

УДК 666.3.022:542.65:546.41'33'18

СВОЙСТВА ПОРОШКА АМОРФНОГО ПИРОФОСФАТА КАЛЬЦИЯ, СИНТЕЗИРОВАННОГО С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ИОННОГО ОБМЕНА, ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ БИОКЕРАМИКИ

© 2015 г. Т. В. Сафронова, В. И. Путляев, С. А. Курбатова, Т. Б. Шаталова, Д. С. Ларионов, Д. А. Козлов, П. В. Евдокимов

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

e-mail: t3470641@yandex.ru

Поступила в редакцию 13.05.2015 г.

Разработан новый подход к синтезу порошка гидратированного аморфного пирофосфата кальция с формой частиц, близкой к изометричной, заключающийся в обработке водной суспензии кристаллического γ -пирофосфата кальция, состоящего из частиц пластинчатой морфологии, ионообменной смолой в H^+ -форме. Относительная плотность изготовленной из него керамики на основе пирофосфата кальция после обжига при $1000^\circ C$ составляет 80%. Достаточно низкая температура обжига для спекания керамики обусловлена повышенной активностью полученного порошка, вызванной особенностями его микроморфологии и фазового состава.

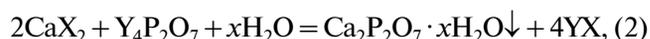
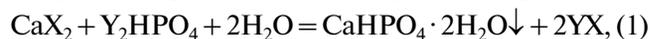
DOI: 10.7868/S0002337X15110093

ВВЕДЕНИЕ

Получение керамических материалов или композиционных материалов для медицины предполагает использование высокодисперсных порошков, полученных химическими методами, преимущественно осаждением из растворов. Если материал предназначен для лечения дефектов костной ткани, то такими порошками чаще всего бывают фосфаты кальция. Резорбироваться с достаточной скоростью способны фосфаты кальция с мольным соотношением $Ca/P \leq 1.5$. К высокотемпературным фосфатам кальция с таким соотношением относятся трикальцийфосфат $Ca_3(PO_4)_2$, пирофосфат $Ca_2P_2O_7$ и полифосфат кальция $Ca(PO_3)_2$. Растворяясь в организме, такие фосфаты кальция становятся источником ионов кальция и фосфат-ионов и со временем замещаются естественной костной тканью. Упомянутые фосфаты кальция являются нетоксичными, биосовместимыми, биоактивными, хорошо резорбируемыми [1, 2]. Трикальцийфосфат $Ca_3(PO_4)_2$ и гидроксиапатит $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$, являясь компонентами коммерчески доступных препаратов и материалов, применяемых в медицинской практике, продолжают оставаться и объектами интенсивных исследований [3]. В отличие от трикальцийфосфата и гидроксиапатита порошки фосфатов кальция с конденсированными фосфат-ионами, а также материалы на их основе исследованы в меньшей степени.

Пирофосфат кальция может быть получен в результате термической конверсии гидратированных орто- или пирофосфатов кальция, которые в свою очередь синтезируют по обменным реакциям из водных растворов солей кальция и вод-

ных растворов орто- [4] и пирофосфатов калия, натрия и аммония [5], в том числе и в результате кислотно-основного взаимодействия фосфорной кислоты и гидроксида кальция [6] или кислого и основного фосфатов [7–9]. В общем виде реакции, отражающие синтез гидратированных орто- и пирофосфатов с мольным соотношением $Ca/P = 1$, могут быть представлены следующим образом:



где $X - NO_3^-, Cl^-, CH_3COO^-$, $Y - NH_4^+, K^+, Na^+$.

Химическая предыстория порошков существенно влияет на их микроморфологию. Частицы порошка пирофосфата кальция, полученные в результате термической конверсии порошков брусита $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$ или монетита $CaHPO_4$, имеют пластинчатую морфологию, наследуемую от гидратированных предшественников [10]. Частицы порошка пирофосфата кальция, полученного из гидратированного, как правило, рентгеноаморфного пирофосфата кальция ($Ca_2P_2O_7 \cdot xH_2O$), имеют форму, близкую к изометричной [11]. При получении керамических композитов, содержащих фазу пирофосфата кальция, предпочтительно использование порошков, состоящих из равноосных частиц, поскольку такая форма способствует получению более плотной упаковки частиц и, следовательно, созданию благоприятных условий их спекания. Твердофазное спекание фосфатной керамики осложнено низкой скоростью массопереноса [12]; причем лимитирующей стадией является, очевидно, диффузия крупного многозарядного аниона. Интенсификация спекания в

присутствии паров воды указывает на механизм переноса фосфатных ионов через газовую фазу в форме полифосфорных кислот [13]. В этой связи аморфный гидратированный пирофосфат кальция – идеальный прекурсор для получения пирофосфатной керамики методом твердофазного спекания, поскольку его термолит создает атмосферу паров воды, а избыточная свободная энергия, заключенная в аморфном веществе, является дополнительным стимулом к рекристаллизации.

