



СЕВАСТОПОЛЬСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ

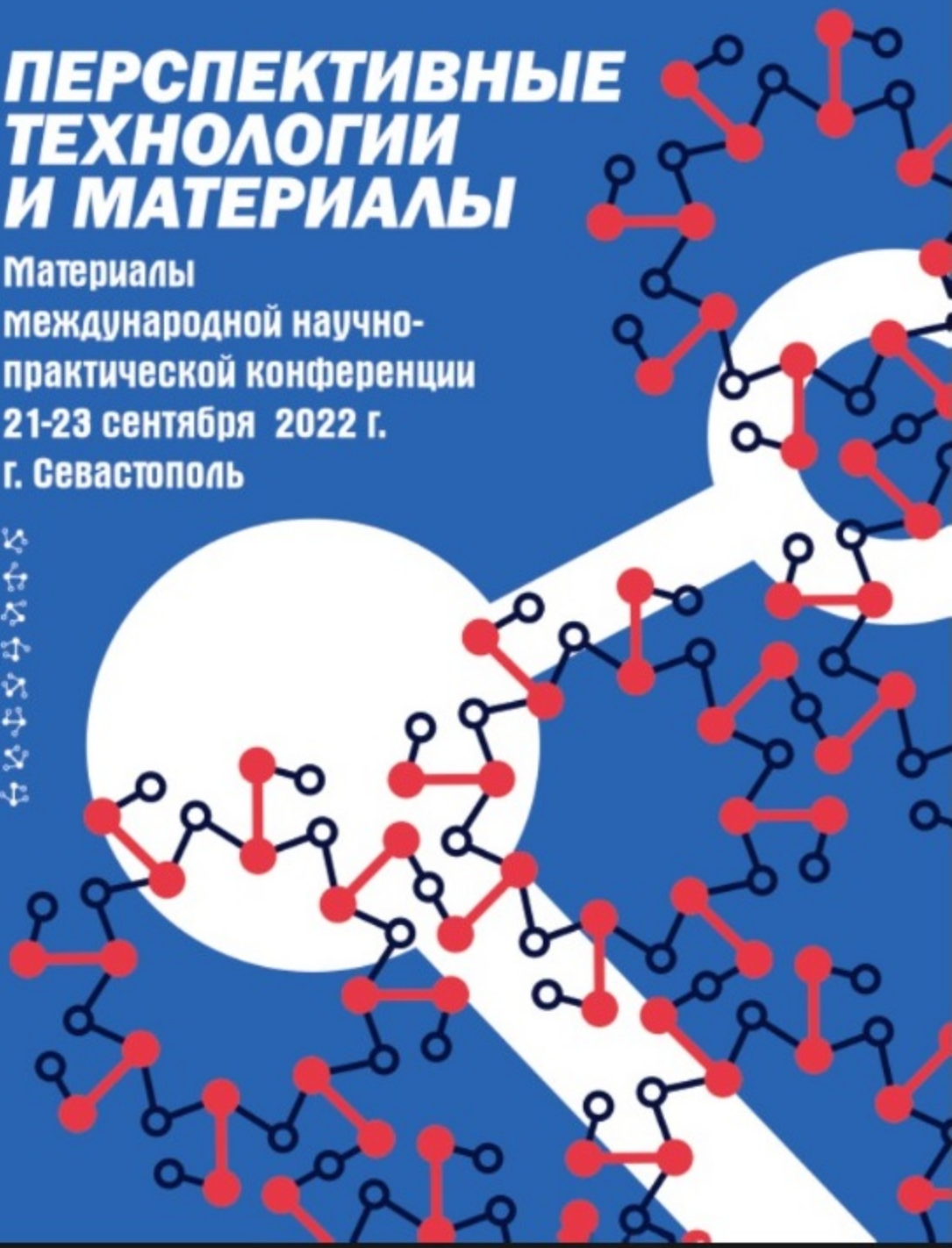


ПЕРСПЕКТИВНЫЕ
ТЕХНОЛОГИИ И МАТЕРИАЛЫ

ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ И МАТЕРИАЛЫ

Материалы
международной научно-
практической конференции
21-23 сентября 2022 г.
г. Севастополь

ISSN 2542-0438



МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ

«СЕВАСТОПОЛЬСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

«ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ И МАТЕРИАЛЫ»

Материалы международной научно-практической конференции

г. Севастополь, 21–23 сентября 2022 г.

