

МНОГОФАЗНАЯ КЕРАМИКА НА ОСНОВЕ ПОРОШКОВ, СИНТЕЗИРОВАННЫХ ИЗ ПИРОФОСФАТА НАТРИЯ И РАСТВОРИМЫХ СОЛЕЙ КАЛЬЦИЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МЕХАНИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ

Канд. техн. наук Т. В. САФРОНОВА (e-mail: t3470641@yandex.ru), П. А. СЕЧЕЙКО,

канд. хим. наук. В. И. ПУТЛЯЕВ

МГУ им. М. В. Ломоносова (Россия, г. Москва)

Получена многофазная керамика из порошков фосфатов кальция, синтезированных с использованием механической активации из пиррофосфата натрия и растворимых солей кальция (ацетата, нитрата, хлорида). Порошки после синтеза из пиррофосфата натрия и ацетата кальция или нитрата кальция представляли собой смесь двойного фосфата кальция-натрия, непрореагировавшей соли кальция и сопутствующего продукта реакции (NaNO_3 или NaCH_3COO). Порошки после синтеза из пиррофосфата натрия и хлорида кальция представляли собой смесь аморфного фосфата кальция и сопутствующего продукта NaCl . Фазовый состав образцов после термообработки зависел от температуры обжига и состава исходных порошков. В составе образцов после обжига были обнаружены $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$, $\text{Na}_2\text{CaP}_2\text{O}_7$, NaCaPO_4 , $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$

Ключевые слова: механическая активация, пиррофосфат кальция, двойной пиррофосфат натрия кальция – канафит $\text{CaNa}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, двойной ортофосфат натрия кальция – ренанит NaCaPO_4 , пиррофосфат натрия, пористая керамика

Керамические материалы на основе гидроксиапатита (ГАп , $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) и β -трикальций фосфата ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, β -ТКФ) широко применяют для устранения дефектов костной ткани. Композиционная (бифазная) керамика $\text{ГАп}/\beta$ -ТКФ остается предметом интенсивных исследований и применяется в медицинской практике в качестве остеопластического материала, поскольку резорбционные свойства этого материала можно варьировать, изменяя соотношение резорбируемой фазы β -ТКФ и устойчивой к резорбции (резистивной) фазы – ГАп . В качестве альтернативных резорбируемых фаз керамических материалов рассматривают фосфатные стекла, пиро- и полифосфаты кальция [1], а также двойные фосфаты кальция и щелочного металла [2–4]. Порошки фосфатов кальция могут быть получены осаждением из растворов, посредством твердофазных реакций или из порошковых смесей с применением механохимической активации. Последний способ предполагает использование продолжительного помола исходных порошковых компонентов в среде растворителя (чаще всего воды)

либо в отсутствие растворителя (так называемый «сухой» механосинтез) [5–7]. В процессе синтеза с применением механической активации в порошковых смесях, содержащих некоторое количество растворителя, могут происходить: а) обычные для растворного метода обменные химические реакции в насыщенных солевых растворах (поскольку используется ограниченный объем растворителя) и б) реакции разложения и синтеза вследствие активации частиц реагентов из-за соударений друг с другом и с мелющими телами.

Целью данной работы являлось получение керамики на основе порошков, синтезированных из пиррофосфата натрия и растворимых солей кальция с использованием механической активации, а также изучение свойств синтезированных порошков и фазового состава керамики на их основе.

Экспериментальная часть

Механическую активацию смесей солей при добавлении фиксированного количества воды про-

Таблица 1. Некоторые свойства порошков после синтеза из различных порошковых смесей солей

Смесь	Соли, использованные для синтеза		Фазовый состав после помола	Реологические свойства порошков после синтеза	
				Насыпная плотность, г/см ³	Плотность прессовки, г/см ³
1	Na ₄ P ₂ O ₇ ·10H ₂ O	Ca(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O	CaNa ₂ P ₂ O ₇ ·4H ₂ O NaNO ₃ Ca(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O	0,28	1,10
2	Na ₄ P ₂ O ₇ ·10H ₂ O	CaCl ₂	Ca ₂ P ₂ O ₇ ·nH ₂ O (аморфный) NaCl	0,32	1,32
3	Na ₄ P ₂ O ₇ ·10H ₂ O	Ca(CH ₃ COO) ₂ ·H ₂ O	CaNa ₂ P ₂ O ₇ ·4H ₂ O NaCH ₃ COO Ca(CH ₃ COO) ₂ ·H ₂ O	0,35	1,41

