

Р 2045

Материаловедение

Научно-технический журнал

2 2011



Материаловедение

2 (167) '2011

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

Издается с февраля 1997 г.

Журнал переводится на английский язык и выпускается издательством "Pleiades Publishing Ltd." в журнале "Inorganic Materials: Applied Research", распространение которого осуществляет издательство "Springer"

Рекомендован ВАК для публикации результатов диссертаций на соискание ученых степеней кандидата и доктора наук по специальностям: машиностроение; химия; металлургия и материаловедение; физика

Редакционная коллегия

Главный редактор

академик РАН К.А. СОЛНЦЕВ

Заместители главного редактора:

чл.-корр. РАН С.М. БАРИНОВ

д-р физ.-мат. наук проф. А.М. ГЛЕЗЕР

д-р техн. наук проф. С.Б. МАСЛЕНКОВ

Ответственный секретарь журнала:

канд. техн. наук В.С. КОМЛЕВ

Россия

Андреевский Р. А., Белоусов В. В., Бланк В. Д.,
Бокштейн Б. С., Бузник В. М., Бурханов Г. С.,
Валиев Р. З., Викарчук А. А., Головин Ю. И.,
Грановский А. Б., Дембовский С. А.,
Добаткин С. В., Емельяненко А. М.,
Ермаков А. Е., Иевлев В. М.,
Исхаков Р. С., Калинин Б. А., Калашкин С. Д.,
Картин Ю. Ф., Классен Н. В., Ковалевский М. А.,
Колобов Ю. Р., Котенев В. А., Кушев С. Б.,
Ладьянов В. И., Ланин А. Г., Лотков А. И.,
Мальцев Е. И., Микитаев А. К.,
Никулин С. А., Огарев В. А., Плотноков В. С.,
Прокошкин С. Д., Разов А. И., Светлов И. Л.,
Соколов В. В., Страумал Б. Б., Томилин И. А.,
Третьяков Ю. Д., Фармаковский Б. В.,
Шамрай В. Ф., Швиндлерман Л. С.,
Шефтель Е. Н.

Зарубежные страны

Беларусь: Витязь П. А., Роман О. В., Рубаник В. В.

Германия: Дивинский С., Готтштайн Г.,

Новиков В. Ю.

Израиль: Гликман Е. Э., Клингер Л. М.,

Рабкин Е. И.

Канада: Браиловский В.

Латвия: Муктепавела Ф.

США: Витек В., Ройтбурд А. Л., Фарбер Б. Я.

Украина: Гусак А. М., Мильман Ю. В.,

Скороход В. В., Фирстов С. А., Шпак А. П.

Чехия: Пайдар В.

Эстония: Угасте И.

Япония: Виноградов А.

Ведущий редактор И.В. Богданова

При использовании материалов журнала в любой
форме ссылка на журнал обязательна.

За достоверность информации и рекламы
ответственность несут авторы и рекламодатели.

Адрес издательства:

107076, Москва, Строминский пер., 4

Телефон: (499) 748-20-52

Факс: (499) 164-47-74

E-mail: admin@nait.ru http://www.nait.ru

© ООО «Наука и технологии», 2011

Физические основы материаловедения

Шоркин В.С., Фроленкова Л.Ю., Азаров А.С. Учет влияния тройного

взаимодействия частиц среды на поверхностные и адгезионные

свойства твердых тел 2

Счастливец В.М., Калетина Ю.В., Фокина Е.А. Особенности влияния

магнитного поля на стабилизированный аустенит в сталях и сплавах. 8

Структура и свойства материалов

Бойко В.Ф., Власова Н.М. Сравнение поверхностной энергии

порошков W, WC и Fe измельчением 18

Бякова А.В., Власов А.А., Кизь А.П., Ефимов Н.А.,

Гончарова И.В., Мильман Ю.В. Влияние деформации в условиях

квазигидростатического сжатия на структуру и механические свойства

гидрида титана 22

Функциональные материалы

Гребенников А.А., Стогней О.В., Ситников А.В. Влияние

термообработки на магнитотранспортные свойства композитов

$Ni_x(MgO)_{100-x}$ 31

Керамические материалы

Сафронова Т.В., Кузнецов А.В., Путляев В.И., Шаталова Т.Б.,

Иванов В.К. Фазовые взаимодействия и превращения в порошках,

состоящих из гидроксипатита и стекол в системе $CaO-P_2O_5$ 36

Материалы XXI века

Евдокимов В.Ю., Гнидаш С.В., Чхетиани П.Д., Егоров А.А.,

Тютюкова Ю.Б., Аладьев Н.А., Баринев С.М. Механические свойства

керамического композиционного материала корунд—алюминид титана . . 44

Лаптев А.А., Полушин Н.И., Сорокин М.Н. Определение давления

и температуры в камере высокого давления по температурам

плавления чистых металлов при получении сверхтвердых материалов . . . 48

Наноструктуры и нанотехнологии

Ваганов В.Е., Захаров В.Д., Абрамов Д.В., Ратиев С.Н., Рябцев А.Д.,

Пашинский В.В., Соловьева Л.А. Структурообразование при спекании

порошковых материалов системы «железо—углеродные нанотрубки

(нановолокна)». 53

В НОМЕРЕ

5. Gittleman J.L., Goldstain Y., Bozowski S. Magnetic properties of Granular Nickel Films // Physical Review B. 1972. V. B5. P. 3609—3621.
6. Helman J.S., Abeles B. Tunneling of Spin-Polarized Electrons and Magnetoresistance in Granular Ni Films // Phys. Rev. Lett. 1976. V. 37. № 21. P. 1429—1433.
7. Stognei O.V., Slyusarev V.A., Kalinin Yu.E. et al. Change of the electrical properties of the granular CoFeB-SiO nanocomposites after heat treatment // Microelectronics Engineering. 2003. V. 69. № 2—4. P. 476—479.
8. Jae-Geun Ha, Mitani S., Takanashi K., Ohnuma M., Hono K., Fujimori H. Annealing effect of tunneler type GMR in Co-Al-O granular thin films // JMMM. 1999. V. 198—199. P. 21—23.
9. Ohnuma M., Hono K., Onodera H. et al. Microstructure change in Co₄₆Al₁₉O₃₅ granular thin films by annealing // NanoStructured Materials. 1999. V. 12. P. 573—576.
10. Гребенников А.А., Стогней О.В., Ситников А.В., Терехов В.А., Румянцев Н.А., Трегубов И.М. Влияние отжига на структуру и магнитные свойства тонких пленок Ni-Mg-O // Сборник трудов XXI Международной конференции «Новое в магнетизме и магнитных материалах» (НМММ-XXI). 2009. г. Москва. С. 807—808.
11. Herzer G. Grain size dependence of coercivity and permeability in nanocrystalline ferromagnets // IEEE Trans. On Magn. 1990. V. 26. № 5. P. 1397—1402.

КЕРАМИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ

УДК 3:546'41'33'18

ФАЗОВЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ И ПРЕВРАЩЕНИЯ В ПОРОШКАХ, СОСТОЯЩИХ ИЗ ГИДРОКСИАПАТИТА И СТЕКОЛ В СИСТЕМЕ СаО-Р₂О₅*

Т.В. САФРОНОВА¹, канд. техн. наук, А.В. КУЗНЕЦОВ², канд. хим. наук, В.И. ПУТЛЯЕВ^{1,3}, канд. хим. наук, Т.Б. ШАТАЛОВА^{1,3}, канд. хим. наук, В.К. ИВАНОВ⁴

¹Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, г. Москва,
e-mail: safronova@inorg.chem.msu.ru;

²Московская медицинская академия им. И.М. Сеченова, г. Москва,

³Факультет наук о материалах МГУ им. М.В. Ломоносова, г. Москва,

⁴Институт общей и неорганической химии РАН им. Н.С. Курнакова, г. Москва

В данной работе было рассмотрено взаимодействие фазы гидроксиапатита (ГАП), использованного в виде высокодисперсного коммерчески доступного порошка, со спекающей добавкой фосфатных стекол эвтектического состава в системе СаО-Р₂О₅, взятых в количестве 5, 10, 15 или 20%. При формировании керамического материала в исследуемых смесях происходят различные физико-химические процессы и химические превращения. В материале после обжига порошковых смесей были обнаружены, как ожидалось, фазы трикальцийфосфата (Са/Р = 1,5) и пирофосфат кальция (Са/Р = 1). Обнаруженные фазы на фазовой диаграмме расположены между точкой соответствующей ГАП (Са/Р = 1,67) и точками, соответствующим составам рассматриваемых эвтектических стекол (Са/Р = 0,33 или Са/Р = 0,5).

Ключевые слова: гидроксиапатит, фосфатные стекла, трикальцийфосфат, пирофосфат, керамика

Введение

Биосовместимые неорганические материалы на основе фосфатов кальция (ФК) широко применяются в медицине в качестве материалов для костных имплантатов.

* Работа выполнена при поддержке программы фундаментальных исследований ОХНМ РАН «Создание новых металлических, керамических, стекло-, полимерных и композиционных материалов», грантов РФФИ 10-03-00866 и 09-03-01078; а также при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009—2013 годы» (мероприятие 1.2.1, государственный контракт № 403, а также мероприятие 1.2.2, государственный контракт № 14.740.11.0277).

Кристаллические фазы неорганических материалов для костных имплантатов могут быть представлены гидроксиапатитом Са₁₀(РО₄)₆(ОН)₂(ГАП); трикальцийфосфатом Са₃(РО₄)₂(ТКФ); пирофосфатом кальция Са₂Р₂О₇(ПФК); карбонатом кальция СаСО₃; волластонитом СаSiO₃; ГАП, ТКФ или ПФК с различной степенью замещения ионов кальция на ионы натрия, калия, магния или фосфат-ионов на карбонат- или силикат-ионы; двойными фосфатами натрия/кальция или калия/кальция. Аморфная фаза может

быть представлена стеклами в системах $\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5$, $\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{Na}_2\text{O}$, $\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{K}_2\text{O}$, $\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ и других.

Материалы для изготовления костных имплантатов могут быть однофазными (например, на основе Al_2O_3 или ГАП); бифазными (например, на основе ZrO_2/C или ГАП/ТКФ) или содержащими более 2-х фаз (например, на основе ГАП/ТКФ/ПФК или ГАП/ CaSiO_3 /стекло в системе $\text{SiO}_2-\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3-\text{K}_2\text{O}$) [1, 2, 3, 4].

Композиционные неорганические материалы, содержащие аморфную фазу, могут быть получены как из порошковых смесей исходных компонентов, так и кристаллизацией стекол соответствующих составов.

Использование порошковых смесей исходных компонентов — традиционный подход при получении неорганических композитов по порошковой технологии. Многофазные материалы (стеклокристаллические и поликристаллические) могут быть изготовлены кристаллизацией стекла [5, 6, 4] или спеканием порошковых смесей высокодисперсных ФК и измельченного стекла [7]. Выбор фосфатного стекла в качестве компонента, формирующего матрицу, и высокодисперсных ФК в качестве распределенного компонента логичен при создании композиционных материалов для костных имплантатов.

Для лечения дефектов костной ткани когда-то давно использовали золотые или серебряные пластины, скорлупу кокоса и массы на основе гипса [8]. В прошлом столетии были созданы материалы на основе стекол в системе $\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{SiO}_2-\text{Na}_2\text{O}$ (Bioglass) [9]. Материалы для долгосрочной замены костной ткани относят к первому поколению биоматериалов для костных имплантатов [10].

