Министерство науки и высшего образования
Российской Федерации
Федеральное государственное
бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Тверской государственный университет»

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ
ИЗУЧЕНИЯ КЛАСТЕРОВ,
НАНОСТРУКТУР
И НАНОМАТЕРИАЛОВ**

**PHYSICAL AND CHEMICAL ASPECTS
OF THE STUDY OF CLUSTERS,
NANOSTRUCTURES AND
NANOMATERIALS**

**FIZIKO-HIMIČESKIE ASPEKTY
IZUČENIÂ KLASTEROV,
NANOSTRUKTUR I NANOMATERIALOV**

МЕЖВУЗОВСКИЙ СБОРНИК НАУЧНЫХ ТРУДОВ

выпуск 11

ТВЕРЬ 2019

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145

ББК Ж36:Г5+В379

Ф50

Рецензирование статей осуществляется на основании Положения о рецензировании статей и материалов для опубликования в Межвузовском сборнике научных трудов «Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов».

Официальный сайт издания в сети Интернет:

<https://www.physchemaspects.ru>

Ф50 Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов [Текст]. – Тверь: Твер. гос. ун-т, 2019. – Вып. 11. – 680 с.

Зарегистрирован Федеральной службой по надзору в сфере связи, информационных технологий и массовых коммуникаций, свидетельство о регистрации СМИ ПИ № ФС 7747789 от 13.12.2011.

Издание составлено из оригинальных статей, кратких сообщений и обзоров теоретического и экспериментального характера, отражающих результаты исследований в области изучения физико-химических процессов с участием кластеров, наноструктур и наноматериалов физики, включая межфазные явления и нанотермодинамику. Сборник предназначен для научных и инженерно-технических работников, преподавателей ВУЗов, студентов и аспирантов. Издание подготовлено на кафедре общей физики Тверского государственного университета.

Переводное название: Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials

Транслитерация названия: Fiziko-himičeskie aspekty izučeniâ klasterov, nanostruktur i nanomaterialov

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145

ББК Ж36:Г5+В379

Print ISSN 2226-4442

Online ISSN 2658-4360

© Коллектив авторов, 2019

© Тверской государственнй университет, 2019

**ТЕРМИЧЕСКАЯ ЭВОЛЮЦИЯ КАЛЬЦИЙФОСФАТНОЙ
ПЕНОКЕРАМИКИ, ПОЛУЧЕННОЙ НА ОСНОВЕ
ГИДРОКСИАПАТИТА И МОНОКАЛЬЦИЙФОСФАТА
МОНОГИДРАТА**

В.К. Крутько¹, О.Н. Мусская¹, А.И. Кулак¹, Т.В. Сафронова²

¹ГНУ «Институт общей и неорганической химии

Национальной академии наук Беларуси»

220072, Республика Беларусь, Минск, ул. Сурганова, 9/1

²ФГБОУ ВО «Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова»

119991, Россия, Москва, Ленинские горы, 1

tsuber@igic.bas-net.by

DOI: 10.26456/pcascnn/2019.11.615

Аннотация: Введение в гидроксиапатитовую суспензию 15–85 масс.% порошка монокальцийфосфата моногидрата $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ после отжига при 1200 °С приводит к формированию резорбируемых кальцийфосфатных фаз (трикальцийфосфат, пирофосфат кальция), что позволяет регулировать фазовый состав пенокерамики.

Ключевые слова: кальцийфосфатная пенокерамика, гидроксиапатит, монокальцийфосфат моногидрат, термическая эволюция, пирофосфат кальция, трикальцийфосфат.

1. Введение

Интерес к кальцийфосфатным (КФ) биоматериалам в качестве костных имплантатов обусловлен химическим составом неорганической составляющей кости, представленной в основном гидроксиапатитом (ГА) $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$. Современные регенеративные методы лечения дефектов костной ткани предполагают использование пористых резорбируемых матриц [1-3], которые вводятся в дефект, участвуют во взаимодействии «кость-имплантат-среда» и по мере восстановления костной ткани резорбируются. Варьирование фазового состава КФ керамики позволяет управлять степенью ее резорбции. Керамические материалы, способные резорбироваться после обжига, включают фазы трикальцийфосфата (ТКФ) $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, пирофосфата кальция (ПФК) $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ и др. [4].