водили в планетарной мельнице Fritsch Analysette 5 (model 05.32) в помольных барабанах (материал барабанов: ZrO₂, объем 80 мл; радиус 3,5 см) с использованием мелющих тел из ZrO₂ (диаметр 0,8 см; масса 1 г). Пиррофосфат натрия Na₄P₂O₇·10H₂O и соль кальция CaX₂·nH₂O (табл. 1), взятые в количестве, рассчитанном для получения 20 г смеси с отношением Ca/P=1 (теор.), помещали в барабаны (соотношение смесь солей : мелющие тела = 1:3 по массе). К смеси солей добавляли 15 мл воды. Суспензии подвергали механической активации в течение 1 ч при постоянной скорости вращения диска 600 мин⁻¹. Затем полученный продукт промывали 4-кратно дистиллированной водой на бумажном фильтре ($V_{\text{воды}} = 200$ мл) и сушили в тонком слое при комнатной температуре в течение 1 сут. Полученные порошки дезагрегировали в ацетоне в той же мельнице (соотношение мелющие тела : порошок : ацетон = 5:1:1 по массе, время дезагрегирования 5 мин). После дезагрегации и испарения ацетона порошки протирали через сито с размером ячеек 200 мкм. Образцы размером 1,5×5×10 мм прессовали при давлении 100 МПа. Для исследования изменения фазового состава порошкового материала проводили обжиг образцов в интервале температур 500 – 1000 °С с шагом в 100 °С и с выдержкой при конечной температуре в течение 6 ч при скорости нагрева 5 °С/мин.

Рентгенографические исследования проводили на дифрактометре Rigaku D/Max-2500 с вращающимся анодом (Япония). Съемку вели в режиме на отражение с использованием CuKα излучения (интервал углов 2θ = 2–60° с шагом по 0,02°, скорость регистрации спектров 5°/мин). Термический анализ (ТА) выполняли на термоанализаторе NETZSCH 1200. Скорость нагрева 10 °С/мин, интервал темпе-

ратур 30 – 1150 °С. Масса образца составляла не менее 10 мг. Распределение частиц по размерам определяли методом статического рассеяния света с использованием лазерного дифракционного анализатора Fritsch Analysette 22 MicroTec plus (Германия). Микроструктуру образцов исследовали на растровом электронном микроскопе LEO SUPRA 50VP (Carl Zeiss, Германия). Съемку осуществляли в режиме низкого вакуума при ускоряющем напряжении 20 кВ. Ионное равновесие в растворах, содержащих пиррофосфатные ионы, моделировали с помощью программного комплекса MEDUSA/ HYDRA, включающего базу данных по константам равновесий lgK для кислот, оснований и комплексов при 25 °С [8]. Программа использует алгоритмы SOLGASWATER [9] и HALTAFALL [10].

Результаты и обсуждение

Растворимость используемых для синтеза исходных солей и сопутствующих продуктов реакции (СПР) – соответствующих натриевых солей приведена в табл. 2 [11]. Стехиометрические расчеты показывают, что взятое для синтеза количество воды (15 г плюс кристаллизационная вода кристаллогидратов) способно полностью растворить имеющиеся в исходных смесях хлорид и нитрат кальция (и значительную часть ацетата кальция). Однако пиррофосфат натрия – наименее растворимая из исходных солей, растворяется не более чем на 30 % даже с учетом возможного локального повышения температуры до 60 °С при механической активации. Анализ растворимости натриевых солей (NaNO₃, NaCl, NaCH₃COO), рассматриваемых как СПР, показывает, что наименее растворимым из них является хлорид натрия. Можно заключить, что взаимодействие при механической активации происходит в насыщенных растворах, содержащих катионы

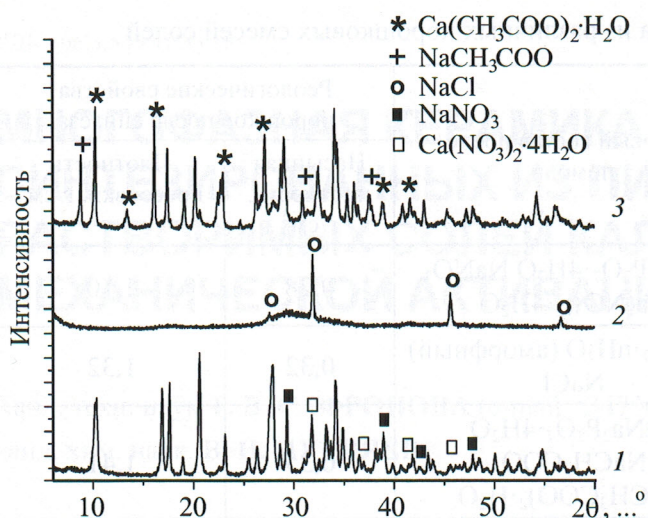


Рис. 1. Данные РФА для порошков, синтезированных из следующих смесей солей

1 – $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 + \text{Ca}(\text{NO}_3)_2$; 2 – $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 + \text{CaCl}_2$; 3 – $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 + \text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (неотмеченные пики относятся к $\text{CaNa}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)

кальция и натрия, пирогосфатные анионы и нерастворенный пирогосфат натрия. Кислотность среды в процессе синтеза определяется гидролизом как пирогосфатного аниона, так и аниона, содержащегося в исходной кальциевой соли и в СПР.

Таким образом, следует выделить три фактора, которые могут обуславливать состав продуктов синтеза при механической активации и служить критерием сравнения исходных смесей.