Важнейшим свойством материалов для костных имплантатов нового поколения наряду с биосовместимостью, биоактивностью, достаточной прочностью является способность резорбироваться, т.е. растворяться с выделением биосовместимых ионов, аналогичных присутствующим в межтканевых жидкостях и/или являющихся источником ионов для регенерации (образования) новой костной ткани при взаимодействии неорганического материала и окружающих тканей. Способность к резорбированию ряда материалов на основе

ФК — основа для развития регенеративного подхода при лечении дефектов костной ткани. Присутствие в керамических композиционных материалах аморфных или закристаллизованных фаз мета- или пирофосфатных областей в системах $\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5$, $\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{Na}_2\text{O}$, $\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{K}_2\text{O}$, как ожидается, будет способствовать повышению их способности к резорбированию.

Добавки эвтектических составов или добавки, формирующие расплавы эвтектических составов при взаимодействии с компонентами основной кристаллической фазы применяют при изготовлении керамических композиционных материалов [11]. Являясь источником жидкой фазы на первой стадии обжига (при нагревании) такие добавки способствуют протеканию спекания керамических материалов по жидкофазному механизму. На заключительной стадии обжига расплавленная фаза застывает или кристаллизуется с выделением возможных для расплава данного состава фаз. При охлаждении эвтектических расплавов образуются мелкие кристаллы, что положительно сказывается, например, на механических свойствах керамических материалов, содержащих в своей структуре закристаллизованный расплав. Уменьшение размера зерна способствует также уменьшению времени, требующегося для растворения материала.

Получение материалов с использованием в качестве компонентов исходной шихты высокодисперсных порошков синтетических ФК и предварительно сваренного измельченного стекла эвтектического состава предполагает использование как технологии керамики, так и технологии стекла. Фосфатные стекла с низкой температурой плавления в системе $\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5$ могут быть использованы в качестве компонента порошковой системы, обуславливающего протекание спекания по жидкофазному механизму. Кроме того, такие стекла могут формировать резорбируемые фазы керамического композиционного материала.

Спекание ФК в присутствии расплавов, как правило, сопровождается протеканием химической реакции и образованием новых фаз [12]. Протекание химической реакции в порошковой системе «фосфат кальция — фосфатное стекло» возможно, если фосфатное стекло со-

держит ионы калия или натрия. Взаимодействие стекла и ФК возможно в том случае, если точки составов ФК и стекла лежат по разные стороны от линии химического соединения на фазовой диаграмме (рис. 1, 2).

Использование фосфатного стекла в системе $\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5$ гарантирует, что спеченные образцы будут биосовместимы и биоактивны. Предыдущие работы показали, что стекла с большим соотношением Ca/P вызывают деградацию ГАП в меньшей степени в процессе спекания. Однако соотношение Ca/P практически ограничено значением 50:50 (67/33% (мол.)) вследствие быстрого роста температуры ликвидуса при больших соотношениях Ca/P^{**} (см. рис. 1) [13, 14], [15].

В литературе рассмотрены некоторые составы фосфатных стекол, содержащие дополнительно оксиды Na_2O , Al_2O_3 , MgO , $\text{FeO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$, TiO_2 , которые не ухудшают биосовместимости, но могут влиять на технологические параметры (например, T варки стекла или T обжига керамики) или изменять другие свойства материала (например, прочность или устойчивость к растворению). Добавление малого количества Al_2O_3 к фосфатным стеклам, особенно к ультрафосфатным, приводило к значительному улучшению химической стойкости [16, 17]. Образование новых фаз возможно при взаимодействии

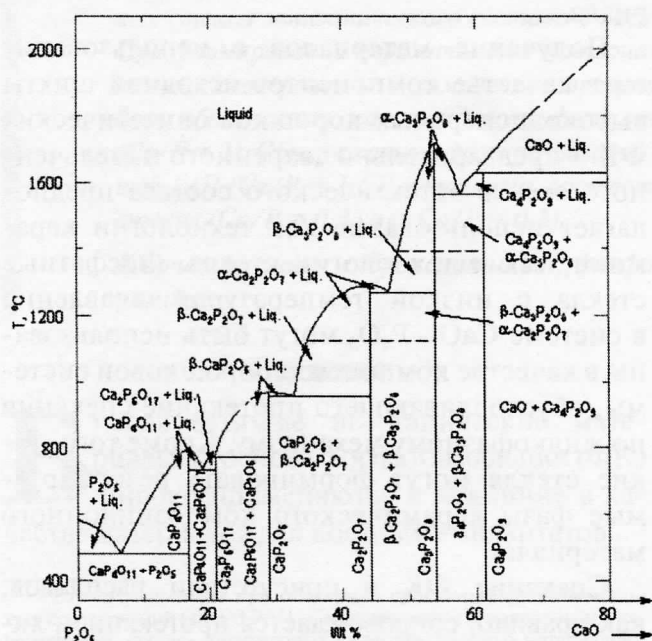


Рис. 1. Система $\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5$. Часть системы от 23 до 100% взята из работы Тромеля, а часть системы от 0.0 до 23% CaO из работ Хилла и сотрудников

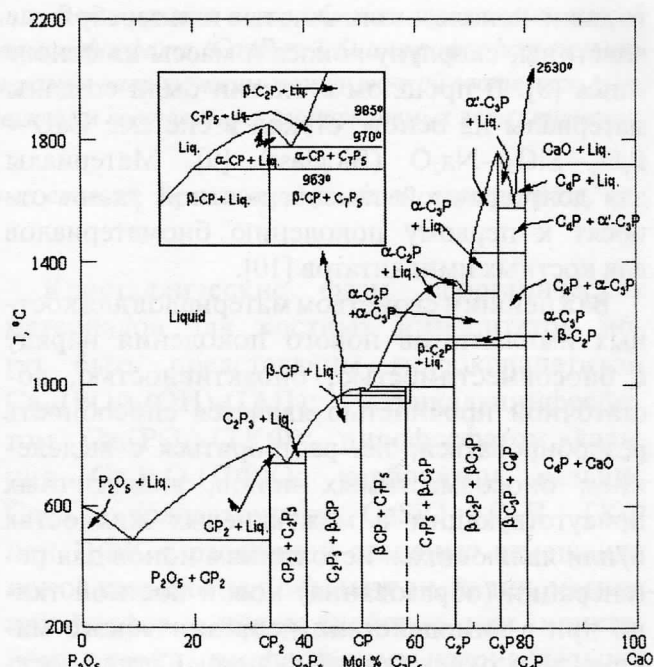
^{**} ACERS NIST, Phase Equilibria Diagrams, Version 3.1.