Неорганические (керамические) матрицы с определенной пористостью заданного фазового состава могут быть получены различными способами [5-8]. Прочность пористой матрицы повышается за счет создания порового пространства заданной геометрии. Керамические материалы с заданной геометрией порового пространства получают с использованием пенополиуретановых (ППУ) матриц, которые после отжига полностью удаляются [4, 7, 9, 10]. О получении КФ пенокерамики с использованием высококонцентрированных суспензий при взаимодействии КФ основных и кислых немного литературных данных, поэтому целью работы являлось исследование термической эволюции КФ

пенокерамики, полученной методом прямой реплики ППУ матриц с использованием порошковой смеси ГА (800 °С) / монокальцийфосфат моногидрат (МКФМ) при различном соотношении в среде 1–2 % поливинилового спирта (ПВС).

2. Постановка задачи

Кальцийфосфатную пенокерамику получали прямой репликой ППУ матриц марки GRANUFOAM (Китай) с размером ячеек 400–2000 мкм и пористостью 60–90 % с использованием суспензии порошка ГА с размером частиц 63–71 мкм, термообработанного при 800 °С с добавлением 15–85 масс.% порошка МКФМ $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (ЗАО «Вектон», Россия [11]) в среде 1–2 % раствора ПВС при соотношении КФ порошок / ПВС=1:2. Предварительное спекание образцов проводили при 800 °С в течение 5 ч; окончательный отжиг – при 1200 °С в течение 3 ч [9]. Пористость пенокерамики определяли по известной методике [10]. Статистическую прочность измеряли на аппарате ИПГ–1 при нагрузке 100 Н (что соответствует 7,6 МПа). Сканирующую электронную микроскопию (СЭМ) проводили на сканирующем электронном микроскопе LEO 1420 (Carl Zeiss, Германия), на поверхность образцов напыляли золото на установке K550X (Emitech, Англия). Дифференциально-термический анализ (ДТА) проводили на совмещенном термическом анализаторе STA 409 PC LUXX (NETZSCH, Германия) при скорости нагрева 5 °С/мин в потоке аргона и скорости подачи аргона 20 мл/мин (масса навески составила 40–50 мг). Рентгенофазовый анализ проводили на дифрактометре ADVANCE D8 (Bruker, Германия) при $\text{Cu}_{\text{K}\alpha} = 1,5405 \text{ \AA}$ с использованием баз данных [12].

3. Результаты и обсуждение

Оптимизирована методика получения КФ пенокерамики [9-10] путем уменьшения в два раза времени высушивания влажных образцов на тепловентиляторе до 15 мин и в сушильном шкафу при 60 °С до 30 мин; исключена стадия предварительной пропитки ППУ матриц 1% ПВС и замедлено взаимодействие между исходными порошками ГА (800 °С) и МКФМ за счет повышения вязкости суспензии и порядка смешивания порошков: к ГА суспензии добавляли порошок МКФМ.

Согласно СЭМ установлено, что ППУ матрицы имеют сквозную поровую структуру с некоторыми дефектами, такими как закрытые поры, неоднородность перемычек (см. рис. 1 а). Нанесение КФ суспензии на основе 1–2 % ПВС и последующая термообработка с полным отжигом ППУ матрицы нивелируют эти дефекты, за счет уплотнения и оплавления

частиц КФ порошка с образованием керамического каркаса. На СЭМ изображениях скола поверхности КФ пенокерамики после отжига видно (см. рис. 1 б), что она имеет однородную микропористую структуру, образованную округлыми «оплавленными» КФ конгломератами размером 3–10 мкм с макропорами диаметром 5–12 мкм и микропорами – менее 1 мкм.

