

Совет молодых ученых российской академии наук
Координационный совет по делам молодежи в научной и образовательной сферах
при Совете при Президенте Российской Федерации по науке и образованию

ШЕСТОЙ МЕЖДИСЦИПЛИНАРНЫЙ НАУЧНЫЙ ФОРУМ С МЕЖДУНАРОДНЫМ
УЧАСТИЕМ "НОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ"

СБОРНИК МАТЕРИАЛОВ

ТОМ I

Секция 1 «Конструкционные материалы»

Секция 2 «Биоматериалы и технологии»

Секция 3 «Наноматериалы и нанотехнологии»

Секция 4 «Экспериментальные методы исследований материалов и конструкций»

Москва

23-27 ноября 2020 г.

УДК 669.01.

ББК 34.24

Н 76

Н76 ШЕСТОЙ МЕЖДИСЦИПЛИНАРНЫЙ НАУЧНЫЙ ФОРУМ С МЕЖДУНАРОДНЫМ УЧАСТИЕМ "НОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ". Москва. 23-27 ноября 2020 Г./ Сборник материалов. ТОМ I – М: ЦЕНТР НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИХ РЕШЕНИЙ (АНО ЦНТР), 2020 г., 1034 с.
ISBN 978-5-6043996-2-7

ISBN 978-5-6044699-2-7



© Коллектив авторов

КЕРАМИКА В СИСТЕМЕ $K_2O-CAO-SO_3-P_2O_5$ CERAMICS IN THE $K_2O-CAO-SO_3-P_2O_5$ SYSTEM

Сафронова Т.В.¹, Ахмедов М.М.², Шаталова Т.Б.¹, Тихонова С.А.¹, Казакова Г.К.¹

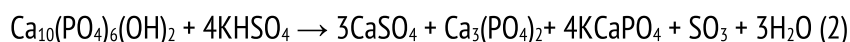
Safronova T.V., Akhmedov M.M., Shatalova T.B., Tikhonova S.A., Kazakova G.K.

¹ Россия, Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, *t3470641@yandex.ru*² Россия, Российский государственный университет имени А.Н.Косыгина (Технологии. Дизайн. Искусство),
akhmedov.mm@yandex.ru

Для развития передовых методов лечения дефектов костной ткани методами регенеративной медицины [1] особый интерес представляют пористые неорганические матрицы, состоящие из биосовместимых биорезорбируемых фаз. Следует упомянуть следующие биосовместимые и биорезорбируемые керамические фазы: карбонат-замещенный гидроксиапатит, трикальцийфосфат, пирофосфат кальция, тромелит, полифосфат кальция, Na- и/или K-замещенный трикальцийфосфат, калиевый и натриевый ренаниты, двойные пирофосфаты кальция и калия и/или натрия, силикат кальция, аморфные фазы (в системах, содержащих оксиды-стеклообразователи P_2O_5 и SiO_2), карбонат кальция, сульфат кальция. Сульфат кальция ангидрит $CaSO_4$ обладает меньшей растворимостью, чем полуводный гипс $CaSO_4 \cdot 0,5H_2O$ или двуводный гипс $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ [2]. И по этой причине его использование в качестве фазы керамического материала для костных имплантатов представляет интерес как самого по себе, так и при сочетании его с другими керамическими фазами, способными резорбироваться [3, 4]. Керамика на основе сульфата кальция ангидрита $CaSO_4$ была получена с использованием спекающей добавки, представляющей собою измельченное стекло в системе $SiO_2-Na_2O-P_2O_5-CaO$ [5]. Практически во всех статьях, посвященных получению керамики на основе сульфата кальция ангидрита $CaSO_4$, в качестве исходного был использован порошок полуводного гипса $CaSO_4 \cdot 0,5H_2O$ [6, 7]. Рассмотрено создание керамических композитов «сульфат кальция ангидрит/фосфат кальция» для использования в качестве костных имплантатов [8, 9]. Фаза сульфата кальция ангидрита $CaSO_4$ в керамические материалы, как правило, вводится с целью управления пределом и скоростью резорбции материала, предназначенного для лечения (временной компенсации) дефекта костной ткани в процессе ее восстановления [10]. По литературным данным термическая устойчивость сульфата кальция $CaSO_4$ указывается как возможная в интервале 1000-1400°C [11, 12]. При получении керамики, содержащей сульфат кальция $CaSO_4$ и трикальцийфосфат $Ca_3(PO_4)_2$, температура обжига, после которого фазовый состав не включал токсичного для организма оксида кальция CaO , указана как 1050°C [13]. Таким образом, необходимо применение низкотемпературных спекающих добавок при получении керамических материалов, в состав которых планируется введение фазы сульфата кальция ангидрита $CaSO_4$. Отмечается, что присутствие других солей или фаз снижает термическую устойчивость сульфата кальция ангидрита $CaSO_4$ [14].