Севастополь, 2022

УДК 005.745

ББК 72.5

П 278

П 278 Перспективные технологии и материалы: Материалы Международной научно–практической конференции, г. Севастополь, 21–23 сентября 2022 г.– Севастополь: Севастопольский государственный университет, 2022.– 445 с.

ISBN 978-5-6048340-8-4

Сборник материалов составлен по итогам Международной научно-практической конференции «Перспективные технологии и материалы», организованной ФГАОУ ВО «Севастопольский государственный университет» 21–23 сентября 2022 г.

Сборник содержит материалы научных исследований отечественных и зарубежных авторов, посвященные актуальным и перспективным материалам и технологиям в области нанотехнологий, аддитивных технологий, энергетических установок и строительной отрасли.

УДК 005.745

ББК 72.5

ISBN 978-5-6048340-8-4

© Севастопольский государственный
университет, 2022

ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВЫХ ОТНОШЕНИЙ В СИСТЕМЕ ОРТОФОСФАТ МАГНИЯ–ОРТОФОСФАТ НАТРИЯ

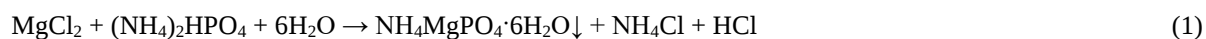
Преображенский И.И., Шаталова Т.Б., Путляев В.И.
Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
Ленинские горы 1, 119991, Москва, Россия
e-mail: preo.ilya@yandex.ru

Аннотация. В качестве создания способных к резорбции биоматериалов перспективно использование фосфатов магния, обладающих большей скоростью растворения по сравнению с традиционно применяемыми фосфатами кальция. В работе были исследованы фазовые отношения в системе $Mg_3(PO_4)_2-Na_3PO_4$ с использованием методов термического анализа и РФА для уточнения границ фазовых полей и последующего изготовления биокерамических материалов, которые могут быть перспективны в регенеративной хирургии.

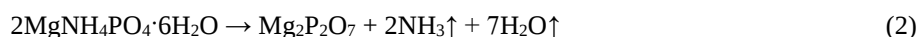
Ключевые слова: фосфаты магния, фазовая диаграмма, биокерамика, биорезорбируемость, регенеративная медицина.

Ежегодно во всем мире проводится 2.8 миллиона операций по восстановлению костной ткани [1], в процессе которых используют имплантаты, которые можно разделить на две большие группы: не поддающиеся биологическому разложению металлы и сплавы (например, титан, кобальт и их сплавы) и биоразлагаемые материалы. Металлические имплантаты, которые не поддаются биологическому разложению, используют уже более 100 лет для заживления дефектов костной ткани, но их необходимо удалять после процесса заживления дефекта или менять на новый имплантат во время повторной операции [2, 3]. Наиболее перспективными материалами для костных имплантатов являются биоразлагаемые материалы, которые рассасываются в организме человека и со временем могут быть заменены естественной костной тканью, избегая повторных хирургических вмешательств. Из-за химического сходства с неорганической составляющей костной ткани в основном используют синтетические материалы из фосфатов кальция [4-6]. За последние несколько лет фосфаты магния привлекли интерес, связанный с их потенциальным применением в биомедицинской области [7, 8]. Это может быть объяснено с важной ролью магния в функционировании организма [9, 10]. Фосфаты магния являются компонентами минералов, таких как камни в почках [11] и кости, и большинство исследований, связанных с магнием, были посвящены ортопедическим цементам, однако наблюдается малое количество исследований по разработке биокерамических материалов на основе фосфатов магния [12, 13]. Целью данной работы явилось исследование двойной системы $Mg_3(PO_4)_2-Na_3PO_4$ методами термического анализа и РФА для дальнейшего получения керамических материалов в данной системе.