Фактор первый – концентрация ионов кальция $[\text{Ca}^{2+}]$. С этой точки зрения исходные смеси можно разделить на две группы: первая включает смеси, содержащие нитрат и хлорид кальция, полностью растворимые во взятом для синтеза количестве воды; вторая группа представлена смесью, содержащей ацетат кальция, растворимость которого заметно хуже, чем у хлорида и нитрата.

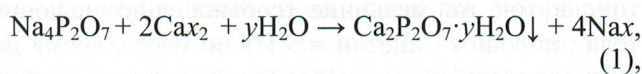
Фактор второй – концентрация ионов натрия $[\text{Na}^+]$. С этой точки зрения смесь, которая содержит исходно хлорид кальция, а в качестве СПР – хлорид натрия, наименее растворимую соль среди других натриевых солей, отличается от двух других смесей тем, что по окончании синтеза в высоконцентрированном растворе концентрация катионов натрия будет наименьшей.

Фактор третий – pH в процессе синтеза. Исначальное щелочное значение pH обусловлено гидролизом пирогосфатного аниона ($\text{P}_2\text{O}_7^{4-} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{HP}_2\text{O}_7^{3-} + \text{OH}^-$; $K_b = 10^{-14}/4,8 \cdot 10^{-10} = 2,1 \cdot 10^{-5}$ [11]), в дальнейшем пирогосфатный ион связывается в нерастворимые пирогосфаты кальция (или каль-

ция/натрия). Поэтому высокие значения pH могут быть сохранены за счет гидролиза аниона, входящего в состав кальциевой соли и СПР. В этом смысле только в смеси, содержащей ацетат кальция ($\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CH}_3\text{COOH} + \text{OH}^-$; $K_b = 10^{-14}/1,7 \cdot 10^{-5} = 5,9 \cdot 10^{-10}$ [11]), щелочная реакция может поддерживаться в течение всего синтеза.

Поскольку закономерности осаждения пирогосфатов из высоконцентрированных растворов не исследованы, целесообразно проанализировать равновесия, существующие в разбавленных растворах. Расчеты показывают, что в разбавленных растворах (концентрация $[\text{Ca}^{2+}] = 10 \text{ мМ}$) в диапазоне pH = 4 – 9 происходит осаждение пирогосфата кальция (ПФК); увеличение pH и уменьшение отношения Ca/P в растворе способствует его растворимости вследствие накопления комплексных ионов $\text{CaP}_2\text{O}_7^{2-}$ и $\text{CaONP}_2\text{O}_7^{3-}$. Увеличение концентрации раствора приводит к расширению области существования ПФК как по pH, так и по Ca/P в координатах $\lg[\text{P}_2\text{O}_7^{4-}] - \text{pH}$. Первоначально из раствора осаждается аморфный ПФК, который при контакте с маточным раствором со временем кристаллизуется в ди- или тетрагидрат ПФК. По данным авторов статьи, при комнатной температуре для этого требуется не менее 2 сут. [12].

Таким образом, реакция (1) отражает ожидаемый ход взаимодействия в исследуемых порошковых смесях исходных солей (см. табл. 1) при использовании механической активации. При этом значения степени гидратации и кристалличности осадка гидратированного ПФК могут зависеть от интенсивности и времени помолы:

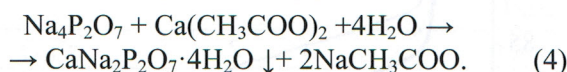
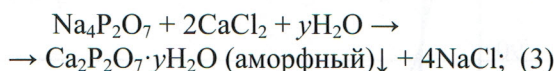
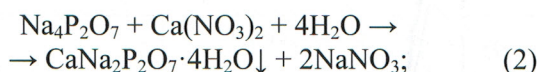


где

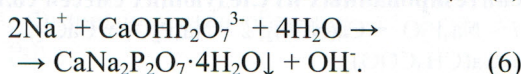
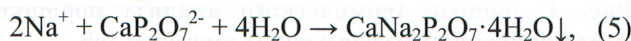


Тем не менее, по данным РФА (рис. 1, табл. 1), после проведения синтеза с использованием механической активации в составах 1 (пирогосфат натрия и нитрат кальция) и 3 (пирогосфат натрия и ацетат кальция) обнаружен двойной пирогосфат натрия/кальция, СПР и соль кальция, не вступившая в реакцию. В составе 2 наверняка обнаружен хлорид натрия и предположительно аморфный ФК. Данные РФА для состава 2 не дают основания утверждать, что аморфный ФК является единственным продуктом при взаимодействии хлорида кальция и пирогосфата натрия, исключить образование иных фосфатов, подтвердить, что реакция (1) протекает полностью. Полученный результат для ис-

следующих химических реакций:



Образование двойного фосфата кальция/натрия в случае смесей 1 и 3 указывает на значимость фактора, связанного с концентрацией $[\text{Na}^+]$ в растворе (см. выше). Образование подобного продукта в щелочных растворах с высокой концентрацией катионов натрия можно объяснить протеканием следующих ионных реакций:



Образование гидратированного двойного пиррофосфата кальция/натрия $\text{CaNa}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (канафита) – довольно неожиданный результат для растворного синтеза. Причина формирования данного соединения состоит, очевидно, в использовании высококонцентрированных растворов с высоким содержанием катионов натрия. В литературе образование подобного соединения в водной среде упоминается в работах [13, 14] при описании кристаллизации пиррофосфатов в растворах и гелях с относительно высоким содержанием солей натрия, а также в работе [15] при использовании гидротермального синтеза.