ФК (например, ГАП) со стеклами в системе $\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5$, содержащими оксиды Na , K , и Mg .

Использование измельченных стекол трех эвтектических составов в системе $\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5$ в интервале от 0 до 40% (мас.) CaO было ранее рассмотрено в работе [7]. Выбор данных составов логичен, поскольку остальные эвтектические составы характеризуются достаточно высокими температурами плавления (рис. 1, 2). Протекание спекания по жидкофазному механизму возможно, если количество добавки [11] лежит в интервале 3—35% (мас.) 30% (об.) жидкой фазы бывает достаточно для уплотнения вследствие перегруппировки зерен [18].

Однако вопрос подготовки фосфатных стекол определенного состава осложнен высокой летучестью оксида фосфора при варке [19]. В работе [7] авторы вводят 15% избыток в пересчете на оксид фосфора с тем, чтобы компенсировать возможную потерю оксида фосфора. Состав полученных стекол после варки не описан, а фазовый состав композиционного материала после обжига представлен биосовместимыми фазами ГАП, ТКФ и ПФК, обладающих различной скоростью резорбирования. Таким образом, вопрос о том, как состав и свойства стекол влияют на формирование фазового состава композиционного материала, требует уточнения.

Цель настоящей работы состояла в исследовании свойств стекол эвтектических соста-



вов в системе $\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5$ с относительно низкой температурой плавления и взаимодействия указанных стекол с ГАП при формировании керамического композиционного материала при высокотемпературной обработке.

Экспериментальная часть

Для исследования были выбраны порошковые смеси на основе ГАП и фосфатных стекол двух эвтектических составов. Содержание стекла в исходных порошковых смесях составляло 5, 10, 15, 20% (мас.) Состав использованных фосфатных стекол эвтектических составов представлен в табл 1.

Для изготовления керамических композиционных материалов использовали порошок ГАП фирмы «Riedel-de Haen». Свойства порошка ГАП представлены на рис. 3, 4. Наиболее вероятный размер агрегатов порошка, определенный методом динамического светорассеяния (Fritsch Analyssette, Германия), составил 5 мкм. Максимальный размер агрегатов не превышал 80 мкм. Данные РЭМ свидетельствуют о том, что размер первичных частиц, образующих агрегаты не превышает 100 нм. По данным РФА этот порошок представляет собой ГАП (см. рис. 4). После термообработки при температуре 1000 °С в порошке обнаружено присутствие фазы β -ТКФ, что свидетельствует о некотором дефиците по кальцию в исходном порошке ГАП (см. рис. 4).

Были подготовлены два стекла в системе $\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5$ (см. табл. 1).

В качестве компонентов шихты для варки стекол использовали CaCO_3 (Лабтех, РФ) и $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ (Лабтех, РФ). Стекла первого

1. Характеристика эвтектических составов в системе $\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5$ рассмотренных в настоящей работе в качестве спекающих добавок

Стекло	Массовое содержание, %		T плав-ления, °C	Мольное соотношение Ca/P	T варки стекла, °C	Фазы, существующие в точке эвтектики
	CaO	P ₂ O ₅				
1	18,9	81,1	746	-0,30	900	$\text{CaO} \cdot 2\text{P}_2\text{O}_5 + 2\text{CaO} \cdot 3\text{P}_2\text{O}_5 + \text{расплав}$
2	30,3	69,7	970	-0,55	1100	$\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 + 2\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 + \text{расплав}$

и второго составов варили в корундовых тиглях при 900 и 1100 °С, соответственно, без выдержки при конечной температуре. Для компенсации потери оксида фосфора необходимо было в состав смеси исходных солей для варки стекла 1 взять $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ в количестве, обеспечивающем 1,5% (мас.) избыток P_2O_5 . Стекла 1 и 2 получали, выливая соответствующий расплав на железную предварительно обезжиренную плиту. Затем стекла измельчали в ступке и шаровой планетарной мельнице в течение 30 мин при соотношении: стекло — мелющие тела (ZrO_2) 1:5 по массе.

Порошковые смеси, состоящие из ГАП и измельченного стекла, смешивали в шаровой планетарной мельнице в течение 10 мин при соотношении: порошок — мелющие тела (ZrO_2) 1:5 по массе.

Подготовленные порошковые смеси прессовали при удельном давлении 100 МПа, а затем образцы со стеклом 1 обжигали при температурах 900 и 1000 °С, а образцы со стеклом 2 — при температурах 1000 и 1100 °С с выдержкой при конечной температуре в течение 6 ч.

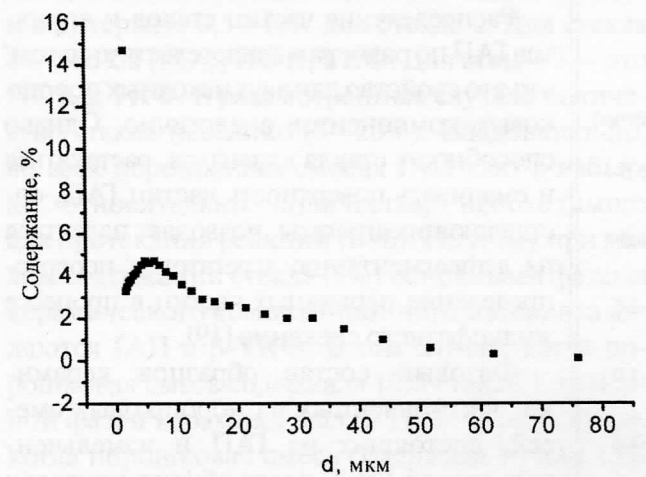


Рис. 3. Распределение агрегатов по размерам порошка ГАП фирмы «Riedel-de Haen»

