиц. В жидкофазном синтезе образуются частицы меньшего размера. Значит, мокрые способы синтеза в большей степени подходят для подготовки порошков, пригодных для получения керамики с однородной поликристаллической микроструктурой [7].

### **Синтез ПФК**

Пирофосфат обычно образуется при нагревании монетита  $\text{CaHPO}_4$ , полученного из растворимых солей кальция и ортофосфатов аммония, калия, натрия. В ходе реакций помимо целевого фосфата кальция образуются сопутствующие продукты (СПР): хлориды, ацетаты или нитраты Na, K,  $\text{NH}_4$ . Они неизбежно захватываются частицами пирофосфата кальция, выпадающего в осадок [8]. Поэтому синтезированное вещество содержит большое количество СПР. Если задача очистки порошка от солей аммония легко решается (из-за разложения при нагревании вещества на летучие вещества), то очистка порошка от солей натрия и калия является задачей очень трудной и практически не выполнимой. Например, NaCl, KCl являются биосовместимыми материалами, к тому же они могут существенно влиять на процесс формирования микроструктуры керамики, так как температуры плавления NaCl, KCl лежат вблизи  $800\text{ }^\circ\text{C}$  и они могут выступать в роли спекающих добавок по жидкофазному механизму, при температурах, близких к температуре их плавления. Указанные соли вступают в реакцию с фосфатами кальция, при этом возможно образование двойных фосфатов кальция. Это все делает их подходящими сопутствующими продуктами для синтеза биосовместимой керамики на основе пирофосфата кальция.

### **Вывод из обзора литературы**

Применение пирофосфата кальция в качестве материала для костного имплантата является перспективным и довольно мало изученным. Получение пирофосфата кальция из брушита и монетита при нагревании достаточно хорошо исследовано и описано в различных статьях. Тогда как синтез пирофосфата кальция из растворов рассмотрен недостаточно.



Сопутствующие продукты реакции могут существенно влиять на спекание синтезированных порошков, а изоморфная форма осаждаемых частиц может способствовать протеканию равномерного спекания. Поэтому данная работа будет посвящена синтезу  $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$  из растворов и исследованию порошка ПФК с тремя различными СПР ( $\text{NaCl}$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ), а также исследованию их влияния на спекание порошков синтезированного ПФК.

### 3. Экспериментальная часть

#### Цели и задачи

Целью данной работы является получение порошков пирофосфата кальция, активных к спеканию, а также исследование термической эволюции полученных порошков.

*Задачи:*

- получить порошки пирофосфата кальция осаждением при сливании растворов хлорида кальция и пирофосфатов калия, натрия и аммония
- Исследовать порошки различными методами
- Изучить влияние сопутствующих продуктов ( $\text{KCl}$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) на термическую эволюцию порошкового материала.

#### Объекты исследования

- Порошки пирофосфата кальция, полученные при сливании растворов  $\text{CaCl}_2$  и  $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ ,  $(\text{NH}_4)_4\text{P}_2\text{O}_7$
- Компактные порошковые заготовки в виде балочек из этих порошков

Таблица 3.1 Обозначения для объектов исследования - порошков и компактных заготовок.

№	Обозначения	Растворимый пирофосфат	Сопутствующий продукт
1	$\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7(\text{KCl})$	$\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$	$\text{KCl}$
2	$\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7(\text{NH}_4\text{Cl})$	$(\text{NH}_4)_4\text{P}_2\text{O}_7$	$\text{NH}_4\text{Cl}$
3	$\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7(\text{NaCl})$	$\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$	$\text{NaCl}$

#### Методическая часть

*Характеристика исходных веществ и сопутствующих продуктов*

**Вода  $\text{H}_2\text{O}$**  - универсальный жидкий растворитель. Для проведения исследований природная вода была подвергнута очистке методом перегонки (дистиллированная вода).

**$\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$**  – бесцветный кристаллический порошок; температура плавления  $1230\text{ }^\circ\text{C}$ , плотность  $2,926 - 3,129\text{ г/см}^3$  в зависимости от модификации. Растворим в кислоте.

**CaCl<sub>2</sub>** - бесцветные кристаллы, плотность 2,51 г/см<sup>3</sup>,  $t_{пл}$  772 °С. Поглощает водяные пары, расплываясь в жидкость. Растворимость (г на 100 г H<sub>2</sub>O): 74 (20 °С) и 159 (100 °С).

**K<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>** - бесцв. кристаллы; гигроскопичны; хорошо растворимы в воде, образуют кристаллогидраты. Плотность 2.534 г/см<sup>3</sup>, температура плавления 1109 °С, растворимость в воде 187г/100 г растворителя. Используется как бактерицид при консервировании мясных продуктов.

**Na<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>·10H<sub>2</sub>O** - бесцветные кристаллы, гигроскопичны, плохо растворимы в воде, температура плавления 880 °С.

**(NH<sub>4</sub>)<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>** - бесцветные кристаллы, плохо растворимые в воде.

**KCl** – белое кристаллическое вещество. Температура плавления 776 °С, температура кипения 1407 °С. Относится к структурному типу NaCl. В природе встречается в виде минерала сильвина. Иногда применяется в качестве добавки (**E508**) к поваренной соли (так называемая «соль с пониженным содержанием натрия»).

**NaCl** - кристаллическое вещество. Температура плавления 800,8 °С, температура кипения 1465 °С. В природе встречается в виде минерала галита.

**NH<sub>4</sub>Cl** - кристаллическое вещество. Белый, летучий, термически малоустойчивый/ Температура плавления 400 °С.