Следует отметить, что при синтезе пирофосфата образуются сопутствующие продукты реакции с общей формулой YX (см. реакции (1) и (2)). Роль сопутствующего продукта реакции в последующем получении керамических или композиционных материалов может быть многообразной [14]. Если порошок предполагается использовать в качестве наполнителя в композиционном материале с полимерной матрицей, то сопутствующие продукты реакции должны быть биосовместимыми. Небольшие количества окклюдированных или адсорбированных продуктов, оставшихся в порошке после очистки, не нанесут вреда организму при имплантации. Такими биосовместимыми сопутствующими продуктами реакции при синтезе гидратированных орто- или пирофосфатов кальция являются H_2O , $NaCl$, KCl и в меньшей степени $NaCH_3COO$, KCH_3COO . Сохранение в составе порошка сопутствующих продуктов реакции, содержащих ионы калия или натрия, при термообработке порошков или получении керамики приведут к изменению фазового состава материала. В этой связи при получении керамики или порошка заданного фазового состава предпочтительным является использование таких реакций для синтеза, в которых сопутствующие продукты реакции можно удалить в процессе термообработки. В рамках реакций (1) и (2) таким продуктом является NH_4NO_3 , что предполагает использование пирофосфата аммония в качестве одного из реагентов. Указанный чистый реактив не относится к числу коммерчески доступных. Недостатком естественного способа его синтеза – нейтрализации аммиаком пирофосфорной кислоты – является низкое качество промышленной $H_4P_2O_7$, получаемой методом термической конверсии H_3PO_4 . Продукты термической конверсии помимо пирофосфорной и ортофосфорной кислот содержат различные полифосфорные кислоты [15].

В то же время пирофосфорная кислота может быть получена с использованием ионного обмена, например из водного раствора пирофосфата натрия [16]. Приготовленная таким образом кислота может быть использована для синтеза пирофосфатов аммония или пирофосфатов, образованных иными катионами. Процесс ионного обмена характеризуется некоторой константой равновесия и, следовательно, протекает не полностью.

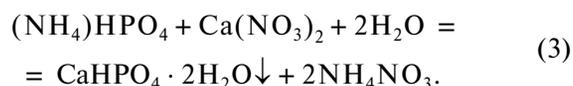
Поэтому из водного раствора пирофосфата натрия ионным обменом с использованием катионита в H^+ -форме возможно получение раствора пирофосфорной кислоты, в котором содержится некоторое количество ионов натрия. Для устранения примеси ионов натрия в растворе пирофосфорной кислоты в настоящей работе предлагается ее синтез с использованием ионного обмена из предварительно полученного пирофосфата кальция с частицами пластинчатой морфологии. Применение пирофосфата кальция для получения пирофосфорной кислоты позволяет, во-первых, провести более глубокий ионный обмен, поскольку константа связывания смолой многозарядных катионов заметно выше, чем однозарядных. Во-вторых, осаждение из нейтрализованного раствора пирофосфорной кислоты позволяет получить порошок аморфного пирофосфата кальция, активность которого в процессах спекания должна быть априори выше, чем кристаллических порошков, полученных термолитом.

Таким образом, цель данной работы состояла в разработке нового подхода к синтезу активного порошка пирофосфата кальция, состоящего из равноосных частиц и содержащего удаляемые при термообработке сопутствующие продукты реакции, а также получении пирофосфатной керамики на основе данного порошка.

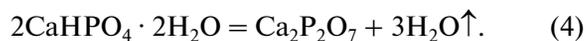
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

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

Брушит $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$ синтезировали из 1 М водных растворов гидрофосфата аммония и нитрата кальция при комнатной температуре без регулирования pH в соответствии с реакцией



Полученный осадок отделяли от маточного раствора на воронке Бюхнера и сушили при комнатной температуре. Микрофотография порошка брушита после синтеза представлена на вставке рис. 2. Пирофосфат кальция получали, проводя термолит при $500^\circ C$ в течение 2 ч в соответствии с реакцией



Топотактический характер реакции дегидратации (4) приводит к тому, что агрегаты частиц порошка пирофосфата кальция в виде γ -модификации наследуют исходную пластинчатую форму частиц брушита (рис. 2).

Ионообменную смолу марки КУ-2-8 в H-форме готовили к использованию, выдерживая ее в дистиллированной воде в течение 30 мин при со-