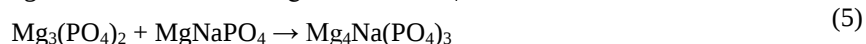
Материалы и методы. В работе проводили синтез всех исследуемых соединений, включая пирофосфат магния, для чего изначально готовили струвит (гексагидрат двойного фосфата магния аммония, $NH_4MgPO_4 \cdot 6H_2O$) путем осаждения из водных растворов солей в течение 1 и 2 часов согласно реакции 1:



Пирофосфат магния получали термическим разложением струвита при 1100°C в течение 6 часов по реакции 2:

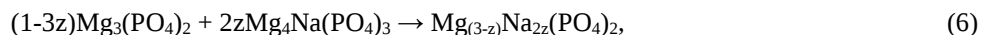


Получение ортофосфата магния $Mg_3(PO_4)_2$ и двойных фосфатов магния-натрия ($MgNaPO_4$ и $Mg_4Na(PO_4)_3$) проводили твердофазным методом согласно реакциям 3-5:



Рассчитанные навески исходных порошков помещали в барабан из стабилизированного диоксида циркония, и проводили гомогенизацию и механическую активацию частиц смеси в шаровой мельнице планетарного типа Pulverisette (Fritsch, Германия) в течение 15 минут со скоростью 500 об/мин. Для помола использовали шары из диоксида циркония с диаметром 1 мм, соотношение материал шары составляло 1:10. В качестве жидкой среды использовали ацетон ($(CH_3)_2CO$, х.ч.) для увеличения эффективности помола и гомогенизации. Для синтеза ортофосфата магния исходные порошки после сушки подвергали обжигу при температуре 1100°C в течение 12 часов. Для поиска оптимальных условий синтеза $MgNaPO_4$ проводили серию обжигов в муфельной печи Nabertherm (Германия) в интервале температур от 700 до 1000°C с выдержкой 10 часов. Двойной ортофосфат магния-натрия получали твердофазным методом из двойного фосфата магния-натрия $MgNaPO_4$ и ортофосфата магния $Mg_3(PO_4)_2$ при температуре 1100°C в течение 10 часов [14].

Для исследования фазовых равновесий в системе $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ – $\text{Mg}_4\text{Na}(\text{PO}_4)_3$ использовали порошки на основе смесей $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ и $\text{Mg}_4\text{Na}(\text{PO}_4)_3$. Расчет смесей производили по реакции 6:



где $z=0-0.25$

Результаты и обсуждение. Согласно фазовому анализу в результате синтеза растворным методом струвита был получен однофазный образец (рис. 1 карта ICDD 15-762). Причем в работе было проведено уменьшение времени синтеза до 1 часа, в результате чего наблюдалось образование однофазного струвита, что позволяет сократить время синтеза. После термообработки струвита при 1100°C в происходит образование однофазного пирофосфата магния.

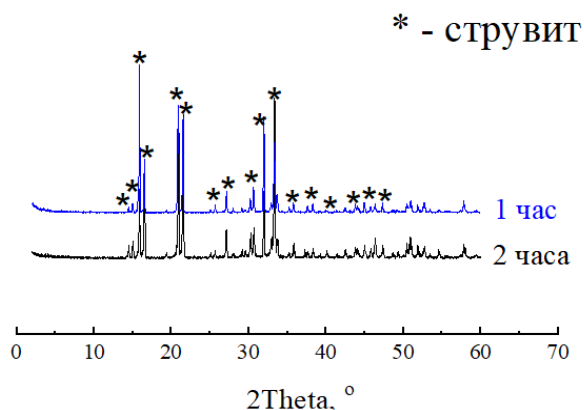


Рисунок 1 – Дифрактограммы порошков на основе струвита $\text{NH}_4\text{MgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, полученных при синтезе в течение 1 и 2 часов.

Синтез ортофосфата магния проводили с использованием смеси на основе пирофосфата магния и оксида магния. При термообработке стехиометрической смеси при 1100°C в течение 12 часов происходит образование однофазного образца ортофосфата магния (карта ICDD 35-134).