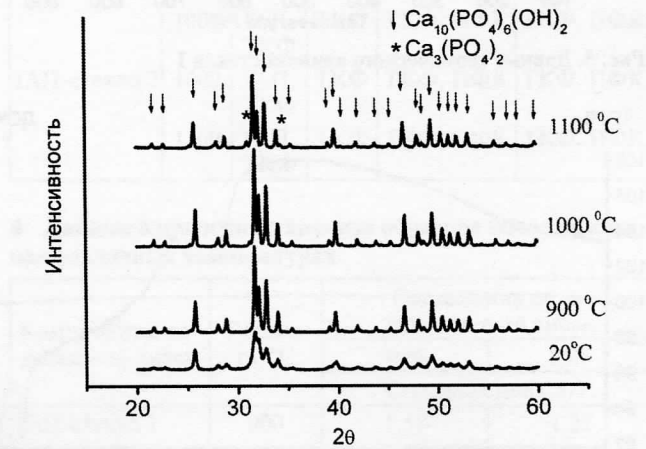


Рис. 4. РФА порошка ГАП фирмы «Riedel-de Haen» до термообработки (20 °С) и после термообработки при различных температурах в интервале 900—1100 °С в течение 2 ч

Исходные порошки и составы, а также полученные обожженные образцы исследовали с помощью элементного анализа, РФА, ДТА, РЭМ-микроскопии.

Результаты и обсуждения

По данным элементного анализа полученные стекла 1 и 2 содержали 38 и 53% (моль) СаО соответственно, что свидетельствовало о близости полученных соотношений СаО/Р₂О₅ к заданным (табл. 2).

На рис. 5, 6 представлены данные термического анализа (ТА) стекол 1 и 2 соответственно. ТА (Netsch, Германия) проводили при нагревании со скоростью 5 °С/мин до 1000 °С без выдержки при конечной температуре.

Данные ТА свидетельствуют об отсутствии заметной потери массы для стекла 1 до температуры 800 °С, а для стекла 2 — 900 °С. Данные ТА свидетельствуют об отсутствии процесса кристаллизации при нагревании для стекла 1 и протекании кристаллизации (наличие экзотермического пика) при температуре около 730 °С для стекла 2 (см. рис. 5, 6). По данным РФА основная фаза кристаллизации для стекла

2. Некоторые свойства стекол, использованных в работе, после варки

Стекло	Мольное содержание СаО, %	Са/Р		Т термообработки, °С	Фазовый состав стекол после термообработки*
		Задано	Определено EDX		
1	38	0,3	0,31	800	Аморфная фаза
2	53	0,55	0,56	900	Са(РO ₃) ₂

Примечание. * — термообработку стекол проводили, нагревая стекла со скоростью 5 °С/мин с выдержкой при конечной температуре 2 ч (охлаждение с печью).

2 после термообработки при 800—900 °С метафосфатом СаР₂О₆ (см. табл. 2). Термообработка стекла 1 при температуре 700—800 °С не привела к образованию кристаллических фаз в структуре стекла (см. табл. 2). Начало процесса плавления (размягчения) стекол (см. рис. 5, 6 эндотермические пики) наблюдали при 800 °С для стекла 1 и при 925 °С для стекла 2.

Распределение частиц по размерам стекла 2 после измельчения, определенное методом динамического светорассеяния (Fritch, Германия), представлено на рис. 7. Наиболее вероятный размер частиц — 10 мкм. Частицы стекла 2 по размеру не превышают 100 мкм. К сожалению, оценить распределение частиц по размерам для стекла 1 после измельчения аналогичным методом не представилось возможным, так как измерения проводили в водной среде, и стекло 1 быстро растворялось. Оценка размеров частиц стекла 1 с помощью оптического микроскопа свидетельствует о том, что размер частиц лежит в интервале 5—100 мкм, а наиболее вероятный размер частиц стекла лежит в интервале 7—12 мкм.

Распределение частиц стекол и агрегатов ГАП по размерам свидетельствует о том, что это свойство для двух исходных порошковых компонентов аналогично. Однако способность стекла плавиться, растекаться и смачивать поверхность частиц ГАП, составляющих агрегаты, позволяет надеяться на дефрагментацию агрегатов и перераспределение первичных частиц в процессе жидкофазного спекания [19].

Фазовый состав образцов керамики, изготовленных из порошковых смесей, состоящих из ГАП и измельченных стекол 1 и 2, после обжига приведен в табл. 3. Фазы кристаллизации стекла