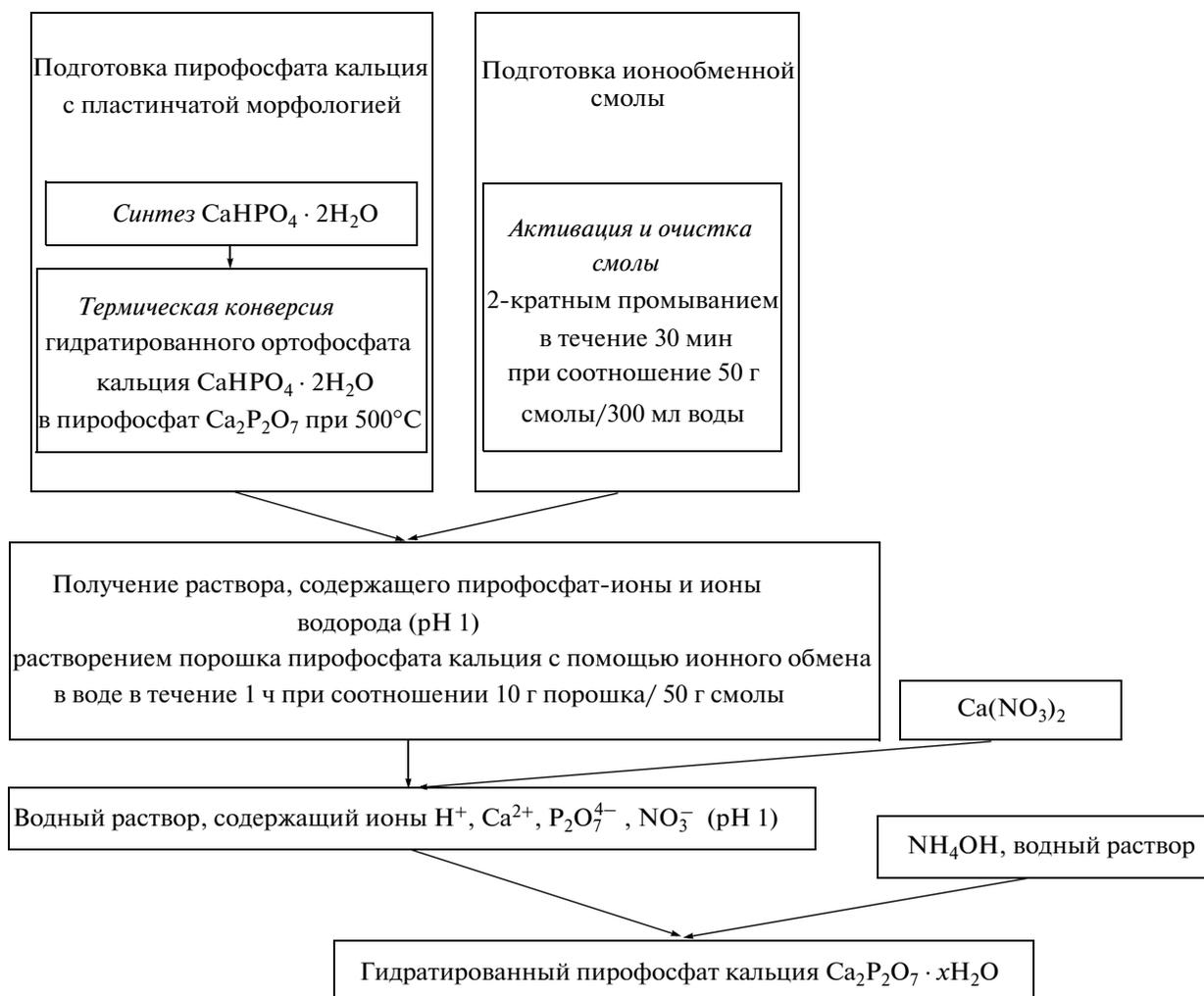
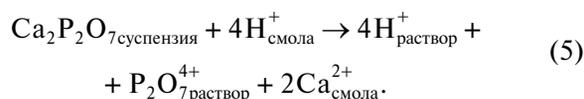


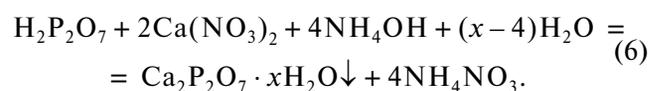
Рис. 1. Схема получения порошка гидратированного пирофосфата кальция $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot x\text{H}_2\text{O}$.

отношении 50 г смолы/ 300 мл воды. Смолу после промывания отделяли от жидкости фильтрованием на воронке Бюхнера. Данную операцию повторяли дважды. После промывания ионообменную смолу в количестве 50 г помещали в 200 мл дистиллированной воды и добавляли 10 г предварительно подготовленного порошка пирофосфата кальция $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$. Протекающий при этом ионный обмен может быть отражен схемой



В течение ≈ 1 ч суспензия пирофосфата кальция $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ в присутствии ионообменной смолы превращалась в прозрачный раствор, содержащий ионы водорода и пирофосфат-ионы. При этом pH раствора становился равным 1. Затем полученный прозрачный раствор отделяли от смолы фильтрованием на воронке Бюхнера.

К полученному ионным обменом прозрачному раствору добавляли нитрат кальция в количестве, необходимом для получения пирофосфата кальция с формой частиц, близкой к изометричной, и рассчитанном в предположении, что весь исходный пирофосфат кальция с частицами пластинчатой морфологии в результате ионного обмена преобразовался в пирофосфорную кислоту. На данном этапе раствор оставался прозрачным и содержал ионы водорода, ионы кальция, пирофосфат-ионы и нитрат-ионы. Нейтрализацию указанного раствора до pH 7 проводили, добавляя водный раствор аммиака. При этом наблюдали постепенное образование аморфного осадка. Процессы, протекающие на данном этапе, формально могут быть отражены реакцией



Условия проведения ионного обмена и последующей нейтрализации раствора могут быть по-

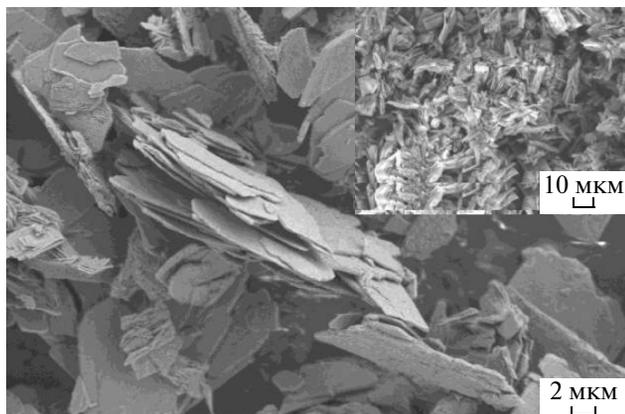


Рис. 2. РЭМ-снимок порошка пиррофосфата кальция $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ с пластинчатой морфологией, полученного термолизом брушита (на вставке РЭМ-снимок брушита).