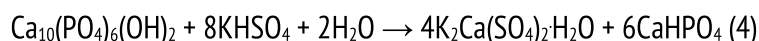
Целью настоящей работы было получение керамического композиционного материала в системе $K_2O-CAO-SO_3-P_2O_5$ на основе порошковых смесей, включающей гидроксиапатит $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ и гидросульфат калия $KHSO_4$ при их различном мольном соотношении.

Предполагали, что взаимодействие гидроксиапатита $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ и гидросульфата калия $KHSO_4$ (пиросульфата калия $K_2S_2O_7$) в обжиге приведет к формированию керамического материала, включающего сульфат кальция $CaSO_4$, трикальцийфосфат $Ca_3(PO_4)_2$ и калиевый ренанит $KCaPO_4$. Допускали, что взаимодействие трикальцийфосфата $Ca_3(PO_4)_2$ и калиевого ренанита $KCaPO_4$ может приводить к образованию K-замещенного трикальцийфосфата $Ca_{10}K(PO_4)_7$. Количество компонентов в исходной порошковой смеси рассчитывали по следующим реакциям:





Таким образом были подготовлены порошковые смеси, в которых мольное соотношение $\text{KHSO}_4/\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ было задано как 2/1, 4/1 и 6/1. По данным рентгенофазового анализа в процессе гомогенизации порошковой смеси в среде ацетона при использовании планетарной мельницы произошло изменение фазового состава порошковой смеси. После обработки в планетарной мельнице порошковые смеси включали следующие компоненты: сингенит $\text{K}_2\text{Ca}(\text{SO}_4)_2\text{H}_2\text{O}$, монетит CaHPO_4 и гидроксиапатит. Формирование такого фазового состава происходит в результате взаимодействия компонентов исходной порошковой смеси, которое может быть отражено реакцией (4):



Сопоставление реакций 1-3 и 4 свидетельствует о том, что мольное соотношение $\text{KHSO}_4/\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, заданное как 2/1, 4/1 и 6/1 отличается от мольного соотношения $\text{KHSO}_4/\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ для реакции (4). Гидросульфат калия KHSO_4 в подготовленных смесях относительно реакции (4) взят в недостатке. Дополнительная вода, необходимая для образования сингенита $\text{K}_2\text{Ca}(\text{SO}_4)_2\text{H}_2\text{O}$ (4), может поступать из ацетона, использованного в этих экспериментах и доступного на рынке в качестве коммерческого реагента.

Фазовый состав керамики (рис. 1) на основе подготовленных порошковых смесей после обжига в интервале температур 700-900°C был представлен К-замещенным трикальцийфосфатом $\text{Ca}_{10}\text{K}(\text{PO}_4)_7$ для мольного соотношения $\text{KHSO}_4/\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2 = 2/1$. Фазовый состав керамики на основе порошковых смесей с мольным соотношением $\text{KHSO}_4/\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, заданным как 4/1 и 6/1 был представлен К-замещенным трикальцийфосфатом $\text{Ca}_{10}\text{K}(\text{PO}_4)_7$, Са-лангбейнитом (двойным сульфатом калия кальция) $\text{K}_2\text{Ca}_2(\text{SO}_4)_3$ и сульфатом калия K_2SO_4 .