**(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO** – бесцветная жидкость с характерным запахом; температура кипения 56,2°С, температура плавления -94,9°С, плотность 0,791 г/см<sup>3</sup>.

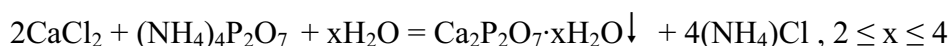
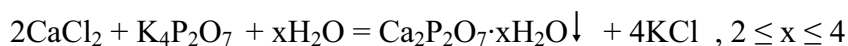
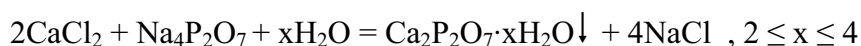
### *Ход работы*

Получение порошков и проведение обжига было проведено по следующей схеме:

1. Анализ исходных реагентов.
2. Синтез порошков ПФК растворным методом.
3. Подготовка порошков (фильтрация, сушка, дезагрегация, просеивание).
4. Исследование порошков
5. Формование образцов (прессование при 100 МПа)
6. Обжиг
7. Исследование обожженных компактных порошковых заготовок

### *Синтез и подготовка порошков*

Порошки ПФК были синтезированы по следующим реакциям:



Были приготовлены три раствора  $\text{CaCl}_2$ , ( $V = 315$  мл;  $c = 0.5$  моль/л), по одному раствору  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ ,  $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ ,  $(\text{NH}_4)_4\text{P}_2\text{O}_7$  ( $V = 157$  мл;  $c = 0.5$  моль/л). Раствор, содержащий пирофосфат ион, прикапывали к раствору, содержащему  $\text{CaCl}_2$ . Реакцию проводили при комнатной температуре в случае хорошо растворимого пирофосфата калия и при небольшом нагревании в случае хуже растворимых пирофосфатов натрия и аммония. Реакционную смесь перемешивали на магнитной мешалке, контролируя pH раствора.

Фильтрацию раствора проводили на воронке Бюхнера на бумажном фильтре. В среднем оно продолжалось около 10 минут. Отфильтрованные порошки сушили, после чего дезагрегировали. Дезагрегацию производили в ацетоне на планетарной мельнице в течение 5 минут при скорости равной 7000 обр/мин. Соотношение шары : материал : ацетон составило 5 : 1 : 1. Далее порошки сушили и просеивали через сито с размером ячеек 200 мкм.

Образцы прессовали в виде балочек размером 10 x 5 x 2,5 мм, массой 0,2 г на гидравлическом прессе ПГ-10, мощностью 14 кВт. Давление прессования составляло 100 МПа.

## **Методы исследования порошков ПФК, образцов**

### *Рентгенографические исследования*

Рентгенографические исследования порошков и обожженных образцов проводили на дифрактометре Rigaku D/Max-2500 с вращающимся анодом (Япония). Съёмку проводили в режиме на отражение (геометрия Брегга-Брентано) с использованием  $\text{Cu K}_\alpha$  излучения (ср. длина волны  $\lambda = 1.54183$  Å). Параметры работы генератора: ускоряющее напряжение 50 кВ, ток трубки 250 мА. Съёмку проводили в кварцевых кюветах без усредняющего вращения. Для закрепления порошковых образцов использовали ацетон. Параметры съёмки: интервал углов  $2\theta = 20 - 60^\circ$ , шаг по  $2\theta$   $0.02^\circ$ , скорость регистрации спектров  $5^\circ/\text{мин}$ .

### *Определение распределения частиц по размерам*

Распределение частиц по размерам определяли методом динамического рассеяния света на приборе Fritsch Analysette-22 в диапазоне 0.2 мкм – 100 мкм. Небольшое количество порошка диспергировали в воде ультразвуком малой интенсивности в течение 30 секунд, затем суспензию помещали в измерительную ячейку. Распределение частиц по размеру рассчитывали при помощи специальной программы из частотного распределения доплеровского смещения лазерного луча. Измерения проводили на синтезированных порошках  $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ .

### *Термический анализ (ТА)*

ДТА проводили на термоанализаторе NETZSCH 1200. Скорость нагрева составляла 5°C/мин, измерения проводили, в интервале температур 20 – 1200°C. Масса образца составляла не менее 10 мг. Материал тигля - корунд.

### *Сканирующая микроскопия (SEM)*

Исследование микроструктуры образцов проводили на сканирующем электронном микроскопе с автоэмиссионным источником LEO SUPRA 50VP (Carl Zeiss, Германия). Для исследования образцы наклеивали на медную подложку при помощи проводящего углеродного клея и напыляли на них слой углерода или золота (напылительные установки Univex300 – Leybold, Германия; Fine Coat - JEOL, Япония). Ускоряющее напряжение электронной пушки составляло 5-20 кВ. Изображения получали во вторичных электронах при увеличениях до 100000x и регистрировали в оцифрованном виде на ЭВМ.

### *Измерение насыпной плотности и плотности прессовок*

Измеряли массу образца (с точностью  $10^{-3}$  г), объём порошка (с точностью 0.1 мл), линейные размеры прессовок (с точностью 0.05 мм). Плотность рассчитывали по формулам:

$$\rho_{\text{нас}} = m/V, \text{ где } V = 2 \text{ мл} - \text{объем, } m - \text{масса образца}$$

$$\rho_{\text{пресс}} = m/(a \cdot b \cdot c), \text{ где } m - \text{масса, } a, b, c - \text{линейные размеры образца}$$

### *Метод изотермических выдержек*

Образцы обжигали при различных температурах в интервале 400 °C – 1000°C, нагрев производили со скоростью 5°C / мин с выдержкой при конечной температуре в течении шести часов.