Рис. 1. СЭМ изображения скола поверхности ППУ матрицы GRANUFOAM (а) и КФ пенокерамики после 1200 °С (б).

Выявлено, что КФ пенокерамика, полученная на основе суспензии ГА / МКФМ=76/24 и 1–2 % ПВС, полностью повторяет архитектуру ППУ матрицы с сохранением открытой пористости 60 % при объемной усадке в 1,6 раз, обладает низкой статической прочностью до 0,05 МПа, однако при хранении образцы не разрушаются. Увеличение концентрации ПВС до 2 % в суспензии не оказало влияния на прочность КФ пенокерамики, но при этом снизилось количество разрушенных образцов после отжига.

Образцы КФ пенокерамики, полученные на основе суспензии ГА / МКФМ=70/30 и 1 % ПВС, после отжига оказались высокопористыми, хрупкими и разрушались при незначительном механическом воздействии. Образцы КФ пенокерамики, полученные с использованием суспензии ГА / МКФМ=60/40 и 2 % ПВС, после отжига сохраняли форму, но вследствие низкой статической прочности 0,03 МПа при малом механическом воздействии частично разрушались. В результате образцы КФ пенокерамики, полученные на основе суспензии ГА / МКФМ=50/50 с 1 % ПВС, после отжига имели пористость 54 % и статическую прочность около 0,10 МПа. При этом увеличение концентрации ПВС до 2 % привело к разрушению такой КФ пенокерамики после отжига, что может быть связано со снижением взаимодействия порошков ГА и МКФМ вследствие повышения вязкости исходной пропитывающей суспензии.

Введение в ГА (800 °С) суспензию 15–85 масс.% порошка МКФМ

позволило регулировать фазовый состав КФ пенокерамики за счет образования ПФК. Согласно данным ДТА исходных механических смесей порошков ГА /МКФМ при различном соотношении видно, что термические превращения протекают в четыре стадии (см. рис. 2). На первой стадии эндоэффект при 130 °С свидетельствует о дегидратации ГА и образовании брушита $\text{CaHPO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$, и наиболее выражен для порошковых смесей с максимальным содержанием МКФМ. Второй эндоэффект при 240 °С свидетельствует о полном обезвоживании брушита и переходе его в модификацию монетит CaHPO_4 . В области температур 330–470 °С наблюдается выраженный экзоэффект, сопровождающийся значительным изменением массы до 10 % при максимальном содержании МКФМ и свидетельствующий об образовании ПФК, а на четвертой стадии при 780–850 °С происходит образование ТКФ, которые были идентифицированы на дифрактограммах.

Рис. 2. Термограммы исходных смесей ГА / МКФМ: 1 – 15/85, 2 – 30/70, 3 – 50/50, 4 – 70/30, 5 – 76/24, 6 – 85/15.

Изучено взаимодействие порошка ГА (800 °С) с 24–50 масс.% порошка МКФМ в исходной смеси до термообработки и из дифрактограмм видно (см. рис. 3 а и Таблицу), что взаимодействие между ГА и МКФМ происходит мгновенно на стадии механического смешивания с образованием брушита. При введении минимального количества порошка МКФМ происходит его полное превращение в брушит. Установлено, что с увеличением количества МКФМ в смеси значительно увеличивается количество брушита и начиная с 40 масс.% МКФМ появляется фаза

монетита, а при введении 50 масс.% МКФМ остается минимальное количество ГА и присутствует незначительное количество МКФМ (см. рис. 3 а и Таблицу).

После 1000°С в присутствии 40–50 масс.% порошка МКФМ происходит значительная аморфизация ГА и образование фаз β –ТКФ и ПФК (см. рис. 3 б и Таблицу). Повышение содержания порошка МКФМ до 50 масс.% приводит к образованию максимального количества ПФК (см. Таблицу), в присутствии которого ГА полностью переходит в β –ТКФ.