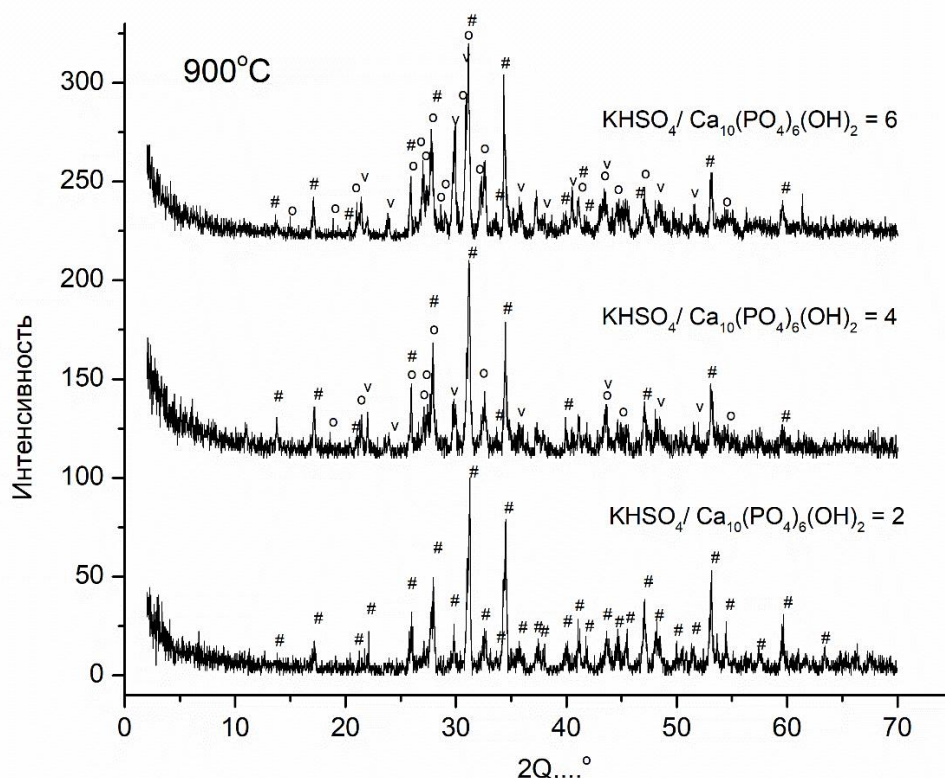
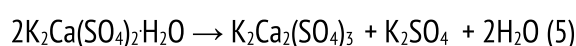


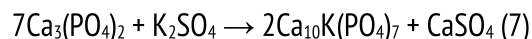
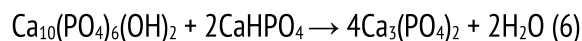
Рис. 1 Данные рентгенофазового анализа керамики после обжига при 900°C: # - $\text{Ca}_{10}\text{K}(\text{PO}_4)_7$ (карточка PDF 45-138);

o - $\text{K}_2\text{Ca}_2(\text{SO}_4)_3$, (карточка PDF 20-867); v - K_2SO_4 , (карточка PDF 5-613).

Образование фазы Са-лангбейнита $\text{K}_2\text{Ca}_2(\text{SO}_4)_3$ может быть отражено реакцией (5):



Образование фазы К-замещенного трикальцийфосфата $\text{Ca}_{10}\text{K}(\text{PO}_4)_7$ может быть отражено представленной ниже последовательностью превращений (6) и (7):



Максимальная плотность (~2 г/см³) и максимальная усадка (16%) наблюдалась для образца на основе порошковой смеси с мольным соотношением $\text{KHSO}_4/\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, заданным как 4/1. Размер зерен в керамике на основе порошковых смесей с мольным соотношением $\text{KHSO}_4/\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ равным 2/1 и 4/1 составил 0,3-1 мкм, а с мольным соотношением $\text{KHSO}_4/\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ равным 6/1 - 0,7-3 мкм.