## **4. Результаты и их обсуждение**

### **4.1. Синтез порошков**

#### *Измерение pH*

Была зафиксирована следующая зависимость pH раствора  $\text{CaCl}_2$  от времени проведения реакции (рис. 4.1).

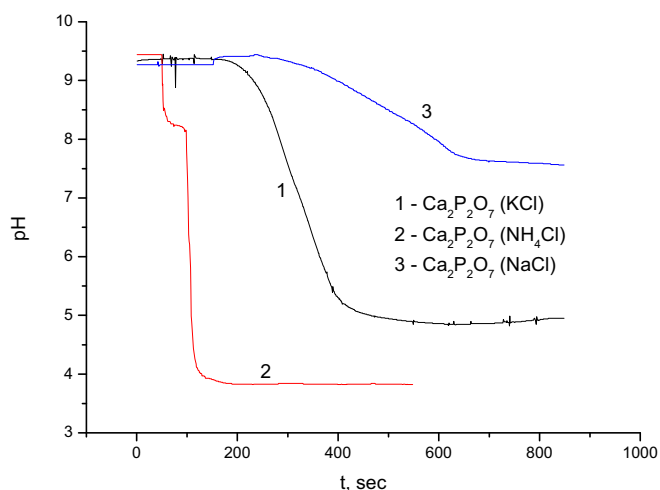


Рис. 4.1 Зависимость pH от времени проведения реакции.

Из графика зависимости следует отметить, что при синтезе из  $\text{CaCl}_2$  и  $(\text{NH}_4)_4\text{P}_2\text{O}_7$  наблюдали резкое снижение pH до 3.84. Данный уровень pH удерживался до завершения сливания реагентов. Это объясняется тем, что соответствующее основание  $\text{NH}_4\text{OH}$  более слабое, чем  $\text{KOH}$  или  $\text{NaOH}$ . При синтезе из  $\text{CaCl}_2$  и  $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$  pH снижался до 5. При сливании  $\text{CaCl}_2$  и  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  pH составил 8.97.

#### РФА

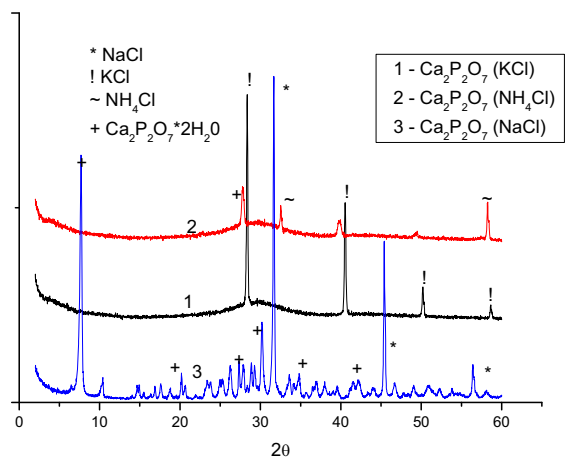
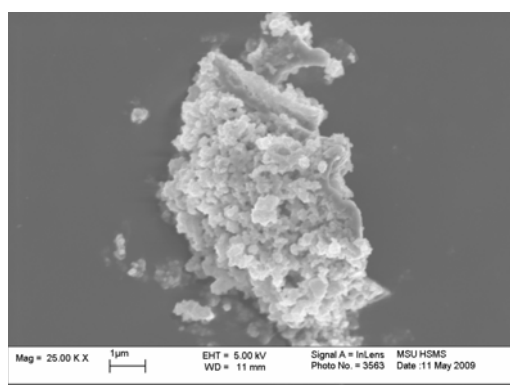


Рис.4.2 Данные РФА для полученных порошков ПФК.

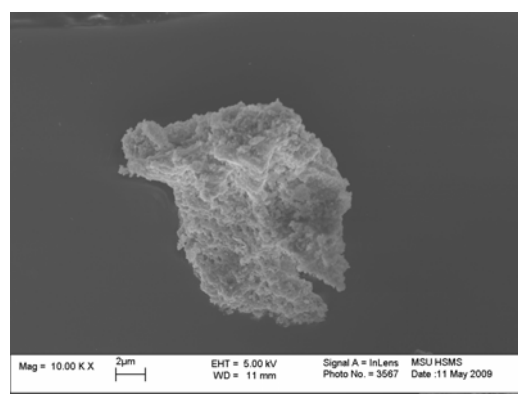
Данные РФА для образцов 1, 2 после синтеза свидетельствуют об образовании аморфного осадка фосфатов. Однако для образца 3 и 2 удалось выяснить, что из раствора выпадает дигидрат пирофосфата кальция. Для образца 1 предположительным основным компонентом является гидратированный ПФК  $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ . Для всех порошков удалось зафиксировать содержание соответствующих СПР.