Таким образом, в шихте 1 в соответствии с данными РФА и предполагаемыми реакциями присутствуют $\text{CaNa}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (целевой продукт – ФК), NaNO_3 (СПР), $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (непрореагировавший исходный компонент); в шихте 2 – $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ (целевой продукт – аморфный ФК; нельзя исключать вероятность частичного замещения Ca на Na в аморфном пиррофосфате), NaCl (СПР), CaCl_2 (предположительно, как непрореагировавший исходный компонент); в шихте 3 – $\text{CaNa}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (целевой продукт – ФК), NaCH_3COO (СПР), $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (непрореагировавший исходный компонент) (табл. 3).

При проведении синтеза по данной методике сопутствующие продукты реакции и непрореагировавшие исходные соли остаются в порошке после синтеза. Использованный протокол удаления СПР (промывание заданным объемом дистиллированной воды) не позволяет полностью избавиться от нецелевых компонентов смеси (СПР или непрореагировавших солей).

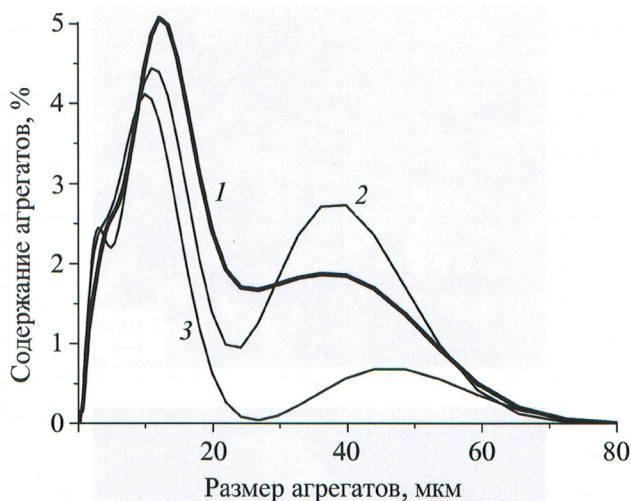


Рис. 2. Данные гранулометрического анализа для порошков, синтезированных из следующих смесей солей

1 – $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 + \text{Ca}(\text{NO}_3)_2$; 2 – $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 + \text{CaCl}_2$; 3 – $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 + \text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$

По данным гранулометрического анализа (рис. 2), средний размер агрегатов для всех синтезированных порошков лежит в интервале 5 – 20 мкм. Наиболее вероятный размер 10 – 12 мкм. Крупные агрегаты с размером 40 – 60 мкм образовались, предположительно, в результате связующего действия сопутствующих продуктов реакции (СПР).

Микрофотографии синтезированных порошков представлены на рис. 3. Составы 1 и 3 содержали относительно крупные (до 1 мкм) пластинчатые кристаллы и агрегаты основной фазы $\text{CaNa}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Состав 2 включает в себя более мелкие (менее 0,5 мкм), изометричные частицы. Насыпная плотность исследуемых порошков составляла от 0,28 до 0,35 г/см³; плотность прессовок исследуемых порошков – от 1,1 до 1,4 г/см³.

По данным термического анализа (рис. 4), потеря массы для смесей 1 и 3 составила 25 %, для смеси 2 – 20 %. Потеря массы при температуре до 100 °С связана с удалением адсорбированной воды и ацетона, поскольку дезагрегацию порошков проводили в ацетоне. Потеря воды кристаллогидратами происходит при температуре выше 200 °С. Для всех смесей имеет место потеря массы, обусловленная присутствием СПР или непрореагировавших солей. Для образцов 1 и 3 это реакции разложения СПР и непрореагировавших солей. Для образца 2 (СПР = NaCl) выше температуры плавления хлорида – это фазовый переход жидкость/газ. Потеря массы при более высоких температурах вызвана как разложением СПР с выделением газообразных веществ, так и протеканием реакций образования новых веществ.