няты из анализа ионных равновесий (программный комплекс MEDUSA/HYDRA [17]), которые резюмированы нами в виде диаграммы областей существования преимущественных ионных форм в системе $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7 - \text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7 - \text{H}_2\text{O}$ (рис. 3) в широком диапазоне общей концентрации пиррофосфата $[\text{P}_2\text{O}_7^{4-}]_{\text{общ}} = 10^{-3} - 10$ М. Видно, что при $\text{pH} < 2$ не происходит связывания протонированных пиррофосфатных форм ионами кальция, а при проведении нейтрализации полученного раствора кислоты не следует создавать $\text{pH} > 7-8$ во избежание образования относительно прочных кальций-пиррофосфатных комплексов $\text{CaP}_2\text{O}_7^{2-}$ и $\text{CaOH} \cdot \text{P}_2\text{O}_7^{3-}$.

Для исследования термической эволюции синтезированного порошка образцы, отпрессованные без использования дополнительного связующего при удельном давлении прессования 50 МПа, обжигали в интервале $700-1000^\circ\text{C}$ с шагом 100°C , выдержкой при конечной температуре в течение 2 ч и скоростью нагрева $5^\circ\text{C}/\text{мин}$.

Рентгенофазовый анализ (РФА) синтезированного порошка и образцов после термообработки проводили на дифрактометре Rigaku D/Max-2500 с вращающимся анодом (Япония). Для качественного определения фаз использовали базу данных ICDD PDF2 [18]. Съемку вели в режиме на отражение с использованием CuK_α -излучения ($2\theta = 2^\circ-60^\circ$, шаг 0.02° , скорость регистрации спектров $5^\circ/\text{мин}$). Термический анализ (ТА) выполняли на термоанализаторе STA 409 PC Luxx (NETZSCH, Германия). Исследование состава образующейся при разложении образцов газовой фазы проводили при помощи квадрупольного масс-спектрометра QMS 403C Aeolos, совмещенного с термоанализатором STA 409 PC Luxx. Масс-спектры записывали для массовых чисел 18 и 17 (отвечают H_2O и OH), 15 (NH_3), 30, 44 и 46 (NO , N_2O и NO_2 соот-

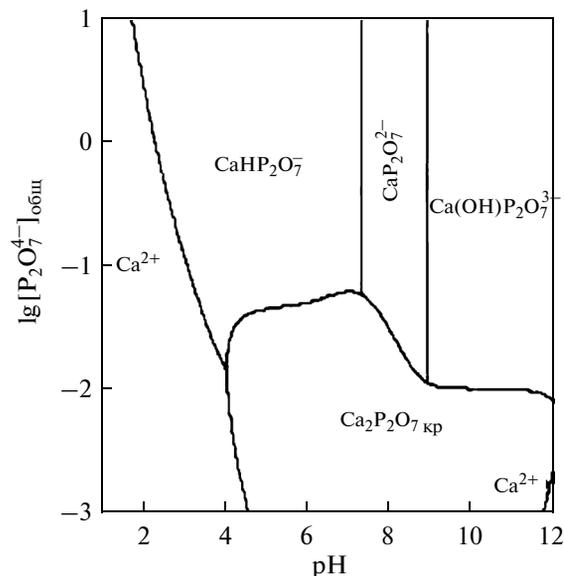


Рис. 3. Диаграмма преимущественных ионных форм в растворах, содержащих $[\text{Ca}^{2+}]_{\text{общ}} = 10^{-2}$ М и $[\text{P}_2\text{O}_7^{4-}]_{\text{общ}} = 10^{-3}-10$ М, при 25°C и ионной силе $I = 2$ М (поле $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ кр соответствует твердой фазе пиррофосфата кальция).

ветственно). Скорость нагрева $10^\circ\text{C}/\text{мин}$, интервал температур $40-1000^\circ\text{C}$. Масса образца составляла не менее 10 мг. Микроструктуру образцов синтезированного порошка и порошка после термообработки исследовали методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) на микроскопе LEO SUPRA 50VP (Carl Zeiss, Германия; автоэмиссионный источник); съемку осуществляли в режиме низкого вакуума при ускоряющем напряжении 20 кВ (детектор вторичных электронов VPSE) и при напряжениях 3–20 кВ (детектор SE2). Микроморфологию индивидуальных частиц гидратированного аморфного пиррофосфата кальция изучали методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на микроскопе Libra 200 (Carl Zeiss, Германия; автоэмиссионный источник, монохроматор) при ускоряющем напряжении 200 кВ.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

По данным РФА (рис. 4), синтезирован рентгеноаморфный продукт, который, исходя из того, что известен качественный и количественный составы использованных растворов, может представлять собой смесь гидратированного пиррофосфата кальция и сопутствующего продукта – нитрата аммония.

Микроморфология синтезированного порошка представлена на рис. 5. Агрегаты частиц порошка имеют форму, близкую к сферической, размер глобул при этом составляет 2–10 мкм.