## SEM

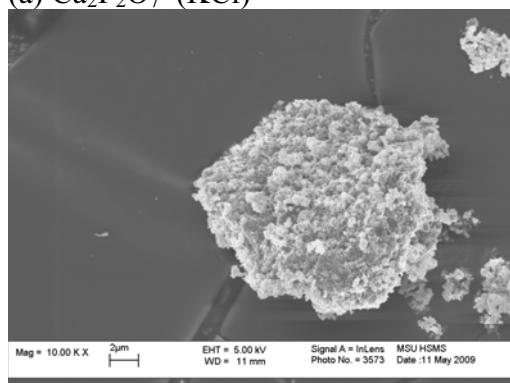
С помощью электронного микроскопа была изучена микроструктура порошков ПФК:



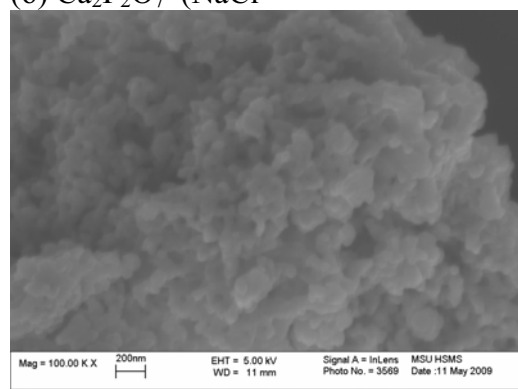
(а)  $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$  (KCl)



(б)  $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$  (NaCl)



(в)  $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$  ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ )



(г)  $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$  (NaCl)

Рис. 4.3 Микрофотографии порошков после синтеза, сушки и дезагрегации.

На рисунке рис. 4.3 (а), (б), (в) представлены микрофотографии порошков, синтезированных из  $\text{CaCl}_2$  и соответствующих пирофосфатов. Следует отметить, что первичные кристаллиты агрегированы. Характерный размер агрегатов здесь около 10 мкм. На рисунке 4.3 (г) представлена микрофотография первичных частиц порошка, синтезированного из  $\text{CaCl}_2$  и  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ . Первичные частицы имеют размер около 200 нм.

### *Распределение частиц по размерам*

Данные распределения частиц (агрегатов) по размерам для полученных порошков пирофосфата кальция, содержащих различные сопутствующие продукты, (рис.4.2 а, б, в) показывают, что наиболее вероятный размер частиц составляет около 15 – 30 мкм. При этом следует отметить, что порошок, содержащий KCl, имеет большее содержание частиц размером около 250 мкм, чем остальные порошки. Полученные результаты (о наличии частиц с размером  $\gg$  среднего размера частиц) свидетельствуют о протекании агрегации в порошках.

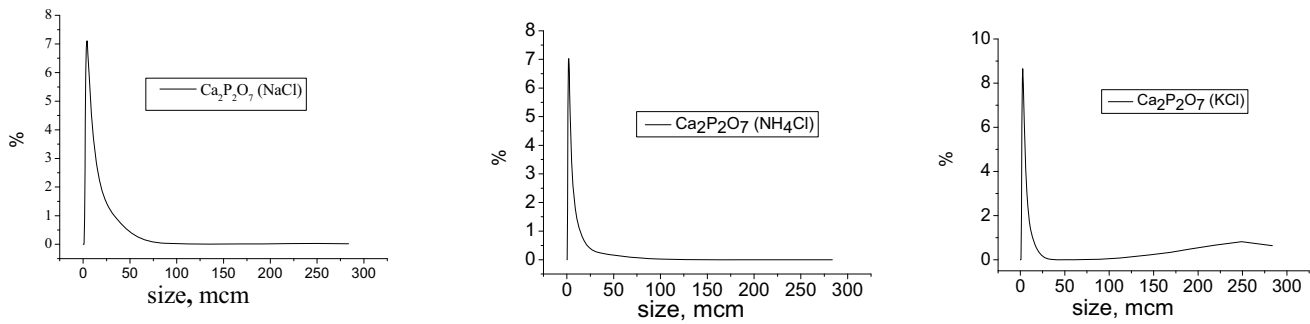


Рис. 4.4 (а, б, в) Распределение частиц по размерам.

В таблице 4.1 представлены наиболее вероятные размеры агрегатов.

Таблица 4.1 Размеры частиц в синтезированных порошках.

порошок	Наиболее вероятный размер, мкм
$\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ (KCl)	19,86
$\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ )	33,20
$\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ (NaCl)	14,06

Таблица 4.2 Насыпная плотность и плотность прессовки образцов.

Порошок	$\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ (KCl)	$\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ )	$\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ (NaCl)
Насыпная плотность, г/см <sup>3</sup>	0.205	0.172	0.286
Плотность прессовки, г/см <sup>3</sup>	1.12	1.16	1.54

Термический анализ порошков.

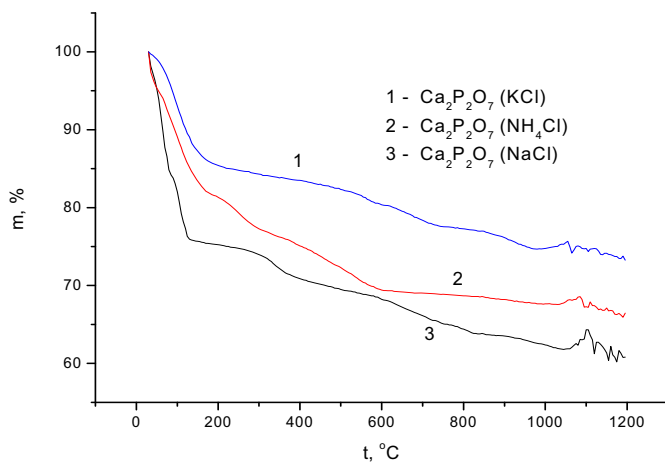


Рис.4.5 Зависимость массы порошка от температуры.