В работе проводили исследование части Mg_4NaPO_4 – $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ внутри фазовой диаграммы $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ – Na_3PO_4 , поскольку существуют разногласия по поводу количества полиморфных модификаций двойных фосфатов магния-натрия, и именно эта область представляет интерес для дальнейшего получения биокерамических материалов. Для исследования фазовых отношений и установления границ фазовых полей исследовали смеси на основе Mg_4NaPO_4 и $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$, отожженные при температуре 800°C в течение 2 дней. Температурный диапазон исследования был выбран от 800°C до 1400°C . Согласно данным РФА, при обжиге смесей при 800°C основными фазами являются Mg_4NaPO_4 и ортофосфат магния, и при данной температуре обжига не происходит фазовых изменений.

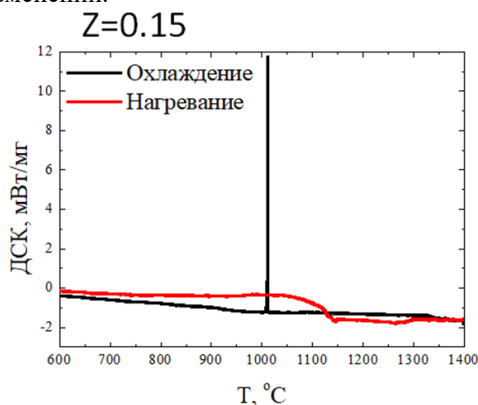


Рисунок 2 – Результаты термического анализа для образца с коэффициентом $z=0.15$ в уравнении 6.

При проведении термического анализа (рис. 2) было показано, что для всех образцов наблюдается наличие экзо-эффекта при охлаждении при температурах более 900°C . Резкие пики, наблюдающиеся для всех составов при нагревании, позволяют сделать вывод о высокой скорости фазового перехода. Полученные значения позволяют сделать оценку границ фазовых полей в исследуемой системе Mg_4NaPO_4 – $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$. Производили обжиг исследуемых образцов при температурах пиков согласно термическому анализу. При анализе фазового анализа смесей после обжига до температуры пика происходит образование ортофосфата магния. Таким образом, установлено, что выше температур 1100°C в исследуемой части фазовой диаграммы Mg_4NaPO_4 – $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ образуется ортофосфат магния.

Выводы. В работе были изучены фазовые отношения в системе Mg_4NaPO_4 – $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ по результатам термического анализа и РФА. Для всех образцов при термообработке до температуры эффекта по данным ДСК наблюдается переход в ортофосфат магния. При создании биокерамики на основе исследуемой

системы следует выбирать температуры меньше 1100°C, что связано с образованием ортофосфата магния из смеси компонентов.

Работа была поддержана Российским научным фондом (грант № 22-19-00219).