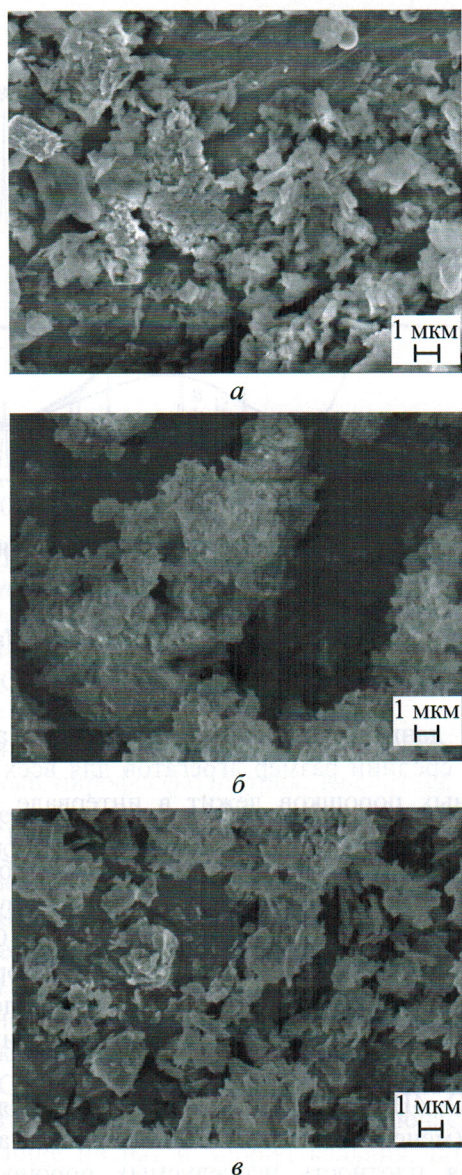
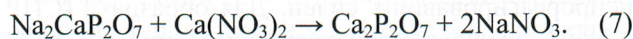


Рис. 3. Микрофотографии порошков, синтезированных из следующих смесей солей

a – состав 1 – $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 + \text{Ca}(\text{NO}_3)_2$; *б* – состав 2 – $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 + \text{CaCl}_2$; *в* – состав 3 – $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 + \text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$

В образце 1, для получения которого использовали пиррофосфат натрия и нитрат кальция, по данным РФА, после термообработки обнаружен кристаллический пиррофосфат кальция $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ (β -ПФК), который образуется при взаимодействии двойного пиррофосфата натрия кальция с нитратом кальция:



Взаимодействие ПФК с нитратом натрия (или продуктами его разложения) приводит к получению двойного фосфата натрия/кальция – ренанита:

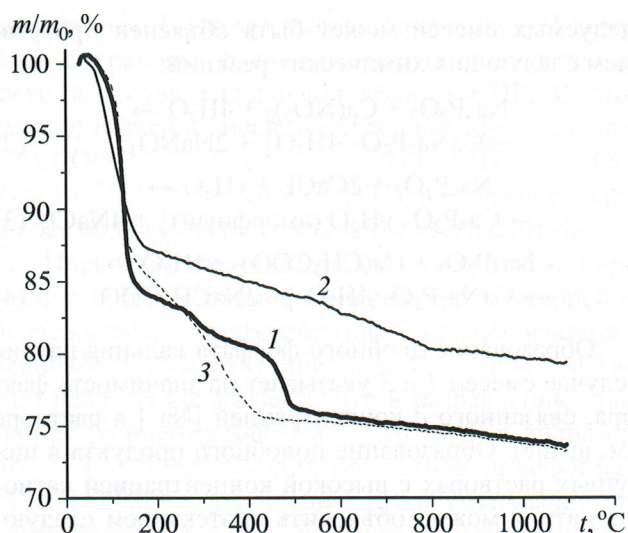
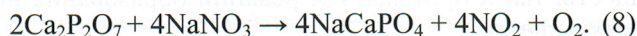
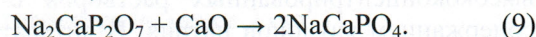


Рис. 4. Данные термического анализа порошков, синтезированных из следующих смесей солей

1 – $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 + \text{Ca}(\text{NO}_3)_2$; 2 – $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 + \text{CaCl}_2$; 3 – $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 + \text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$

Другая возможность образования ренанита – это взаимодействие двойного фосфата кальция/натрия с нитратом кальция (или продуктами его термического разложения; приведена реакция с оксидом кальция):



Образование ТКФ при высоких температурах является результатом взаимодействия ПФК с продуктами разложения нитрата кальция, наиболее вероятно с оксидом кальция, который образуется при разложении нитрата кальция при температурах выше 600 °C:



В образце 2, для получения которого использовали пиррофосфат натрия и хлорид кальция, после термообработки, по данным РФА (табл. 3), обнаружен ПФК, а также ренанит и хлорапатит. ПФК при нагревании смеси 2 образуется в результате термической конверсии гидратированного ПФК по реакции (11). Образование ренанита возможно вследствие протекания реакции (12). Образование хлорапатита $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$, соотношение Ca/P которого составляет 1,67 и существенно отличается от соотношения $\text{Ca}/\text{P} = 1$, заданного при синтезе, может происходить по крайней мере следствие избытка CaCl_2 в порошковой системе при обжиге. Некоторый избыток CaCl_2 в порошковой системе может образовываться из-за того, что реакция (3), отражающая взаимодействие хлорида кальция и пиррофосфата натрия идет не до конца, возможно, из-за более низкой растворимости солей натрия (пиррофосфата