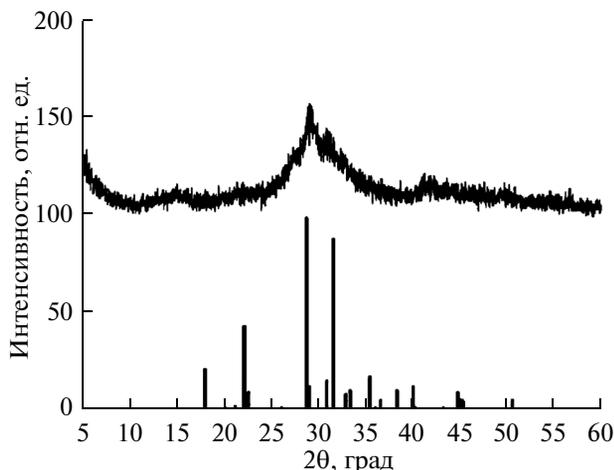


Рис. 4. Дифрактограмма порошка гидратированного пирофосфата кальция $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ после синтеза; штрих-диаграмма соответствует нитрату аммония (#43-1431 PDF2).

ПЭМ-исследование позволяет выявить структуру первичных частиц — равноосных и мезопористых образований с размерами 20–50 нм. Сопутствующий продукт — нитрат аммония — кристаллизуется из маточного раствора, заполняющего мезопоры и пустоты между частицами в их агрегатах. В последнем случае его удается зафиксировать в виде правильных морфологических форм, отличных от равноосных частиц пирофосфата (указаны стрелками на рис. 5).

Поведение полученного пирофосфата кальция при формовании позволяет описать его как “мягкий” порошок, что связано с особенностями его микроморфологии. Кроме того, присутствие нитрата аммония оказывает, по-видимому, пластифицирующий эффект. По крайней мере таблетки из пирофосфата кальция, приготовленного термоллизом брусита по реакции (4), при том же давлении прессования демонстрируют наличие перепрессовочных трещин. Микрофотография скола таблетки, отпрессованной при давлении 50 МПа из аморфного $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, содержащего сопутствующий продукт реакции нитрат аммония, представлена на рис. 6. Плотность данного образца после прессования невысока и составляет 40% относительно плотности β -пирофосфата кальция (3.09 г/см^3), однако на микрофотографии (рис. 6) можно заметить очень плотные участки (отмечены стрелками), которые, вероятно, содержат также нитрат аммония.

Данные ТА (рис. 7) свидетельствуют о том, что общая потеря массы при нагревании порошка до 1000°C составляет 24.3%. Дифференцирование кривой изменения массы позволяет выявить значения температур, соответствующих наибольшей скорости потери массы на отдельных этапах. Тем-

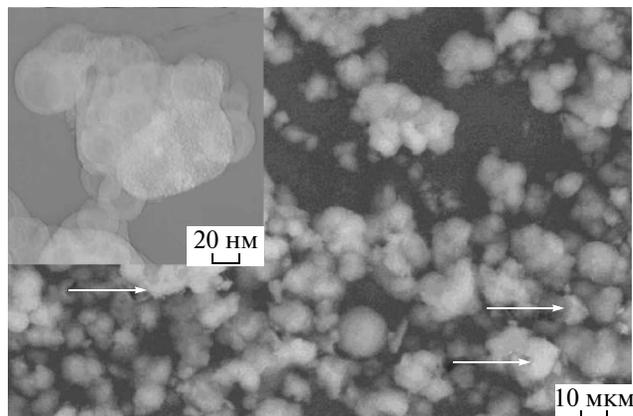


Рис. 5. РЭМ-снимок порошка гидратированного пирофосфата кальция $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ после синтеза (стрелки указывают на отличные от пирофосфата кальция морфологические формы кристаллов нитрата аммония); на вставке — ПЭМ-изображение первичных частиц порошка.

пература 100°C в интервале от 40 до 220°C соответствует потере физически связанной, адсорбированной воды. Потеря массы на этом этапе составляет 11.7%. Температура 275°C в интервале 220 – 540°C соответствует процессу дегидратации и образованию безводного β -пирофосфата кальция. Потеря массы на втором этапе составляет 10.4%. Данные масс-спектропии (рис. 7) подтверждают выделение воды в этих температурных интервалах, поскольку имеющие аналогичный характер кривые, соответствующие массам 18 (H_2O) и 17 (HO) (на рис. 7 показана только первая кривая), содержат пики в этих интервалах при 100 и 275°C . Кроме того, во втором температурном интервале наблюдаются пики для кривых, отража-

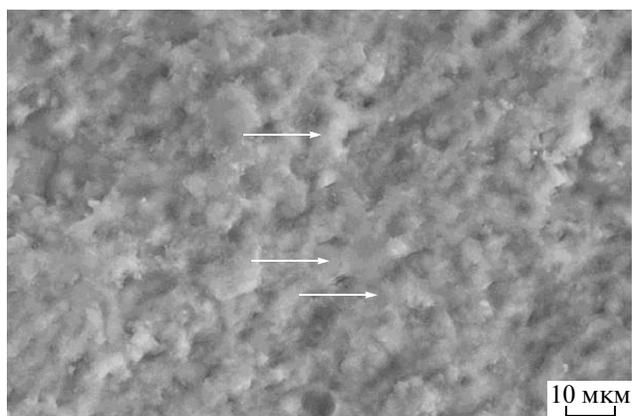


Рис. 6. РЭМ-снимок скола таблетки, отпрессованной из синтезированного порошка гидратированного пирофосфата кальция $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ при давлении прессования 50 МПа (стрелки указывают на плотные области прессовки).