Установлено, что после отжига при 1200°С КФ пенокерамики, полученной на основе суспензии ГА (800°С) / МКФМ=76/24, происходит разложение ГА до α –/ β –ТКФ с преобладанием β –модификации и малым количеством ПФК (см. рис. 3 в и Таблицу). Причем незначительное увеличение количества МКФМ в пропитывающей суспензии до 30 масс.% приводит к повышению содержания α –ТКФ и ПФК.

Таблица. Соотношение КФ фаз в смеси ГА (800°С) / МКФМ до и после отжига

Соотношение КФ, масс. %		Фазовый состав смесей до прогрева, %			
ГА	МКФМ	ГА	брушит	монетит	МКФМ
76	24	29	71	–	–
70	30	28	72	–	–
60	40	6	89	5	–
50	50	2	89	8	1
Соотношение КФ, масс. %		Фазовый состав смесей после 1000°С, %			
ГА	МКФМ	ГА	α –ТКФ	β –ТКФ	ПФК
85	15	22	–	59	19
76	24	23	–	53	25
70	30	12	–	43	45
50	50	–	–	17	83
Соотношение КФ, масс. %		Фазовый состав КФ пенокерамики после 1200°С, %			
ГА	МКФМ	ГА	α –ТКФ	β –ТКФ	ПФК
76	24	–	31	63	6
70	30	–	35	40	25
60	40	–	–	13	87
50	50	–	–	6	94

Дальнейшее увеличение количества МКФМ в пропитывающей суспензии до 40–50 масс.% приводит к повышению содержания ПФК и снижению β –ТКФ. Следовательно, наличие порошка МКФМ в суспензии ГА (800°С) способствует образованию фаз ТКФ и ПФК, количество которых можно регулировать содержанием вводимого порошка МКФМ.

Рис. 3. Дифрактограммы смесей КФ порошков исходных (а), после 1000 °С (б) и КФ пенокерамики после 1200 °С (в) при соотношении ГА / МКФМ: 1 – 76/24, 2 – 70/30, 3 – 60/40, 4 – 50/50.

4. Заключение

Таким образом, получена КФ пенокерамика прямой репликой ППУ матриц марки GRANUFOAM с использованием пропитывающих суспензий состава ГА (800 °С) / 15–85 масс.% МКФМ / 1–2 % ПВС, и формированием пористой структуры с микропорами менее 1 мкм в процессе отжига при 1200 °С. Пенокерамика, полученная на основе суспензий ГА / МКФМ=76/24 и ГА / МКФМ=50/50 с 1% ПВС, имеет пористость 50–60 % и невысокую статическую прочность до 0,1 МПа. Установлено, что взаимодействие порошков ГА (800 °С) и МКФМ начинается сразу при смешивании с образованием брушита и монетита; после отжига образуются α -/ β -ТКФ и ПФК. При введении в ГА (800 °С) суспензию 40–50 масс.% порошка МКФМ после отжига содержание ПФК достигает 87–94 %, что способствует повышению механических свойств КФ пенокерамики.

Работа выполнена при финансовой поддержке программы «БРФФИ–РФФИ-2018» (проекты № X18P-063 бел. и № 18-53-00034 рос.).

Библиографический список:

1. **Tang, Z.** The material and biological characteristics of osteoinductive calcium phosphate ceramics / Z. Tang, X. Li, Y. Tan, H. Fan, X. Zhang // *Regenerative Biomaterials*. – 2018. – V. 5. – I. 1. – P. 43-59.
2. **Баринов, С.М.** Подходы к созданию пористых материалов на основе фосфатов кальция, предназначенных для регенерации костной ткани / С.М. Баринов, В.С. Комлев // *Неорганические материалы*. – 2016. – Т. 52. – № 4. – P. 383-391.
3. **Samavedi, S.** Calcium phosphate ceramics in bone tissue engineering: a review of properties and their influence on cell behavior / S. Samavedi, A.R. Whittington, A.S. Goldstein // *Acta Biomaterialia*. – 2013. – V. 9. – I. 9. – P. 8037-8045.
4. **Крутько, В.К.** Кальцийфосфатная пенокерамика на основе порошковой смеси гидроксиапатит–брушит / В.К. Крутько, О.Н. Мусская, А.И. Кулак и др. // *Стекло и керамика*. – 2019. – № 3. – С. 38-44.
5. **Krut'ko, V.K.** Thermal transformations of composites based on hydroxyapatite and zirconia / V.K. Krut'ko, A.I. Kulak, O.N. Musskaya // *Inorganic Materials*. – 2017. – V. 53. – I. 4. – P.429-436.
6. **Iatsenko, A.** Effect of sintering temperature on structure and properties of highly porous glass-ceramics / A. Iatsenko, O. Sych, T. Tomila // *Processing and Application of Ceramics*. – 2015. – V. 9. – I. 2. – P. 99-105.
7. **Çalışkan, F.** Fabrication of bioactive high porous hydroxyapatite ceramics / F. Çalışkan, Z. Tatlı, A. Sonkaya // *Academic Platform-Journal of Engineering and Science*. – 2015. – V. 3. – I. 2. – P. 8-13.
8. **Ocampo, J.I.** Porous bodies of hydroxyapatite produced by a combination of the gel-casting and polymer sponge methods / J.I.G. Ocampo, D.M.E. Sierra, C.P.O. Orozco // *Journal of Advanced Research*. – 2016. – V. 7. – I. 2. – P. 297-304.
9. **Крутько, В.К.** Влияние фазы трикальцийфосфата на прочность гидроксиапатитовой

пенокерамики в процессе термического отжига / В.К. Крутько, А.И. Кулак, О.Н. Мусская, Т.В. Сафронова // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2017. – Вып. 9. – С. 264-270.

10. **Крутько, В.К.** Кальцийфосфатная пенокерамика с регулируемой биоактивностью / В.К. Крутько, А.И. Кулак, О.Н. Мусская и др. // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2018. – Вып. 10. – С. 374-382.

11. Реактивы. Кальций фосфорно-кислый однозамещенный 1-водный. Технические условия: ГОСТ Р 10091-75. – Взамен ГОСТ 10091-62; введ. 01.07.1976.

12. Powder Diffraction File ICDD PDF-2 (SET 1-47).

References:

1. **Tang, Z.** The material and biological characteristics of osteoinductive calcium phosphate ceramics / Z. Tang, X. Li, Y. Tan, H. Fan, X. Zhang // *Regenerative Biomaterials*. – 2018. – V. 5. – I. 1. – P. 43-59.

2. **Barinov, S.M.** Approaches to the fabrication of calcium phosphate-based porous materials for bone tissue regeneration / S.M. Barinov, V.S. Komlev // *Inorganic Materials*. – 2016. – V. 52. – I. 4. – P. 339-346.

3. **Samavedi, S.** Calcium phosphate ceramics in bone tissue engineering: a review of properties and their influence on cell behavior / S. Samavedi, A.R. Whittington, A.S. Goldstein // *Acta Biomaterialia*. – 2013. – V. 9. – I. 9. – P. 8037-8045.

4. **Krut'ko, V.K.** Calcium phosphate foam ceramic based on hydroxyapatite–brushite powder mixture / V.K. Krut'ko, O.N. Musskaya, A.I. Kulak et al. // *Glass and Ceramics*. – 2019. – V. 76. – I. 3-4. – P. 113-118.

5. **Krut'ko, V.K.** Thermal transformations of composites based on hydroxyapatite and zirconia / V.K. Krut'ko, A.I. Kulak, O.N. Musskaya // *Inorganic Materials*. – 2017. – V. 53. – I. 4. – P. 429-436.

6. **Iatsenko, A.** Effect of sintering temperature on structure and properties of highly porous glass-ceramics / A. Iatsenko, O. Sych, T. Tomila // *Processing and Application of Ceramics*. – 2015. – V. 9. – I. 2. – P. 99-105.