Результаты настоящего исследования позволяют рассмотреть возможность создания нового керамического композиционного материала для лечения дефектов костной ткани, в состав которого входят К-замещенный трикальцийфосфат $\text{Ca}_{10}\text{K}(\text{PO}_4)_7$ и Са-лангбейнит $\text{K}_2\text{Ca}_2(\text{SO}_4)_3$ как возможная новая резорбируемая фаза керамического материала. Образующийся в результате термического разложения сингинита $\text{K}_2\text{Ca}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ сульфат калия K_2SO_4 ($t_{\text{пл.}}=1069^\circ\text{C}$, $t_{\text{звт.}}=867^\circ\text{C}$ в системе $\text{K}_2\text{SO}_4 - \text{Ca}_2\text{SO}_4$) может быть рассмотрен как спекающая добавка, снижающая температуру обжига.

Работа выполнена при финансовой поддержке проекта РФФИ № 20-03-00550. Исследования проводили с использованием оборудования, приобретённого за счет средств Программы развития Московского университета.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Pina S. et al. Scaffolding strategies for tissue engineering and regenerative medicine applications //Materials. – 2019. – V. 12. – №. 11. – P. 1824.
2. Freyer D., Voigt W. Crystallization and phase stability of CaSO_4 and CaSO_4 -based salts //Monatshefte für Chemie/Chemical Monthly. – 2003. – V. 134. – №. 5. – P. 693-719.
3. Chang M. P. et al. A Feasibility Study Regarding the Potential Use of Silica-Doped Calcium Sulfate Anhydrite as a Bone Void Filler //Journal of Medical and Biological Engineering. – 2017. – V. 37. – №. 6. – P. 879-886.
4. Zhou J. et al. Calcium sulfate bone scaffolds with controllable porous structure by selective laser sintering //Journal of Porous Materials. – 2015. – V. 22. – №. 5. – P. 1171-1178.
5. Kuo S. T. et al. Porous calcium sulfate ceramics with tunable degradation rate //Journal of Materials Science: Materials in Medicine. – 2012. – V. 23. – №. 10. – P. 2437-2443.
6. Chang M. P. et al. Addition of a small amount of glass to improve the degradation behavior of calcium sulfate bioceramic //Ceramics International. – 2015. – V. 41. – №. 1. – P. 1155-1162.
7. Hsu P. Y. et al. Effect of physical and chemical characteristics on the washout resistance of calcium sulfate pellets //Ceramics International. – 2018. – V. 44. – №. 8. – P. 8934-8939.
8. Yang D. et al. A study of hydroxyapatite/calcium sulphate bioceramics //Ceramics international. – 2005. – V. 31. – №. 7. – P. 1021-1023.
9. Yang Z., Yang D. A., Zhao H. Degradation behavior of calcium sulfate/ β -tricalcium phosphate composites in tris //Key Engineering Materials. – Trans Tech Publications, 2007. – V. 336. – P. 1635-1637.
10. Zhou J. et al. Tunable Degradation Rate and Favorable Bioactivity of Porous Calcium Sulfate Scaffolds by Introducing Nano-Hydroxyapatite //Applied Sciences. – 2016. – T. 6. – №. 12. – C. 411.
11. Ostroff A. G., Sanderson R. T. Thermal stability of some metal sulphates //Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry. – 1959. – T. 9. – №. 1. – C. 45-50.
12. Collier N. C. Transition and decomposition temperatures of cement phases—a collection of thermal analysis data //Ceramics-Silikaty. – 2016. – T. 60. – №. 4. – P. 338-343.