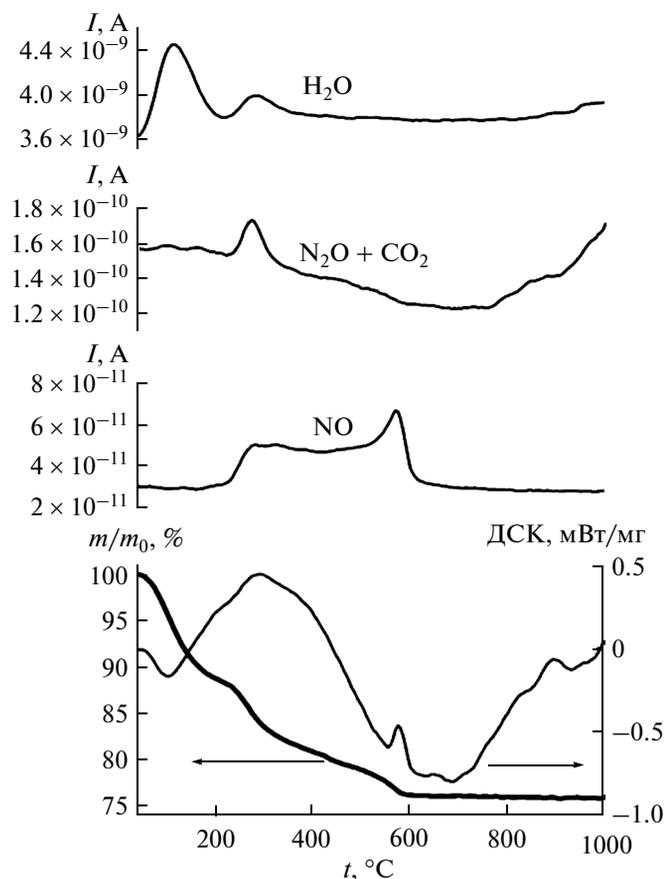


Рис. 7. Синхронный термический анализ порошка гидратированного пирофосфата кальция $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot x\text{H}_2\text{O}$; масс-спектрометрические кривые даны для следующих массовых чисел: 18 (H_2O), 44 (смесь CO_2 и N_2O), 30 (NO).

ющих выделение частиц с массами 44 (N_2O и/или CO_2), 30 (NO) и 46 (NO_2) (показаны первая и вторая кривые). Температура 500°C в интервале $540\text{--}600^\circ\text{C}$ соответствует выделению частиц с массой 30 (NO) и 46 (NO_2). Потеря массы на третьем этапе составляет 2.1%. Присутствие в составе отходящих газов упомянутых оксидов азота подтверждает присутствие нитрата аммония, являющегося сопутствующим продуктом реакции в синтезированном порошке. Последний максимум скорости выделения оксидов азота наблюдается при температуре 570°C , на кривой ДТА (ДСК) при этом фиксируется экзоэффект, соответствующий кристаллизации аморфного пирофосфата кальция в $\beta\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$. Полностью NH_4NO_3 удаляется к 700°C . Масс-спектрометрические кривые указывают также на выделение незначительных количеств паров воды во всем температурном интервале и углекислого газа при температурах выше 800°C ; однако эти количества столь незначительны, что практически не фиксируются на кривой изменения массы образца. Учитывая данные ТА о потерях массы на разных

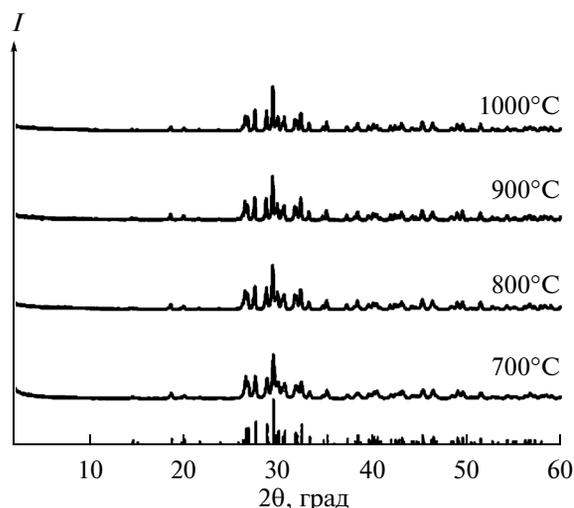


Рис. 8. Дифрактограммы образцов, прокаленных при различных температурах в интервале $700\text{--}1000^\circ\text{C}$; штрих-диаграмма, соответствует β -пирофосфату кальция (#9-346 PDF2).

этапах, состав синтезированного рентгеноаморфного гидратированного пирофосфата кальция с достаточной степенью точности может быть отражен формулой $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. После термообработки синтезированного порошка в интервале температур $700\text{--}1000^\circ\text{C}$ с выдержкой при конечной температуре 2 ч, фазовый состав образцов по данным РФА (рис. 8) был представлен β -пирофосфатом кальция.