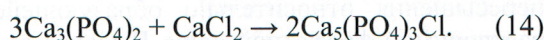
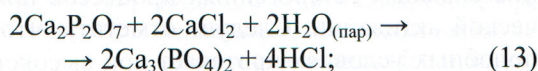
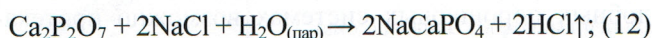
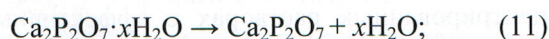
Таблица 2. Растворимость исходных солей и СПР [9] и мольное соотношение Са/Р, рассчитанное для рассматриваемых высококонцентрированных растворов

Соль	Растворимость безводного вещества на 100 г воды		Отношение Са/Р в высококонцентрированном растворе при проведении механической активации	
	20 °С	60 °С	20 °С	60 °С
Исходные соли				
CaCl ₂	74,5	136,8	18,7	5,3
Ca(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O	129,3	281,5	8,4	2,4
Ca(CH ₃ COO) ₂ ·H ₂ O	34,7	32,7	9,4	2,4
Na ₄ P ₂ O ₇ ·10H ₂ O	6,2	21,8	–	–
СПР				
NaCl	36,0	37,3	–	–
NaNO ₃	88,0	124,0	–	–
NaCH ₃ COO	46,5	139,5	–	–

Таблица 3. Фазовый состав образцов до и после термообработки (интервал температур 500 – 900 °С), по данным РФА

Смесь	Состав до термообработки	Состав после термообработки		
		500 °С	700 °С	900 °С
1	CaNa ₂ P ₂ O ₇ ·4H ₂ O NaNO ₃ Ca(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O	Na ₂ CaP ₂ O ₇ Ca(NO ₃) ₂ γ-Ca ₂ P ₂ O ₇ β-NaCaPO ₄	β-Ca ₂ P ₂ O ₇ β-NaCaPO ₄	β-Ca ₂ P ₂ O ₇ β-NaCaPO ₄ β-Ca ₃ (PO ₄) ₂
2	Ca ₂ P ₂ O ₇ ·nH ₂ O NaCl ...	γ-Ca ₂ P ₂ O ₇ β-NaCaPO ₄ Ca ₅ (PO ₄) ₃ Cl	β-Ca ₂ P ₂ O ₇ β-NaCaPO ₄ Ca ₅ (PO ₄) ₃ Cl	β-Ca ₂ P ₂ O ₇ β-NaCaPO ₄ Ca ₅ (PO ₄) ₃ Cl
3	CaNa ₂ P ₂ O ₇ ·4H ₂ O NaCH ₃ COO Ca(CH ₃ COO) ₂ ·H ₂ O	Na ₂ CaP ₂ O ₇ γ-Ca ₂ P ₂ O ₇ β-NaCaPO ₄ CaCO ₃ Na ₂ CO ₃	β-Ca ₂ P ₂ O ₇ β-NaCaPO ₄	β-Ca ₂ P ₂ O ₇ β-NaCaPO ₄

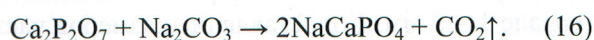
натрия и хлорида натрия). В этом случае соотношение Са/Р в концентрированном растворе будет превышать заданное соотношение Са/Р = 1. А при высокой температуре хлорид кальция будет взаимодействовать с ПФК по реакциям (13), (14):



Изменение мольного соотношения Са/Р в порошковой системе к значениям больше 1 возможно также вследствие удаления фосфора из системы в виде соединений, содержащих PO₃⁻ в виде или НРО₃, или NaPO₃ из расплава, формирующегося

при низких температурах. В пользу данного предположения свидетельствует эндотермический пик в интервале 460 – 480 °С на ДТА-кривой для образца 2 (кривая не показана). Наименьшая температура эвтектики в системе СаО–Р₂О₅–Na₂О составляет T_{эвт} = 536 °С. Однако кроме указанных оксидов в системе в достаточном количестве присутствует NaCl, что, безусловно, снизит температуру образования возможного расплава.

В образце 3, для получения которого использовали пиррофосфат натрия и ацетат кальция, после термообработки, по данным РФА, присутствуют ПФК и ренанит. Формирование фазового состава керамического материала может быть описано реакциями