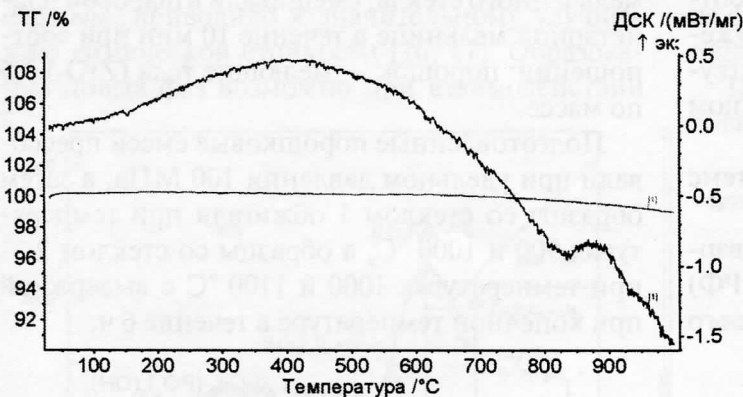


Рис. 5. Данные термического анализа стекла 1

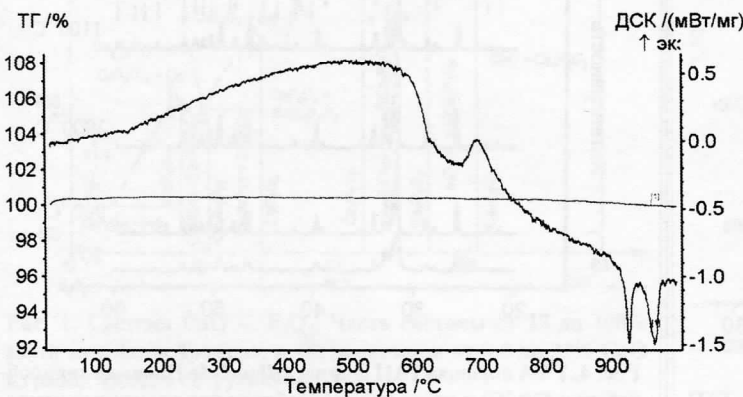


Рис. 6. Данные термического анализа стекла 2

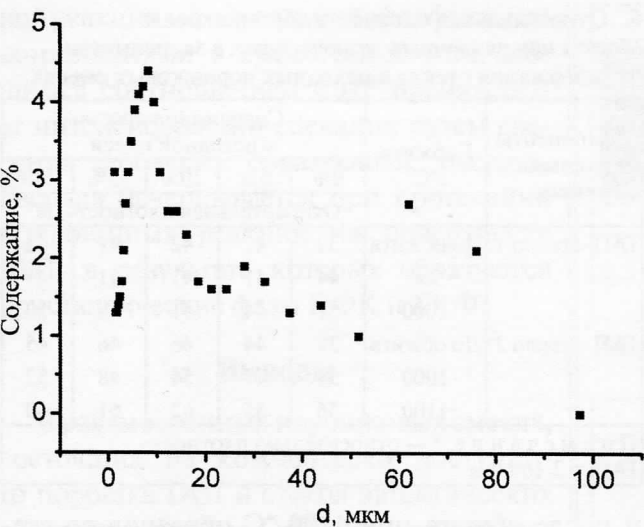


Рис. 7. Распределение частиц по размеру для стекла 2

1 — это $\text{CaP}_4\text{O}_{11}$ и $\text{Ca}_2\text{P}_6\text{O}_{17}$ (или $\text{CaO} \cdot 2\text{P}_2\text{O}_5 + 2\text{CaO} \cdot 3\text{P}_2\text{O}_5$), а фазы кристаллизации стекла 2 — это CaP_2O_6 и $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ (или $\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 + 2\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$) (см. рис. 1, 2, табл. 1). Не все из этих фаз были определены в керамических материалах. Следовательно, формирование фазового состава керамики на основе ГАП и рассматриваемых фосфатных стекол — это также и результат взаимодействия исходных фаз (компонентов). Соотношение Са/Р в исходных компонентах (ГАП и стеклах) существенно отличается, что является причиной протекания гетерофазной реакции расплав—кристаллическая фаза (ГАП) или твердая аморфная фаза (застывший расплав)—кристаллическая фаза (ГАП), или вновь образованная кристаллическая фаза (например, $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$, $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$)—кристаллическая фаза (ГАП). В результате происходит образование фаз с соотношением Са/Р, лежащем в интервале 0,3—1,67 для стекла 1 и в интервале 0,5—1,67 для стекла 2. Для стекла 1 — это Са (PO_3)₂ ПФК, ТКФ. Для стекла 2 — это ПФК и ТКФ. В рассмотренных случаях количество стекла невелико (5—20%). Следовательно, во всех порошковых смесях ГАП взят в избытке относительно количества, необходимого для протекания реакций (1—6). Поэтому при малом содержании стекла (5%) основными фазами керамического композиционного материала являются ГАП и β-ТКФ. В том случае, когда порошковая смесь содержала 10% стекла 1, основной фазой керамики был β-ТКФ. В том случае, когда порошковая смесь содержала 10 или 15% стекла 2 при более низкой температуре (900 °С) керамический материал содержал 2 фазы (ГАП

и β-ТКФ) или 3 фазы (ГАП, β-ТКФ и β-ПФК). Возможно, это связано с тем, что при данной температуре гетерогенная реакция протекает не полностью. В том случае, если порошковая смесь содержала 20% стекла 1 или стекла 2, то керамический материал был двухфазным и содержал только резорбируемые фазы β-ТКФ β-ПФК.

Данные элементного анализа согласуются с данными РФА (табл. 4).

Изменение массы образцов после обжига со скоростью нагрева 5 °С/мин с выдержкой при конечной температуре в течение 6 ч свидетельствуют о том, что потеря массы увеличивается как с ростом содержания стекла, так и с уменьшением мольного соотношения Са/Р (табл. 5). При одинаковой температуре термообработки (1000 °С) относительная потеря массы образцов со стеклом 1 выше на ~1—3%, чем относительная потеря массы образцов со стеклом 2. Для стекла 1 при увеличении содержания стекла от 5 до 20% при 900 °С относительная потеря массы увеличивается от 7,4 до 11,9%.

Потеря массы происходит вследствие потери воды и СО₂ при нагревании использованного в данной работе ГАП (см. рис. 3, 4). Протекание гетерофазных реакций ГАП (Са/Р = 1,67) и стекол с соотношением Са/Р много меньшим 1 также сопровождается образованием воды, которая

3. Фазовый состав образцов керамики после обжига в зависимости от содержания стекла в исходной порошковой смеси

Компоненты порошковой смеси	Т обжига, °С	Содержание стекла			
		5%	10%	15%	20%
ГАП-стекло 1	900	ГАП, ТКФ	ГАП, ТКФ	ГАП, ТКФ, ПФК	ТКФ, ПФК
	1000	ГАП, ТКФ	ТКФ	ТКФ, ПФК	ТКФ, ПФК
ГАП-стекло 2	1000	ГАП, ТКФ	ТКФ	ТКФ, ПФК	ТКФ, ПФК
	1100	ГАП, ТКФ	ТКФ	ТКФ, ПФК	ТКФ, ПФК