Процессы уплотнения, протекающие в прессовках аморфного пирофосфата кальция и брушита, отражают кривые изменения линейных размеров (диаметра) сформованных таблеток в зависимости от температуры термообработки (рис. 9). Потеря массы для образцов аморфного пирофосфата кальция после термообработки при всех температурах в интервале $700\text{--}1000^\circ\text{C}$ составила 29%. Потеря массы образцов после термообработки, включающей продолжительную изотермическую выдержку, несколько выше значений потери массы, полученной в политермическом режиме без выдержки, что мы связываем с выделением хемосорбированной воды из пирофосфатной керамики. Плотность, составлявшая после прессования 1.2 г/см^3 , после обжига при 1000°C составила $2.4(\pm 0.1)\text{ г/см}^3$ или $80(\pm 3)\%$. При обжиге образцов, отпрессованных из брушита, также дающего в указанном интервале температур фазу β -пирофосфата кальция, плотность 80% достигается лишь при 1100°C [19]. Данный факт позволяет утверждать, что синтетический рентгеноаморфный порошок гидратированного пирофосфата кальция с формой частиц, близкой к изометричной, действительно является более активным к спеканию, чем кристаллический гидратированный гидроортофосфат кальция (с таким же количеством кристаллизационной воды) с пластинчатой формой частиц. Интересно

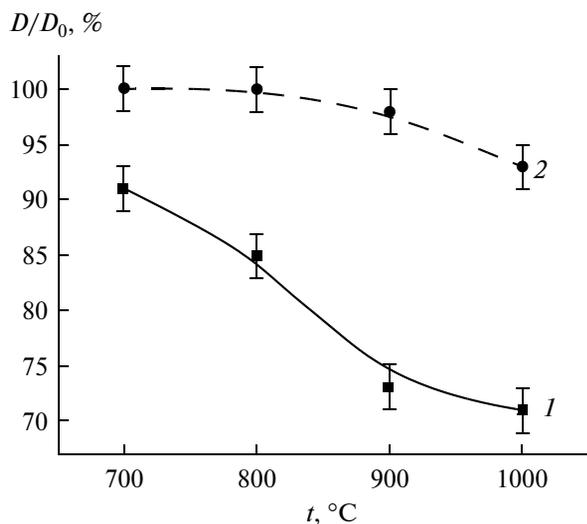


Рис. 9. Зависимость относительного диаметра керамических образцов, изготовленных из порошка гидратированного пирофосфата кальция со сферической морфологией (1) и из порошка брусшита с пластинчатой морфологией (2), от температуры обжига.

отметить, что склонность керамики из аморфного пирофосфата к рекристаллизации не исчерпывается сразу после превращения его в β - $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ при 570°C , а наблюдается вплоть до 850°C , после чего скорость уплотнения замедляется (рис. 9). Можно предположить, что заметный вклад в процессы массопереноса вносит перенос пирофосфатного аниона через газовую фазу в присутствии постоянно выделяющихся из образца паров воды.

Отсутствие дополнительного стимула к рекристаллизации у образца пирофосфатной керамики из брусшита хорошо видно при сравнении микроstructures обоих образцов (рис. 10). Керамика, сформованная из рентгеноаморфного порошка гидратированного пирофосфата кальция, содержит заметное количество пор размером $1\text{--}3\ \mu\text{м}$. Дальнейшее уплотнение может потребовать повышения температуры (что проблематично в силу близости фазового перехода $\beta \rightleftharpoons \alpha$ - $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$) или перевода спекания в жидкофазный режим. Однако достигнутые микроструктура и плотность керамического материала на основе пирофосфата кальция вполне приемлемы для изготовления изделий биомедицинского назначения. Для эффективной интеграции в костную ткань подобная керамика должна обладать бимодальной пористостью. Поры с размером $1\text{--}3\ \mu\text{м}$ обеспечивают шероховатость поверхности, необходимую для закрепления и распластывания остеогенных клеток. Макропористость (поры более крупной моды в $100\text{--}1000\ \mu\text{м}$) в таком материале может быть сформирована одним из известных способов [20], наиболее перспективным из которых является

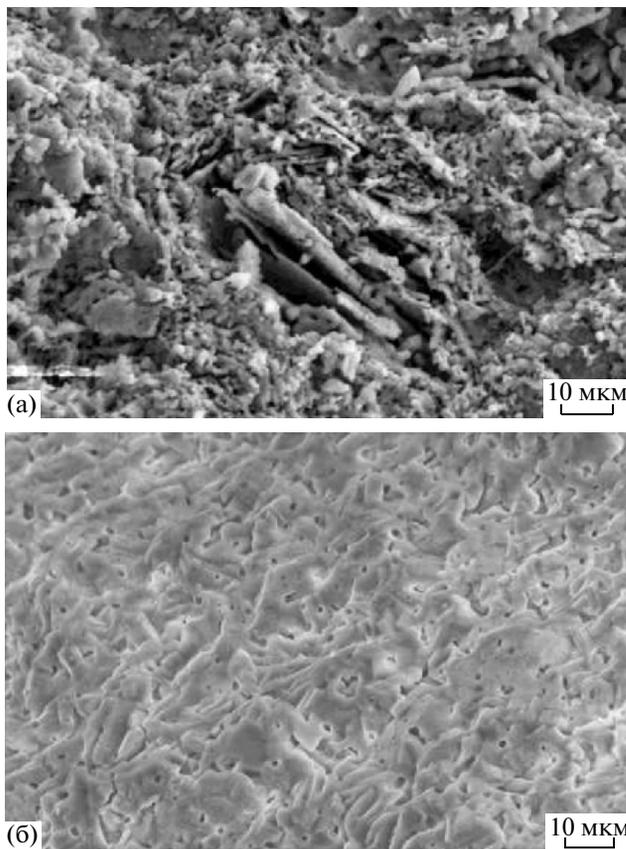


Рис. 10. Микрофотографии скола керамических образцов после обжига при 1000°C в течение 2 ч: из брусшита (а), из синтетического рентгеноаморфного порошка гидратированного пирофосфата кальция (б).

