

А.Н. Шиманская, ст. преп., канд. техн. наук;
Р.Ю. Попов, доц., канд. техн. наук;
А.Д. Подсосонная, асп.; Д.А. Боровко, студ.;
И.А. Борозна, А.В. Жерноклева, студ. (БГТУ, г. Минск)

ПРИМЕНЕНИЕ АДДИТИВНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ КАЛЬЦИЙ-ФОСФАТНОЙ КЕРАМИКИ

Материалы, которые используются для замещения костной ткани, должны выполнять опорную функцию, т. е. обладать необходимыми прочностными характеристиками, являться источниками фосфора и кальция для образования новой костной ткани, а также отличаться резорбируемостью в среде человеческого организма, отсутствием токсичности, биосовместимостью и др. Как известно, кальций-фосфатные материалы с соотношением Ca/P от 1,33 до 1,50 характеризуются большей скоростью растворимостью по сравнению со стехиометрическим синтетическим гидроксиапатитом (Ca/P – 1,67). В связи с этим значительное внимание уделяется разработке композиционных материалов, состоящих из нескольких кальций-фосфатных фаз. В настоящее время получена резорбируемая керамика с использованием следующих компонентов: $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; гидроксиапатит и трикальцийфосфат; гидроксиапатит и брушит; $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, CaSiO_3 и CaCO_3 ; триклинный октакальций фосфат пентагидрат и гидроксиапатит; гидратированные фосфаты кальция и магния; гидроксиапатит, β -трехкальциевый фосфат и оксид кальция. Также в научно-технической литературе приведены исследования в области получения композиционных материалов на основе гидроксиапатита и биоактивных стекол. Повышению прочностных характеристик способствует введение добавок фосфата магния, оксида алюминия, оксида кальция, диоксида титана, диоксида циркония, металлов, муллита, углеродных нанотрубок, никелида титана и др. Кроме того, механические свойства кальций-фосфатных материалов зависят от гранулометрического состава исходного порошка, технологических параметров получения, соотношения гидроксиапатита и β -трехкальциевого фосфата и т.д. Кроме того, для активизации процесса спекания и снижения температуры обжига могут применяться карбонаты кальция, лития, калия, кальций-фосфатные связующие, приготовленные на основе карбоната кальция и фосфорной кислоты и содержащие дополнительно хлорид алюминия и борную кислоту [1–6].

Принимая во внимание вышесказанное, в настоящем исследовании в качестве добавок использовались дигидроортофосфат кальция

(ГОСТ 10091); бой кварцевого стекла (ГОСТ 15130); диоксид кремния нанодисперсный аморфный (ГОСТ 14922); оксид алюминия и пирофосфат кальция, полученные методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) в растворе по методикам, приведенным в [7] и [8] соответственно; биоактивное стекло (24,5 мас.% Na₂O; 24,5 мас.% CaO; 45,0 мас.% SiO₂; 6,0 мас.% P₂O₅ [9]). Все указанные добавки вводились в количестве 2,5–10,0 мас. %.

Экспериментальные образцы готовились следующим образом. Смеси гидроксиапатита, полученного методом жидкофазного синтеза [10], и добавок подвергались совместному мокрому помолу в лабораторной шаровой мельнице BML-2 (DAIHAN) в течение 30–60 мин для гомогенизации. Влажность приготовленных керамических масс составляла 45,0 мас. %. Для формования изделий использовался метод 3D-печати. Сформованные образцы подвергались сушке в сушильном шкафу SNOL при температуре 60±5 °С, а затем обжигу в электрической лабораторной печи SNOL 1,6,2,5.1/13,5-Y1 при температурах 500–1200 °С (шаг – 100 °С) с выдержкой при максимальной температуре – 1 ч.

Физико-химические свойства определялись в соответствии с ГОСТ 30534, ГОСТ 2409, ГОСТ Р 57606 и др. (таблица 1).