Список литературы / References

1. Kengelbach-Weigand A., Thielen C., Bäuerle T., Götzl R., Gerber T., Körner C. et al. Personalized medicine for reconstruction of critical-size bone defects—a translational approach with customizable vascularized bone tissue. *NPJ Regen. med.*, 2021, vol. 6, № 1, pp. 1-13.
2. Фадеева И.В., Фомин А.С., Баринков С.М., Давыдова Г.А., Селезнева И.И., Преображенский И.И., Русаков М.К., Фомина А.А., Волченкова В.А. Синтез и свойства марганецсодержащих кальцийфосфатных материалов. *Неорган. материалы*, 2020, Т. 56, № 7, с. 738-745.
3. Selvamani V., Kadian S., Detwiler D.A., Zareei A., Woodhouse I., Qi Z. et al. Laser-assisted nanotexturing and silver immobilization on titanium implant surfaces to enhance bone cell mineralization and antimicrobial properties. *Langmuir*, 2022, vol. 38, № 13, pp. 4014-4027.
4. Liu M., Liu H., Feng F., Xie A., Kang G.J., Zhao Y. et al. Magnesium Deficiency Causes a Reversible, Metabolic, Diastolic Cardiomyopathy. *J. American Heart Assoc.*, 2021, ID e020205.
5. Федотов А.Ю., Котяков А.А., Смирнов И.В. и др. Покрyтия из низкотемпературных фосфатов кальция на гидроксипатитовой керамике. *Материаловедение*, 2020, Т. 10, с. 43-48.
6. Преображенский И.И., Тихонов А.А., Климашина Е.С., Евдокимов П.В., Путляев В.И. Набухание акрилатных гидрогелей, наполненных брусштитом и октакальциевым фосфатом. *Известия Академии наук. Серия химическая*, 2020, Т. 8, с. 1601-1603.
7. Zhao X., Yang Z., Liu Q., Yang P., Wang P., Wei S. et al. Potential Load-Bearing Bone Substitution Material: Carbon-Fiber-Reinforced Magnesium-Doped Hydroxyapatite Composites with Excellent Mechanical Performance and Tailored Biological Properties. *ACS Biomaterials Science & Eng.*, 2022.
8. Ewald A., Helmschrott K., Knebl G., Mehrban N., Grover L. M., Gbureck U. Effect of cold-setting calcium-and magnesium phosphate matrices on protein expression in osteoblastic cells. *J. Biomed. Mater. Res. Part B: Appl. Biomaterials*, 2011, vol. 96, № 2, pp. 326-332.
9. Chau C., Qiao F., Li Z. Potentiometric study of the formation of magnesium potassium phosphate hexahydrate. *J. mater. in civil eng.*, 2012, vol. 24, № 5, pp. 586-591.
10. Zhang J., Tang L., Qi H., Zhao Q., Liu Y., Zhang Y. Dual function of magnesium in bone biomineralization. *Adv. Healthc. Materials*, 2019, vol. 8, № 21, ID 1901030.
11. Blaine J., Chonchol M., Levi M. Renal control of calcium, phosphate, and magnesium homeostasis. *Clinical J. American Soc. Nephrol.*, 2015, vol. 10, № 7, pp. 1257-1272.
12. Razavi M., Fathi M., Savabi O., Tayebi L., Vashae D. Biodegradable magnesium bone implants coated with a novel bioceramic nanocomposite. *Materials*, 2020, vol. 13, № 6, ID 1315.
13. Kaur K., Singh K.J., Anand V., Bhatia G., Singh S., Kaur H., Arora D.S. Magnesium and silver doped CaO–Na₂O–SiO₂–P₂O₅ bioceramic nanoparticles as implant materials. *Ceram. Int.*, 2016, vol. 42, № 11, pp. 12651-12662.
14. Преображенский И.И., Путляев В.И. Синтез и фазовые превращения соединений системы Mg₄Na(PO₄)₃–Mg₃(PO₄)₂ в качестве перспективных фаз для изготовления биокерамики. *Неорган. материалы*, 2022, Т. 58, № 4, с. 367-373.

INVESTIGATION OF PHASE RELATIONS IN THE MAGNESIUM ORTHOPHOSPHATE–SODIUM ORTHOPHOSPHATE SYSTEM

Preobrazhenskiy I.I., Shatalova T.B., Putlyaev V.I.

M.V. Lomonosov Moscow State University, Leninskie Gory 1, 119991 Moscow, Russian Federation
e-mail: preo.ilya@yandex.ru

Abstract. For a creation of resorbable biomaterials, the use of magnesium phosphates with a higher dissolution rate compared to the traditionally used calcium phosphates is promising. In this work the phase relations in the Mg₃(PO₄)₂–Na₃PO₄ system were investigated using the method of thermal analysis and XRD to clarify the boundaries of phase fields and the subsequent manufacture of bioceramic materials which may be promising in regenerative medicine.

Key word: magnesium phosphates, phase diagram, bioceramics, bioresorbability, regenerative medicine.

Научное издание

«ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ И МАТЕРИАЛЫ» - 2022
Международная научно-практическая конференция
г. Севастополь, 21–23 сентября 2022 г.

Статьи представлены в авторской редакции

Ответственный редактор:
Чайка Т.В.

Подписано в печать 01.09.2022 г.
Формат 60х84/8. Бумага офсетная. Гарнитура Times New Roman
Усл. печ. л. 51,15. Тираж 47 экз.

отпечатано в типографии:
«Color City» Цифровая типография
г. Севастополь, ул. Борисова, 4
ОГРНИП 318920400019241

ISBN 978-5-6048340-8-4



9 785604 834084