трехмерная печать, например с использованием формования из керамических суспензий [21].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработан новый подход к синтезу аморфного гидратированного пирофосфата кальция, формула которого, рассчитанная по данным термического анализа, может быть представлена как $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Предложенная методика, в которой используется ионный обмен, позволяет преобразовать порошок безводного кристаллического пирофосфата кальция с пластинчатой формой частиц в порошок аморфного гидратированного пирофосфата кальция, состоящего из равноосных частиц. Повышенная активность такого порошка к спеканию, обусловленная особенностями микроморфологии и фазового состава, позволяет изготовить из него однофазную пирофосфатную биокерамику с плотностью 80% при температурах не выше 1000°C .

Работа выполнена с использованием оборудования, приобретенного за счет средств Программы развития Московского университета. Проведенные

исследования поддержаны грантами РФФИ (13-08-1056, 14-08-31699, 15-03-09387, 15-08-99597).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Баринов С.М.* Керамические и композиционные материалы на основе фосфатов кальция для медицины // *Успехи химии*. 2010. Т. 79. № 1. С. 15–32.
2. *Bohner M., Lemaire J.* Can Bioactivity be Tested In Vitro with SBF Solution? // *Biomaterials*. 2009. V. 30. P. 2175–2179.
3. SPECIAL SECTION: BIO 2011 // *J. Am. Ceram. Soc.* 2012. V. 95. № 9. P. 2679–3011.
4. *Safronova T.V., Kuznetsov A.V., Korneychuk S.A., Putlyaev V.I., Shekhirev M.A.* Calcium Phosphate Powders Synthesized from Solutions with $[Ca^{2+}]/[PO_4^{3-}] = 1$ for bioresorbable Ceramics // *Cent. Eur. J. Chem.* 2009. V. 7. № 2. P. 184–191.
5. *Safronova T.V., Putlayev V.I., Bessonov K.A., Ivanov V.K.* Ceramics Based on Calcium Pyrophosphate Nanopowders // *Process. Appl. Ceram.* 2013. V. 7. № 1. P. 9–14.
6. *Oliveira C., Georgieva P., Rocha F., Ferreira A., de Azevedo S.F.* Dynamical Model of Brushite Precipitation // *J. Cryst. Growth*. 2007. V. 305. № 1. P. 201–210.
7. *Engstrand J., Persson C., Engqvist H.* The Effect of Composition on Mechanical Properties of Brushite Cements // *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.* 2014. V. 29. P. 81–90.
8. *Tamimi F., Sheikh Z., Barralet J.* Dicalcium Phosphate Cements: Brushite and Monetite, Review Article // *Acta Biomater.* 2012. V. 8. № 2. P. 474–487.
9. *Гурин А.Н., Комлев В.С., Фадеева И.В., Баринов С.М.* Костные кальций-фосфатные цементы. Применение в челюстно-лицевой хирургии и хирургической стоматологии // *Стоматология*. 2011. № 5. С. 64–72.
10. *Toshima T., Hamai R., Tafu M., Takemura Y., Fujita S., Chohji T., Tand S., Li S., Qin G.W.* Morphology Control of Brushite Prepared by Aqueous Solution Synthesis // *J. Asian Ceram. Soc.* 2014. V. 2. P. 52–56.
11. *Сафронова Т.В., Путляев В.И., Шехирев М.А., Третьяков Ю.Д.* Способ получения активного к спеканию порошка пирофосфата кальция: Патент РФ RU 2395450, 27.07.2010.
12. *Сафронова Т.В., Путляев В.И.* Медицинское неорганическое материаловедение в России: кальций-фосфатные материалы // *Наносистемы: физика, химия, математика*. 2013. Т. 4. № 1. С. 24–47.
13. *Bernache-Assollant D., Ababou A., Champion E., Heughebaert M.* Sintering of Calcium Phosphate Hydroxyapatite $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$. I. Calcination and Particle Growth // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2003. V. 23. P. 229–241.
14. *Safronova T.V.* Phase Composition of Ceramic Based on Calcium Hydroxyapatite Powders Containing Byproducts of the Synthesis Reaction // *Glass Ceram.* 2009. V. 66. № 3–4. P. 136–139.
15. *Жданов Ю.Ф.* Химия и технология полифосфатов. М.: Химия, 1979. 240 с.
16. *Farr T.D., Fleming J.D.* The System Ammonia-Pyrophosphoric Acid-Water at 0 and 25°C // *J. Chem. Eng. Data*. 1965. V. 10. № 1. P. 20–21.
17. *Puigdomenech I.* MEDUSA: Make Equilibrium Diagrams Using Sophisticated Algorithms. URL: www.ke-mi.se/medusa.
18. <http://www.icdd.com/>
19. *Safronova T.V., Putlyaev V.I., Shekhirev M.A., Kuznetsov A.V.* Composite Ceramic Containing a Bioresorbable Phase // *Glass Ceram.* 2007. V. 64. № 3–4. P. 102–106.
20. *Stuart A.R., Gonzenbach U.T., Tervoort E., Gauckler L.J.* Processing Routes to Macroporous Ceramics: A Review // *J. Am. Ceram. Soc.* 2006. V. 89. № 6. P. 1771–1789.
21. *Евдокимов П.В.* Синтез двойных фосфатов $Ca_{(3-x)}M_{2x}(PO_4)_2$ (M=Na, K) для создания макропористой биокерамики со специальной архитектурой: Автореф. дис.... к. х. н. 2014.