7. **Çalışkan, F.** Fabrication of bioactive high porous hydroxyapatite ceramics / F. Çalışkan, Z. Tatlı, A. Sonkaya // *Academic Platform-Journal of Engineering and Science*. – 2015. – V. 3. – I. 2. – P. 8-13.

8. **Ocampo, J.I.** Porous bodies of hydroxyapatite produced by a combination of the gel-casting and polymer sponge methods / J.I.G. Ocampo, D.M.E. Sierra, C.P.O. Orozco // *Journal of Advanced Research*. – 2016. – V. 7. – I. 2. – P. 297-304.

9. **Krut'ko, V.K.** Influence of tricalcium phosphate phase on the strength of hydroxyapatite foam ceramics in the thermal annealing process / V.K. Krut'ko, A.I. Kulak, O.N. Musskaya, T.V. Safronova // *Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials*. – 2017. – I. 9. – P. 264-270. (In Russian).

10. **Krut'ko, V.K.** Calcium phosphate foam ceramics with regulated bioactivity / V.K. Krut'ko, A.I. Kulak, O.N. Musskaya et al. // *Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials*. – 2018. – I. 10. – P. 374-382. (In Russian).

11. Reagents. Calcium phosphoric acid monosubstituted 1-water. Specifications: GOST R 10091-75. – Vzaмен GOST 10091-62; Vved. 01.07.1976. (In Russian).

12. Powder Diffraction File ICDD PDF-2 (SET 1-47).

**THERMAL EVOLUTION OF CALCIUM PHOSPHATE FOAM CERAMICS OBTAINED ON
THE BASIS OF HYDROXYAPATITE AND MONOCALCIUM PHOSPHATE OF
MONOHYDRATE**

V.K. Krut'ko¹, O.N. Musskaya¹, A.I. Kulak¹, T.V. Safronova²

¹The Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus,
Minsk, Belarus

²Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia

DOI: 10.26456/pcascnn/2019.11.615

Abstract: The introduction of a 15–85 wt.% powder of monocalcium phosphate monohydrate $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ into the hydroxyapatite suspension after annealing at 1200 °C leads to the formation of resorbable calcium phosphate phases (tricalcium phosphate, calcium pyrophosphate), which makes it possible to control the phase composition of foam ceramics.

Keywords: calcium phosphate ceramic foam, hydroxyapatite, monocalcium phosphate monohydrate, thermal evolution, calcium pyrophosphate, tricalcium phosphate.

*Крутько Валентина Константиновна – к.х.н., доцент, заведующий лабораторией фотохимии и электрохимии ГНУ «Институт общей и неорганической химии Национальной академии наук Беларуси»
Мусская Ольга Николаевна – к.х.н., доцент, старший научный сотрудник лаборатории фотохимии и электрохимии ГНУ «Институт общей и неорганической химии Национальной академии наук Беларуси»
Кулак Анатолий Иосифович – член-корреспондент НАН Беларуси, д.х.н., профессор, директор ГНУ «Институт общей и неорганической химии Национальной академии наук Беларуси»
Сафронова Татьяна Викторовна – к.т.н., доцент, старший научный сотрудник факультета наук о материалах ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова»*

*Valentina K. Krut'ko – Ph. D., Assistant Professor, Head of the Laboratory of Photochemistry and Electrochemistry of Institute of General and Inorganic Chemistry of National Academy of Sciences of Belarus
Olga N. Musskaya – Ph. D., Assistant Professor, Senior Researcher of Photochemistry and Electrochemistry Laboratory of Institute of General and Inorganic Chemistry of National Academy of Sciences of Belarus
Anatoly I. Kulak – Corresponding Member, D. Sc., Professor, Director of Institute of General and Inorganic Chemistry of National Academy of Sciences of Belarus
Tatyana V. Safronova – Ph. D., Assistant Professor, Senior Researcher of Materials Science Faculty of Lomonosov Moscow State University*

Поступила в редакцию/received: 17.09.2019; после рецензирования/revised: 26.10.2019; принята/accepted 18.11.2019.