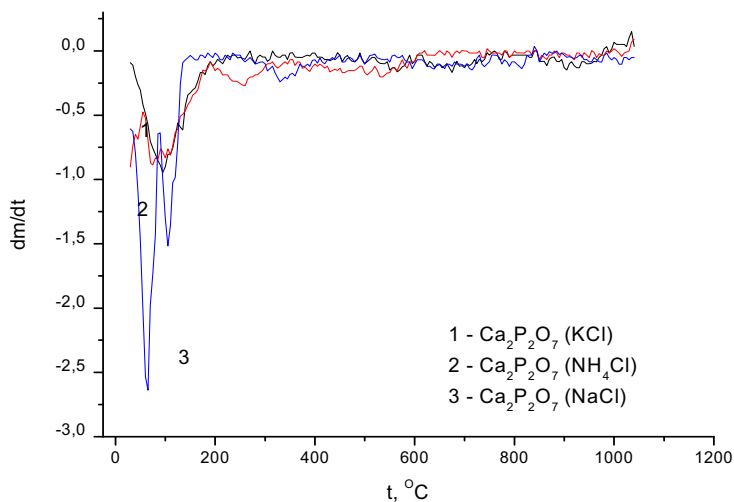


Рис.4.6 Зависимость скорости изменения массы порошка от температуры.

На кривых ДТА есть один ярко выраженный скачок скорости изменения потери массы около  $100^\circ\text{C}$ . Он связан с потерей физически связанной воды, которая неизбежно содержится в порошке вследствие адсорбции. Прямой участок изменения массы образца 2 в районе  $400^\circ\text{C}$  объясняется постепенным улетучиванием СПР.

## 4.2 Обжиг образцов

### *Изменение плотности образцов*

Таблица 4.3 Плотность спеченных прессовок образцов.

Образец	$400^\circ\text{C}$ , пл., $\text{г}/\text{см}^3$	$500^\circ\text{C}$ , пл., $\text{г}/\text{см}^3$	$600^\circ\text{C}$ , пл., $\text{г}/\text{см}^3$	$700^\circ\text{C}$ , пл., $\text{г}/\text{см}^3$	$800^\circ\text{C}$ , пл., $\text{г}/\text{см}^3$	$900^\circ\text{C}$ , пл., $\text{г}/\text{см}^3$	$1000^\circ\text{C}$ , пл., $\text{г}/\text{см}^3$
1	1.24	1.14	1.34	1.16	1.15	-	-
2	1.03	1.09	1.27	1.16	1.2	1.4	1.67
3	1.39	1.26	1.3	1.36	1.84	-	-



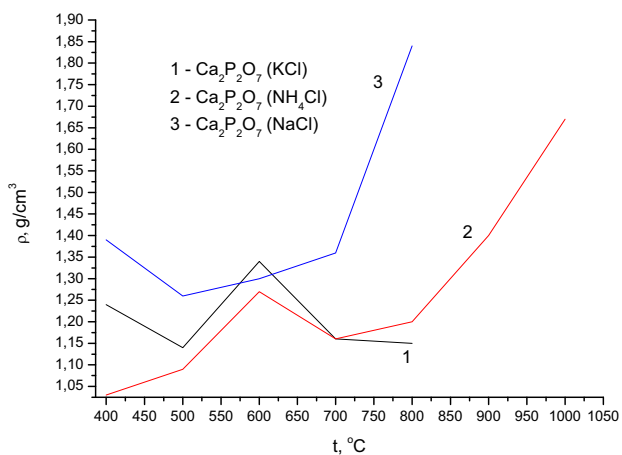


Рис.4.7 График изменения плотности спеченных образцов.

Из данных графика можно предположить, что присутствие NaCl благоприятно влияет на спекание пирофосфата кальция, в то время как присутствие KCl и NH<sub>4</sub>Cl в качестве спекающих добавок не оказывает положительной роли на спекания порошка Ca<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>.

### РФА

Данные РФА для образцов после обжига, содержащих сопутствующий продукт— KCl:

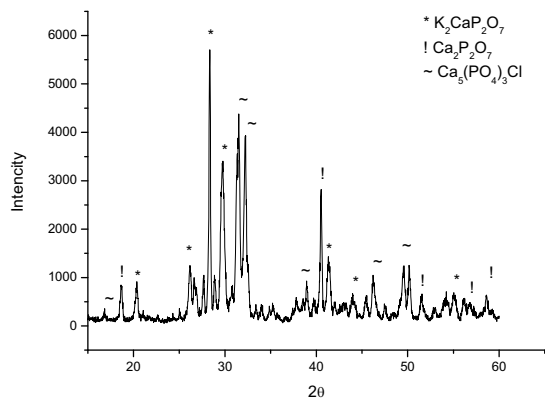


Рис.4.8 (а) Ca<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (KCl) , t = 500 °C.

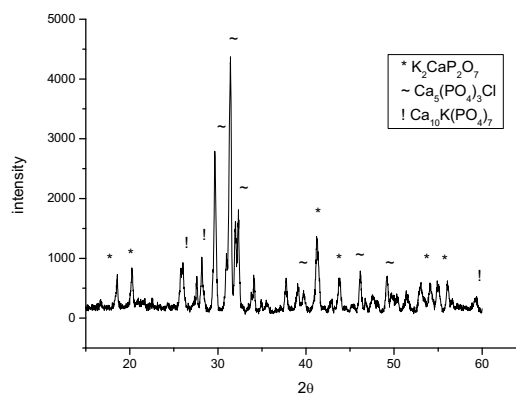


Рис.4.8 (б) Ca<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (KCl) , t = 700 °C.