Таблица 1 – Технологические и физико-химические свойства

Применяемая добавка	Значение показателя				
	водопоглощение, %	открытая пористость, %	кажущаяся плотность, кг/м ³	механическая прочность при сжатии, МПа	общая усадка, %
Без добавок	29,9–49,6	48,5–59,7	1204–1622	4,1–11,7	10,5–18,3
Дигидроортофосфат кальция	32,0–51,8	48,3–61,6	1510–1167	1,3–10,9	9,7–18,1
Диоксид кремния	18,9–54,8	35,7–61,4	1110–1885	2,8–32,5	9,0–25,0
Бой кварцевого стекла	25,0–51,6	43,4–60,7	1142–1745	1,5–22,0	10,8–23,8
Биоактивное стекло	29,6–48,6	49,3–59,7	1228–1666	0,6–15,0	11,9–22,1
Оксид алюминия	29,7–53,3	47,5–62,1	1152–1602	2,0–16,8	9,6–18,4
Пирофосфат кальция	9,8–57,2	23,3–62,2	1076–2388	1,3–18,6	9,1–29,6

Рентгенофазовый анализ позволил установить, что основной кристаллической фазой во всех синтезированных материалах является гидроксиапатит Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂, который при температурах обжига выше 1100 °С частично переходит в ортофосфат кальция Ca₃(PO₄)₂.

С помощью электронной микроскопии выявили присутствие значительного количества пор различной конфигурации, размер которых составляет от 0,5 до 20,0 мкм.

Исследования выполнены в рамках проекта Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (грант БРФФИ № Т20М-034).

ЛИТЕРАТУРА

1. Barinov S.M. Calcium phosphate-based ceramic and composite materials for medicine // Russian chemical reviews. – 2010. – Vol. 79, iss. 1. – P. 13–29.
2. LeGeros R. Z., Daculsi G. In vivo transformation of biphasic calcium phosphate ceramics: ultrastructural and physico-chemical characterizations. Handbook of Bioactive Ceramics. – USA: CRC Press, 1997. – 127 с.
3. Mehmet Y. Sintering Behavior and Mechanical Properties of Biphasic Calcium Phosphate Ceramics // Advances in Materials Science and Engineering. – 2014. – Vol. – P. 1–5.
4. Enhancing mechanical and biological properties of biphasic calcium phosphate ceramics by adding calcium oxide / Y. Wang et. al // J of the American Ceramic Society. – 2021. – Vol. 104, iss. 1. – P. 548–563.
5. Bellucci D., Sola A., Cannillo V. Hydroxyapatite and tricalcium phosphate composites with bioactive glass as second phase: State of the art and current applications // J Biomed Mater Res A. – 2016. – Vol. 104. iss. 4. – P. 1030–1056.
6. Композиционные керамические материалы на основе фосфатов кальция с пониженной температурой спекания / Е.С. Полутина и др. // Успехи в химии и химической технологии. – 2013. – Т. 27. – № 5 (145). – С. 69–74.
7. Özdemir H. M., Öksüzömer A. Faruk. Synthesis of Al_2O_3 , MgO and $MgAl_2O_4$ by solution combustion method and investigation of performances in partial oxidation of methane // Powder Technology. – 2020. – Vol. 359. – P. 107–117.
8. Sasikumar S., Vijayaraghavan R. Solution combustion synthesis of bioceramic calcium phosphates by single and mixed fuels – A comparative study // Ceramics International. – 2008. – Vol. 34(6). – P. 1373–1379.
9. Hench L.L. Some comments on bioglass: four eras of discovery and development // Biomed. Glass. – 2015. – Vol. 1. – No 1. – P. 1–11.
10. Разработка составов масс на основе фосфатов кальция для 3D-печати керамических изделий / А.Н. Шиманская и др. // Труды БГТУ. Сер. 2, Химические технологии, биотехнологии, геоэкология. – 2021. – № 2 (247). – С. 187–199.