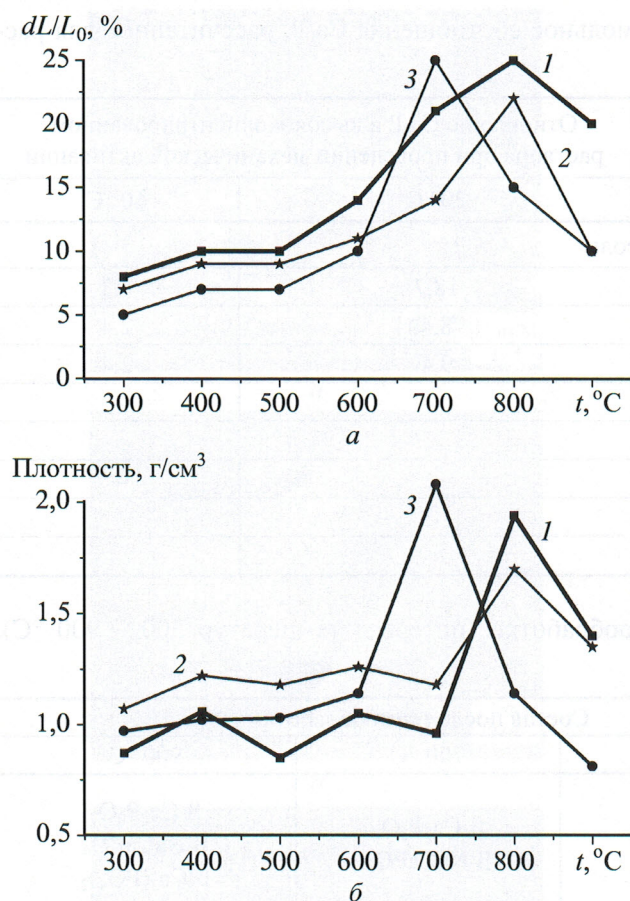


Рис. 5. Зависимость линейной усадки (а) и плотности (б) от температуры при исследовании образцов методом изотермических выдержек из порошков, синтезированных из смесей солей

1 – $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 + \text{Ca}(\text{NO}_3)_2$; 2 – $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 + \text{CaCl}_2$; 3 – $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 + \text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$

Методом изотермических выдержек исследовали линейную усадку и изменение плотности образцов. Зависимость усадки от температуры (см. рис. 3) имеет нелинейный характер. Максимальная усадка достигает 25 % в интервале 750 – 850 °C. Плотность образцов 1 и 2 достигает максимального значения при температуре 800 °C и составляет 1,94 и 1,70 г/см³ соответственно, а для образца 3 при температуре 700 °C – 2,08 г/см³.

Для образцов 1 и 2 после обжига при 900 °C значения пористости сопоставимы, составляют примерно 30 % (рис. 5). Для образца 3 пористость составляет 80 % (рис. 5), размер пор при этом 300 – 500 мкм. Образование пор происходит вследствие выделения газообразных продуктов при разложении компонентов.

Размер частиц во всех образцах после обжига при 500 °C не превышает 500 нм. Размер частиц во всех образцах после обжига при 700 °C лежит в интервале 1 – 3 мкм. Сопоставление размеров частиц в

исходных и термообработанных порошках указывает на то, что выделение значительных количеств газообразных продуктов (в основном паров воды) при термоллизе способствует разрушению достаточно крупных первичных кристаллов.

После обжига при 900 °C для образцов, полученных из порошка 1, в материале можно наблюдать зерна размером 3 – 5 мкм и крупные зерна размером 20 – 30 мкм. После обжига при 900 °C для образцов, полученных из порошка 2, присутствие расплава способствует росту в структуре материала кристаллов в виде вытянутых гексагональных призм с соотношением длины к поперечному размеру 10:1, при этом их продольный размер не превышает 20 мкм. После обжига при 900 °C для образцов, полученных из порошка 3, размер зерен (15 – 25 мкм) во много раз превосходит размер зерен, полученных обжигом при 500 °C (50 – 100 нм). Рост зерен при высокой температуре связан с протеканием процессов растворения-кристаллизации в присутствии расплава в системе $\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{Na}_2\text{O}$. При этом, по всей видимости, расплавы имеют разный состав, что и приводит к формированию при 900 °C отличающихся микроструктур: в первом случае микроструктура представлена мелкими и крупными зернами, во втором случае – вытянутыми кристаллами, в третьем наблюдаем равномерный рост зерен. При температуре 700 °C формируется достаточно однородная шероховатая поверхность, которая, по мнению авторов, могла бы обеспечить распластывание и рост костных клеток – остеобластов при использовании данных материалов в качестве субстратов для культивации клеток.

ВЫВОДЫ

Механическую активацию в представленной работе применяли для проведения синтеза из растворимых солей в присутствии малого объема растворителя. Таким образом, синтез проводили, используя суспензии исходных солей в высококонцентрированных растворах с эффективным перемешиванием реагентов мелющими телами. В подобных порошковых системах возможно протекание сложных гетерогенных процессов при механической активации. Следует отметить, что синтез в подобных условиях протекает при высокой степени пересыщения относительно образующейся мало-растворимой фосфатной соли. Высокая степень пересыщения способствует формированию наноразмерных (или даже аморфных) порошков целевой фазы. Очевидно, что такие порошки должны демонстрировать высокую активность в процессах спекания. Разнообразие процессов, приводящее к

образованию различных по фазовому составу порошковых продуктов синтеза, определяется в значительной мере растворимостью сопутствующего продукта реакции. При высоких температурах в исследуемых смесях образуются резорбируемые фазы пирофосфата кальция и ренанита. Полученная керамика может быть рекомендована для дальнейших биомедицинских экспериментов на предмет ее возможного использования в качестве материала для костных имплантатов, в качестве носителя лекарственных средств или в качестве пористого резорбируемого компонента конструкций тканевой инженерии.