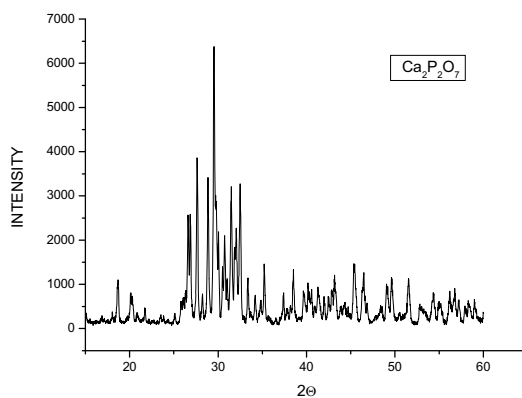
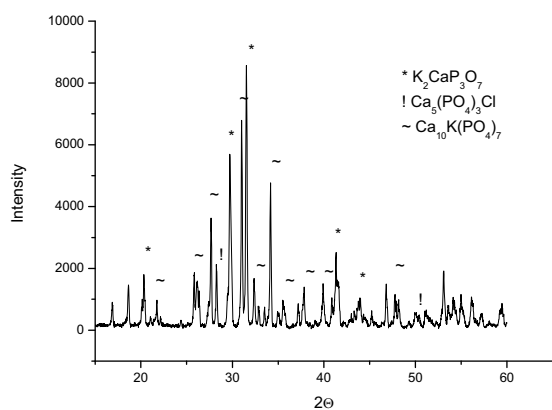


Рис.4.8 (в)  $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$  (KCl) ,  $t = 800^\circ\text{C}$ .

Рис.4.8 (г)  $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$  ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) ,  $t = 700^\circ\text{C}$ .

Следует отметить, что по данным РФА, составы образцов, обожженных при температурах  $500^\circ\text{C}$  и  $t = 600^\circ\text{C}$  идентичны. Они содержат фазы: пирофосфат кальция, хлоргидроксиапатит и двойной пирофосфат калия и кальция. Также одинаковый состав образцов при  $t = 700^\circ\text{C}$ ,  $t = 800^\circ\text{C}$ : смешанный фосфат кальция и калия, хлоргидроксиапатит и двойной пирофосфат калия и кальция. При температурах свыше  $800^\circ\text{C}$  балочка образца разрушается, что делает невозможным изучение свойств вещества. Данные РФА для образцов, содержащих  $\text{NH}_4\text{Cl}$  для всех температур, при которых производили обжиг, указывали на наличие единственного продукта – пирофосфата кальция.

Данные РФА для образцов, содержащих сопутствующий продукт –  $\text{NaCl}$ :

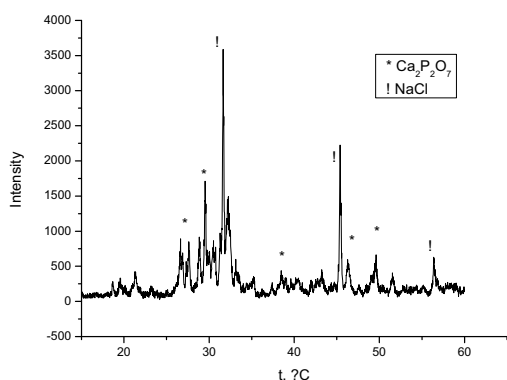


Рис. 4.8 (д)  $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$  ( $\text{NaCl}$ ) ,  $t = 400^\circ\text{C}$ .

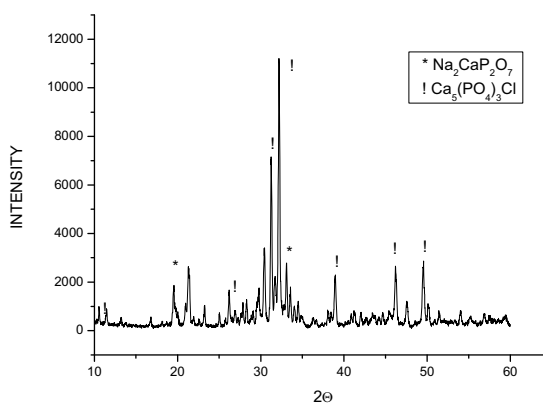


Рис. 4.8 (е)  $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$  ( $\text{NaCl}$ ) ,  $t = 500^\circ\text{C}$ .

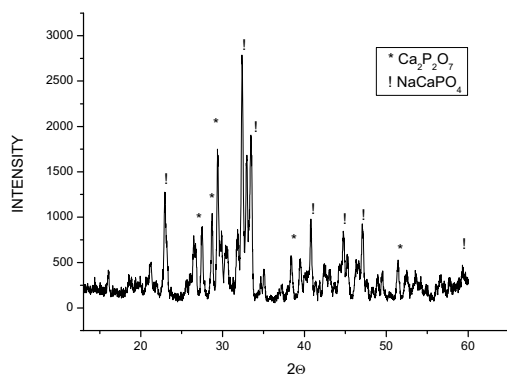


Рис.4.8 (ж)  $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$  ( $\text{NaCl}$ ) ,  $t = 700^\circ\text{C}$ .

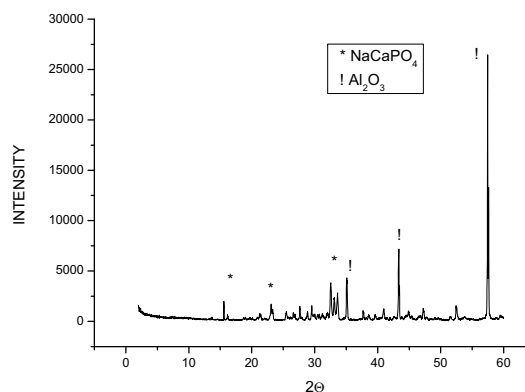


Рис.4.8 (з)  $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$  ( $\text{NaCl}$ ) ,  $t = 800^\circ\text{C}$ .