4. Данные элементного анализа образцов после обжига при различных температурах

Компоненты порошковой смеси	Т обжига, °С	Содержания стекла в исходной смеси	
		10%	20%
		Соотношение Са/Р	
ГАП-стекло 1	900	1,57	1,27
	1000	1,52	1,53
ГАП-стекло 2	1000	1,33	1,50
	1100	1,42	1,33

5. Относительная потеря массы образцов после обжига при различных температурах в зависимости от содержания стекла в исходных порошковых смесях

Компоненты порошковой смеси	T обжига, °C	Содержание стекла в исходной смеси			
		5%	10%	15%	20%
		$\Delta m/m_0, \%^*$			
ГАП-стекло 1	900	7,4	9,3	10,0	11,9
	1000	8,2	8,2	10	10,8
ГАП-стекло 2	1000	7,3	7,2	7,2	8,0
	1100	7,1	7,5	7,6	8,4

Примечание. * m_0 — масса образца до обжига; Δm — разница между массой образца до и после обжига

при высокой температуре покидает порошковую заготовку. Отличие соотношений Са/Р исходных компонентов (ГАП и стекол), как свидетельствуют данные РФА, приводит к эволюции ионов $(PO_3)^{1-}$, присутствующих в исходной системе в ионы $(P_2O_7)^{4-}$, а затем в $(PO_4)^{3-}$. При этом данная эволюция «метафосфат—ион → пирофосфат—ион → ортофосфат—ион» может быть также связана не только с протеканием реакции на границе «кристаллическая фаза—аморфная фаза» или «кристаллическая фаза—кристаллическая фаза», так и вследствие гетерогенной реакции высокотемпературного гидролиза на границе «аморфная фаза—газовая фаза» или на границе «кристаллическая фаза—газовая фаза».

Изменения относительной плотности образцов (табл. 6) со стеклом 1 после обжига при 900 °C незначительны. До обжига при 900 °C относительная плотность составила 41—42%, а после обжига 41%. Изменение относительной плотности после обжига при 1000 °C становится более заметным и составляет от 3 до 10%. Данные для образца, не содержащего стекла, указывают на то, что при 900 °C для стекла 1 и при 1000 °C для стекла 2 можно даже говорить о том, что присутствие стекла препятствует уплотнению при указанных температурах. Изменение относительной плотности для образцов со стеклом 2 становится заметным после обжига при температуре 1100 °C и составляет 11—16%.

Данные об относительной усадке образцов (табл. 7) свидетельствуют о том, что, не смотря на незначительное изменение относительной плотности, происходит некоторое изменение геометрических размеров образцов. Максимальную усадку наблюдали после обжига при 1000 °C образцов со стеклом 1 ($\Delta L/L_0 = 11,8$)

6. Относительная плотность образцов после обжига при различных температурах в зависимости от содержания стекла в исходных порошковых смесях

Компоненты порошковой смеси	T обжига, °C	Содержание стекла в исходной смеси				
		0%	5%	10%	15%	20%
		Относительная плотность, %*				
ГАП-стекло 1	До обжига	39	41	42	41	42
	900	44	41	41	41	41
	1000	51	44	51	48	50
ГАП-стекло 2	До обжига	38	44	46	46	45
	1000	51	47	54	48	52
	1100	56	55	62	61	60

Примечание. * — относительно плотности ГАП = 3,16 г/см

и после обжига при 1100 °C образцов со стеклом 2 ($\Delta L/L_0 = 12,7$) при содержании стекла 10% (мас.). Относительная плотность для данных образцов составила 51 и 62 соответственно. При том, что относительная усадка образцов существенна, значения относительной плотности далеки от значений относительной плотности для плотно спеченного материала и лишь примерно на 10 и 20% превышает относительную плотность прессовки.

7. Усадка образцов после обжига при различных температурах в зависимости от содержания стекла в исходных порошковых смесях

Компоненты порошковой смеси	T обжига, °C	Содержания стекла в исходной смеси				
		0%	5%	10%	15%	20%
		$\Delta L/L_0^*, \%$				
ГАП-стекло 1	900	6,9	2	3,9	3,9	3,9
	1000	9,8	5,9	11,8	8,8	8,8
ГАП-стекло 2	1000	9,8	6,9	7,8	6,9	6,9
	1100	9,6	10,8	12,7	11,8	11,8

Примечание. * $\Delta L = (L_0 - L)/L_0$, где L — длина образца после обжига; L_0 — длина образца до обжига.

Микрофотографии образцов после обжига (рис. 8, 9) свидетельствуют о значительной пористости образцов. Размер пор и зерен керамики соизмерим и составляет 1—3 мкм для образцов со стеклом 1 после обжига при 1000 °C и 2—5 мкм для образцов со стеклом 2 после обжига при 1100 °C. Увеличение размера зерен с повышением температуры обжига — логичный результат процесса рекристаллизации, более интенсивно протекающей при повышенной температуре. В ряде случаев количество расплава 5—20% бывает достаточно для получения плотно спеченного материала. Однако в настоящем исследовании показано, что протекание гетероген-

ной реакции между кальций-фосфатными компонентами с существенно отличающимся соотношением Са/Р препятствует интенсификации спекания путем введения добавки, образующей расплав. Расплав исчерпывается при протекании гетерогенных реакций на поверхности ГАП, в результате которых образуются кристаллические фазы ПФК и ТКФ.