13. Yang Z., Yang D. A., Zhao H. Degradation behavior of calcium sulfate/ β -tricalcium phosphate composites in tris //Key Engineering Materials. – Trans Tech Publications. – 2007. – V. 336. – P. 1635-1637.
14. Freyer D., Voigt W. Crystallization and phase stability of CaSO_4 and CaSO_4 -based salts //Monatshefte für Chemie/Chemical Monthly. – 2003. – T. 134. – №. 5. – С. 693-719.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПОВЕРХНОСТНОЙ ОБРАБОТКИ НА МЕХАНИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИ ПРОВОЛОКИ СПЛАВА ПАМЯТИ ФОРМЫ TiNbTaZr

INVESTIGATION OF THE SURFACE TREATMENT EFFECT ON THE MECHANICAL CHARACTERISTICS OF A TiNbTaZr SHAPE MEMORY ALLOY WIRE

Сергиенко К.В., Конушкин С.В., Сударчикова М.А., Морозова Я.А., Новикова Д.А., Попова А.Д., Каплан М.А.,
Баикин А.С., Колмакова А.А., Колмаков А.Г., Севостьянов М.А., Насакина Е.О.

Sergienko K.V., Konushkin S.V., Sudarchikova M.A., Morozova Ya.A., Novikova D.A., Popova A.D., Kaplan M.A.,
Baikin A.S., Kolmakova A.A., Kolmakov A.G., Sevost'yanov M.A., Nasakina E.O.

*Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и
материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук, nasakina@mail.ru*

Некоторая группа материалов обладает уникальным набором физико-механических характеристик – часть сплавов и полимеров способны множественно испытывать существенные обратимые структурные изменения, сопровождаемые изменением формы образца – материалы с памятью формы и сверхэластичностью. Наиболее применяемый сейчас и, следовательно, известный из них - сплав системы NiTi [1–2]. Высокое содержание никеля, оказывающего токсическое воздействие на живые организмы, ограничивает его медицинское применение, что еще больше усугубляется неоднозначными выводами о коррозионной стойкости материала, хотя его интеллектуальность, безусловно, снабжает изделия из него рядом преимуществ [3–6].

Потенциальной заменой предстают сплавы памяти формы из нетоксичных металлов [7–10]. К таким относятся сплавы бета-титана с содержанием ниобия и тантала 20–40 % и циркония – до 8 ат. %. Их введение понижает температуру стабильного состояния β -фазы, а цирконий также препятствует образованию атермической хрупкой ω -фазы и уменьшает модуль упругости Юнга, искажая кристаллическую решетку, составленную более крупными атомами.

Получение тонкой проволоки этих сплавов с доточным уровнем свойств является ответственным, трудным и малоизученным пока процессом. Немаловажный вклад при этом носит поверхностная обработка.

Данная работа была направлена на исследование влияния различных типов поверхностной обработки на механические характеристики проволоки сплава памяти формы TiNbTaZr.

Применяли следующие методы:

1. После волочения, для снятия остатков аквадага, используемого в качестве смазки, проволоку очищали с помощью ультразвуковой ванны. В качестве очищающей жидкости использовался 5% водный раствор Деталан-А10М. Проволоку очищали в течении 1 часа, частота ультразвука- 37кГц, мощность ультразвука – 30 Вт.

2. Для снятия наклепа и увеличения пластичности проволоки для дальнейшей механической обработки, проволоку отжигали в вакууме 10^{-5} мм.рт.ст. в печи СШВЗ-1.2,5/25-ИЗ в течение интервала времени от 20 минут до 3 часов при температуре 600–850°C.

3. Проволоку шлифовали протяжкой через вращающиеся войлочные диски, смоченные алмазной суспензией на водной основе DiaMaxx Poly с размерами частиц 6, 3 и 1 мкм., количество циклов на каждый вид