Данные РФА для образцов, содержащих  $\text{NaCl}$  для  $t = 400^\circ\text{C}$  (рис 4.8 (д)) указывают на присутствие СПР а также на присутствие  $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$  с тетрагональной кристаллической решеткой.

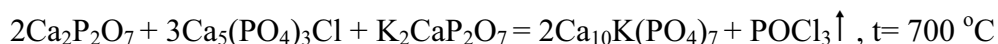
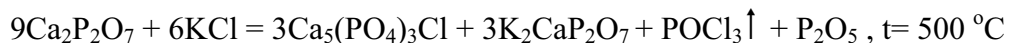
Таблица 4.4 Состав образцов после обжига по данным РФА.

СПР	400 °С	500 °С	600 °С	700 °С	800 °С	900 °С	1000 °С
KCl	KCl	K <sub>2</sub> CaP <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	K <sub>2</sub> CaP <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	K <sub>2</sub> CaP <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	K <sub>2</sub> CaP <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	-	-
	Ca <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	Ca <sub>5</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> Cl	Ca <sub>5</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> Cl	Ca <sub>5</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> Cl	Ca <sub>5</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> Cl		
		Ca <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	Ca <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	Ca <sub>10</sub> K(PO <sub>4</sub> ) <sub>7</sub>	Ca <sub>10</sub> K(PO <sub>4</sub> ) <sub>7</sub>		
NH <sub>4</sub> Cl	Ca <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	Ca <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	Ca <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	Ca <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	Ca <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	Ca <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	Ca <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>
NaCl	NaCl	Na <sub>2</sub> CaP <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	Na <sub>2</sub> CaP <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	Ca <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	NaCaPO <sub>4</sub>	-	-
	Ca <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	Ca <sub>5</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> Cl	Ca <sub>5</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> Cl	NaCaPO <sub>4</sub>			
		Ca <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	Ca <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>				

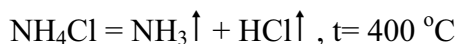
При температурах  $t = 500\text{ °С}$ ,  $600\text{ °С}$ , данные РФА указывают на наличие одних и тех же продуктов: на графике для  $t = 500\text{ °С}$  (рисунке 4.8 (е)) отмечено присутствие двойного пирофосфата натрия и кальция, а также хлоргидроксиапатита. При температуре около  $700\text{ °С}$  отмечено образование двойного фосфата натрия и кальция – ренанита (рисунок 4.8 (ж)). Наличие в образце, содержащем NaCl, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (рисунок 4.8 (з)), объясняется, тем что обжиг балочек пирофосфата кальция проводили в присутствии оксида алюминия.

Исходя из этих данных, можно предположить следующие реакции, происходящие при спекании порошков:

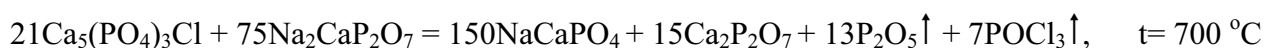
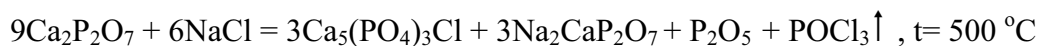
1. СПР - KCl



2. СПР – NH<sub>4</sub>Cl



3. СПР – NaCl



Хлорид аммония, ввиду его крайне низкой температуры кипения ( $t_{\text{кип}} = 400\text{ °С}$ ), конечно же, не может оказывать никакого влияния на спекание порошков ПФК. Ренанит, а также пирофосфат кальция являются биосовместимыми и биорезорбируемыми фазами, что делает возможным использование реакций получения порошков ПФК, активных к спеканию, в ходе которых образуется NaCl. Образование токсичного P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> в ходе реакции может быть легко устранима, так как его  $t_{\text{кип}} = 591\text{ °С}$  и в условиях длительного обжига при более высоких температурах он должен полностью выкипеть. Образующиеся при спекании образца, содержащего KCl, фазы (двойные фосфаты и пирофосфаты калия и кальция,

хлоргидроксиапатит) также являются биосовместимыми, что также не исключает использование реакций, в ходе которых образуется КСІ. Более подробное изучение реакций, происходящих при обжиге порошков ПФК, может стать объектом дальнейших исследований.

### SEM

На рис. 4.9 (а, б, в) представлены микрофотографии образцов ПФК, обожженных при температуре 700 °С. Видны последствия прохождения жидкофазного спекания – образец достаточно плотный, что позволяет нам говорить о том, что была синтезирована керамика на основе пирофосфата кальция. На рисунке 4.9 (г) представлена фотография поверхности образца 2, позволяющая судить нам о размере зерен керамики. Их размер не превышает одного микрона. Следует отметить, что образцы имеют равномерную структуру, что способствует лучшему протеканию спекания.