Выводы

В рассмотренных порошковых смесях, состоящих из коммерчески доступного порошка ГАП и стекол эвтектических составов в системе $\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5$ при нагревании происходят различные физико-химические процессы и химические превращения. Использование известных фазовых диаграмм позволяет прогнозировать фазовый состав материалов при использовании указанных смесей, в которых соотношение Са/Р для ГАП и стекол отличается существенно. После обжига исходных порошковых смесей фазовый состав материала был представлен соединениями, располагающимися на фазовой диаграмме между точкой соответствующей ГАП ($\text{Ca}/\text{P} = 1,67$) и точкой рассматриваемого стекла эвтектического состава ($\text{Ca}/\text{P} = 0,33$ или $\text{Ca}/\text{P} = 0,5$). Возможные фазы ТКФ ($\text{Ca}/\text{P} = 1,5$); ПФК ($\text{Ca}/\text{P} = 1$) были обнаружены после обжига керамических композиций. Использованное количество добавок стекла (5–20%) является недостаточным для проведения спекания только по жидкофазному механизму, так как значительная часть добавки (фосфатного стекла) исчерпывается при протекании гетерофазных реакций.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Путляев В.И., Сафронова Т.В. Новое поколение кальцийфосфатных материалов: роль фазового и химического состава // Стекло и керамика. 2006. № 3. С. 30–33.
- Tancred D.C., Carr A.J. The sintering and mechanical behavior of hydroxyapatite with bioglass additions // J. Mater. Sci. in Med. 2001. V. 12. P. 81–93.
- Georgiou G., Knowles J.C. Glass reinforced hydroxyapatite for hard tissue surgery Part I: mechanical properties // Biomaterials. 2001. V. 22. P. 2811–2815.
- Малышева А.Ю., Белецкий В.И., Власова Е.Б. Структура и свойства композиционных материалов для медицинских применений // Стекло и керамика. 2001. № 2. С. 28–31.
- Саркисов П.Д., Михайленко Н.Ю., Хавала В.М. Биологическая активность материалов на основе стекла и ситаллов // Стекло и керамика. 1993. № 9–10. С. 5–11.

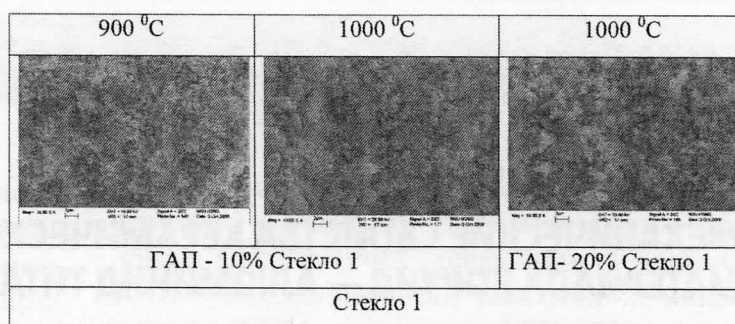


Рис. 8. Микроструктура керамики на основе ГАП — стекло 1

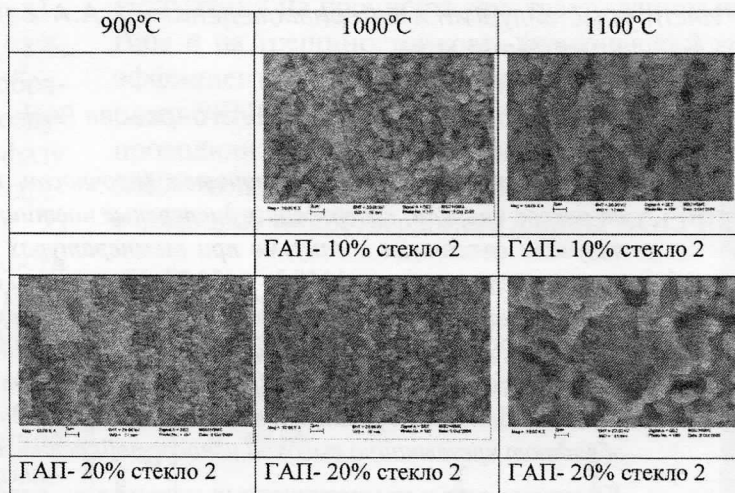


Рис. 9. Микроструктура керамики на основе порошковых смесей ГАП — стекло 2

- Строганова Е.Е., Михайленко Н.Ю., Мороз О.А. Биоматериалы на основе стекол: настоящее и будущее // Стекло и керамика. 2003. № 10. С. 12–16.
- Сафина М.Н., Сафронова Т.В., Лукин Е.С. Керамика на основе фосфатов кальция с пониженной температурой спекания, содержащая резорбируемую фазу // Стекло и керамика. 2007. № 7. С. 19–24.
- Hing K.A. Bone repair in the twenty-first century: biology, chemistry or engineering // Phil. Trans. R.Soc. Lond. A. 2004. V. 362. P. 2821–2850.
- Hench L. Bioceramics: from concept to clinic // J. Am. Cer. Soc. V. 74. № 7. P. 1487–1510.
- Navarro M., Michiardi A., Castan O., Planell J.A. Biomaterials in orthopaedics // J.R. Soc. Interface. 2008. V. 5. P. 1137–1158.
- Макаров Н.А. Использование добавок, образующих жидкую фазу при обжиге в технологии корундовой керамики (обзор) // Стекло и керамика. 2003. № 10. С. 31–34.
- Сафронова Т.В. Фазовый состав керамики на основе порошков гидроксиапатита кальция, содержащих сопутствующие продукты реакции синтеза // Стекло и керамика. 2008. № 4. С. 21–24.
- Troemel G. // Stahl Eisen. 1943. V. 63. [2]. P. 21–30.
- Hill W.L., Faust G.T., and Reynolds D.S. // Am. J. Sci. 1944. V. 242. [9]. P. 457–477.
- Kreidler E.R. and Hummel F.A. // Inorg. Chem. 1967. V. 6. [5]. P. 884–891.
- Каназав Т. Неорганические фосфатные материалы / Пер. с яп. Киев: Наукова думка, 1998. 298 с.
- Kasugaa T., Abe Y. Novel calcium phosphate ceramics prepared by powder sintering and crystallization of glasses in the pyrophosphate region // J. Mater. Res. 1998. V. 13. № 12. P. 3357–3360.
- German R.M., Suri P., Park S.J. Review: liquid phase sintering // J Mater Sci. 2009. V. 44. P. 1–39.
- Химическая технология стекла и ситаллов. Учебник для вузов / Под ред. Н.М. Павлушкина. М.: Стройиздат, 1983. 432 с.