Работа выполнена в рамках ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России на 2009-2013 годы» (мероприятие 1.2.2, государственный контракт № 14.740.11.0277) и при поддержке грантов РФФИ 10-03-00866, 12-03-01025, 12-08-00681 и 11-03-12179-офи-м-2011. Работа выполнена с использованием оборудования, приобретенного за счет средств Программы развития Московского университета.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сафронова Т. В., Путляев В. И., Шехирев М. А., Кузнецов А. В. Композиционная керамика, содержащая биорезорбируемую фазу // Стекло и керамика. 2007. № 3. С. 31 – 35.
Safronova T. V., Putlyayev V. I., Shekhirev M. A., Kuznetsov A. V. Composite ceramic containing a bioresorbable phase // Glass and Ceram. 2007. T. 64. № 3 – 4. С. 102 – 106.
2. Корнейчук С. А., Сафронова Т. В., Путляев В. И. и др. Керамические резорбируемые материалы, содержащие двойные фосфаты калия, кальция // Перспективные материалы. 2008. № 6. Спец. вып. С. 91 – 95.
3. Сафронова Т. В., Кузнецов А. В., Путляев В. И. и др. Керамика на основе гидроксиапатита, синтезированного из ацетата кальция и гидрофосфата натрия // Перспективные материалы. 2008. № 6. Спец. вып. С. 96 – 99.
4. Сафронова Т. В., Путляев В. И., Кузнецов А. В. и др. Свойства порошка фосфата кальция, синтезированного из ацетата кальция и гидрофосфата натрия // Стекло и керамика. 2011. № 4. С. 30 – 34.
Safronova T. V., Putlyayev V. I., Kuznetsov A. V. et al. Properties of calcium phosphate powder synthesized from calcium acetate and sodium hydrophosphate // Glass and Ceram. 2011. V. 68. N. 3 – 4. P. 131 – 135.
5. Briak-BenAbdeslam H. El., Ginebra M. P., Vert M., Boudeville P. Wet or dry mechanochemical synthesis of calcium phosphates? Influence of the water content on DCPD-CaO reaction kinetics // Acta Biomaterialia. 2008. № 4. P. 378 – 386.
6. Gbureck U., Grolms O., Barralet J.E. et al. Mechanical activation and cement formation of β -tricalcium phosphate // Biomaterials. 2003. № 24. P. 4123 – 4131.
7. Rhee S.-H. Synthesis of hydroxyapatite via mechanochemical treatment // Biomaterials. 2002. N 2. P. 1147 – 1152.
8. Puigdomenech I. MEDUSA: Make Equilibrium Diagrams Using Sophisticated Algorithms. URL: www.kemi.se/medusa.
9. Eriksson G. An algorithm for the computation of aqueous multicomponent, multiphase equilibria // Anal. Chim. Acta. 1979. 112: 375-3834.
10. Ingri N., Kakolowicz W., Sillén L. G., Warnqvist B. High-speed computers as a supplement to graphical methods – V. HALTAFALL, a general program for calculating the composition of equilibrium mixtures // Talanta. 1967. 14: 1261-1286. Errata: 15(3) (1968) xi-xii.
11. Лурье Ю. Ю. Справочник по аналитической химии. М.: Химия, 1989. 448 с.
12. Shekhirev M. A., Safronova T. V., Putlayev V. I. Calcium pyrophosphate nanopowders for resorbable bioceramics preparation // Rare metals. 2009. V. 28 Spec. Issue. P. 531 – 534.
13. Pritzker K. P., Cheng P. T., Omar S. A., Nyburg S. C. Calcium pyrophosphate crystal formation in model hydrogels. II. Hyaline articular cartilage as a gel // J Rheumatol. 1981. May–Jun. 8(3):451–5.
14. Cheng P. T., Pritzker K. P., Adams M. E. et al. Calcium pyrophosphate crystal formation in aqueous solutions // J Rheumatol. 1980. Sep–Oct. 7(5):609–16.
15. Cave Matthew R. Investigation of layered calcium phosphates and related materials for biomaterial applications // Ph.D. thesis. University of Birmingham, 2010.



Базров Б.М., Таратынов О.В., Клепиков В.В.

Технология сборки машин

Учебное пособие. Под общей редакцией Б.М. Базрова
Издательский дом «Спектр». Год издания – 2012. Объем – 368 стр.
ISBN 978-5-904270-54-4

Цена (с НДС 10%) 700 руб.

Дано описание сборочных единиц в модульном представлении, изложены элементная база средств технологического обеспечения сборки изделий, типовые технологические операции, технология достижения качества сборочных единиц на этапе их сборки, технологии сборки соединений и типовых частей машин. Кратко изложены основные вопросы автоматизации технологии сборки.

Предназначено для студентов и аспирантов машиностроительных вузов, технических университетов и может быть полезно работникам промышленных предприятий.

119048, г. Москва, ул. Усачева, д. 35, стр. 1. ООО «Издательский дом «Спектр»
Телефон отдела реализации: (495) 514-26-34. Дополнительный телефон офиса: (926) 615-17-16.
E-mail: zakaz@idspektr.ru. [Http://www.idspektr.ru](http://www.idspektr.ru)