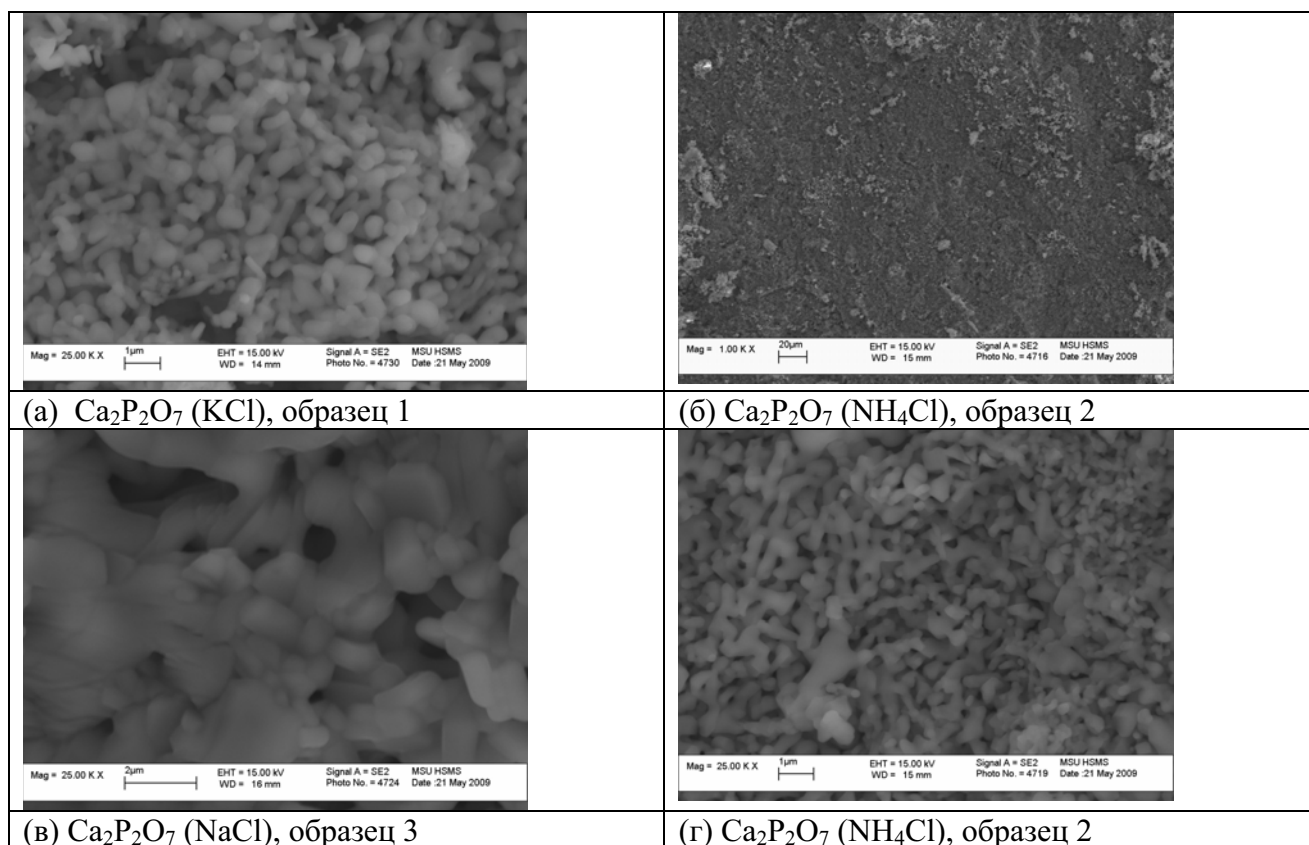


Рис.4.9. Микроструктура образцов после обжига при 700°С.

## 5. Выводы

- Методом осаждения из раствора хлорида кальция и растворов пирофосфатов натрия, аммония, калия были получены порошки пирофосфата кальция. После синтеза порошки содержали значительное количество сопутствующих продуктов реакции: хлорида калия, натрия, аммония.

- Полученные порошки имели по крайней мере 2-уровневую структуру: первичные кристаллиты (около 100 нм) образовывали агрегаты с наиболее вероятным размером в интервале 15-30 мкм. Полученные порошки имели изоморфную форму, что способствует более равномерному спеканию, чем в случае пирофосфата, синтезированного из брушита и унаследовавшего от него пластинчатую структуру.
- Было отмечено влияние сопутствующих продуктов реакции на спекание образцов, полученных прессованием порошков пирофосфата кальция: положительное влияние NaCl, более слабое влияния KCl и отсутствие влияния NH<sub>4</sub>Cl.
- С помощью рентгенофазового анализа после обжига образцов было установлено образование биосовместимых фаз, а именно пирофосфата кальция, хлоргидроксиапатита, ренанита, двойных фосфатов и пирофосфатов натрия-кальция и калия кальция.
- На основании исходного состава порошков, данных РФА образцов, обожженных при различных температурах, были предложены уравнения протекающих реакций.
- Синтезированные и исследованные порошки могут быть использованы для получения биосовместимой биорезорбируемой керамики.

## ***6. Список литературы:***

- 1 Lauren E. Jackson, Benson M. Kariuki. // Chemistry of materials. 2005. V. 17. P. 4642.
- 2 Путляев В.И., Сафронова Т.В. // Стекло и керамика. 2006. №3. С. 30.
- 3 Путляев В.И. // Соросовский образовательный журнал. 2004. Т. 8. №1. С.40.
- 4 Hyun-Seung Ryu, Hyuk-Joon Youn, Kug Sun Hong, Bong-Sun Chang, Choon-Ki Lee, Sung-Soo Chung. // Biomaterials. 2002. V. 23. P. 909.
- 5 Сафронова Т.В., Путляев В.И., Шехирев М.А., Кузнецов А.В. // Стекло и керамика. 2007. №3. С.31.
- 6 Jian-Jiang Bian, Dong-Wan Kim, Kug-Sun Hong. // Materials letters. 2004. V. 58. P. 347.
- 7 Сафронова Т.В., Шехирев М.А., Путляев В.И., Третьяков Ю.Д. // Неорганические материалы. 2007. Т. 43. №8. С. 1005.
- 8 Сафронова Т.В., Корнейчук С.А., Путляев В.И., Бойцова О.В. // Стекло и керамика. 2008. №4. С. 22.