

УДК 646.31:666.3

ПОЛУЧЕНИЕ КАЛЬЦИЙ-ФОСФАТНОЙ КЕРАМИКИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩЕГОСЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО СИНТЕЗА

А. Н. ШИМАНСКАЯ, А. Д. ПОДСОСОННАЯ, Е. В. ШОКАЛЬ

Белорусский государственный технологический университет

Минск, Беларусь

Наноразмерные фосфаты кальция можно получать различными методами. Вместе с тем перспективным и малоизученным является самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС) в растворе, который предлагает смешивание кальций- и фосфорсодержащих прекурсоров на молекулярном уровне, что позволяет получить более высокую химическую однородность продукта реакции по сравнению с традиционными методами. К преимуществам СВС в растворе также относится малая продолжительность реакции горения: за один прием можно получить материалы, которые обладают высокой чистотой, однородностью и площадью поверхности [1].

В исследовании для синтеза фосфатов кальция методом СВС в растворе исходными компонентами служили тетрагидрат нитрата кальция $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (хч, ГОСТ 4142); гидроортофосфат аммония (чда, ГОСТ 3772); 25-процентный водный раствор аммиака NH_4OH (осч, ГОСТ 24147); азотная кислота HNO_3 (ГОСТ 4461) и лимонная кислота $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ (хч, ГОСТ 3652).

Растворы для проведения синтеза готовились следующим образом: в стеклянный стакан объемом 500 мл сливались водные растворы $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ и лимонной кислоты. Мольное соотношение восстановителя (лимонная кислота) к окислителю (нитрат кальция) – $\varphi = 1,50 \dots 2,80$. Полученная смесь перемешивалась магнитной мешалкой в течение 10 мин при комнатной температуре. Далее с помощью NH_4OH pH раствора доводился до 9,5, после чего в него по каплям добавлялся раствор $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$. Затем образовавшийся белый осадок растворялся концентрированной HNO_3 , а pH раствора доводился до 1. Полученный раствор выдерживался в течение 2 ч при температуре 70 °С в сушильном шкафу SNOL 58/350 (Литва) и помещался в электрическую лабораторную печь SNOL 1,6,2,5.1/13,5-У1 (Литва). При нагревании реакционного раствора до 185 °С...425 °С происходило его воспламенение.

Цвет синтезированных материалов зависел от φ и с повышением соотношения восстановителя к окислителю изменялся от светло- до темно-серого, что объясняется образованием углерода в процессе СВС в растворе.

С помощью рентгенофазового анализа (D8 Advance Bruker) установлено, что в синтезированных материалах идентифицируется пирофосфат кальция $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$, который является основной кристаллической фазой, кроме того, при $\varphi = 1,50; 2,45; 2,80$ также образуется небольшое количество витлокита $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$. Помимо того, во всех материалах присутствует аморфизированное вещество, о чем свидетельствует гало в области углов $2\theta = 5,0^\circ \dots 16,5^\circ$. Интенсивность гало увеличивается при изменении φ от 1,50 до 2,80.

Как показали электронная микроскопия (JSM–5610LV) и анализатор размеров частиц (Analysette 22 MicroTec Fritsch GmbH), материалы, синтезированные при $\varphi = 1,50$, характеризуются наличием зерен величиной от 0,05 до 100 мкм, преобладает фракция 20...50 мкм. Увеличение φ до 2,00 привело к уменьшению зерен материала, их максимальный размер – 20 мкм, при этом наиболее распространены частицы размером 5...10 мкм. Следовательно, увеличение соотношения восстановителя к окислителю приводит к снижению дисперсности материала.

На втором этапе исследований с использованием синтезированных материалов осуществлялось получение кальций-фосфатной керамики.

Синтезированные материалы подвергались дезагрегации в планетарной мельнице РМ 100 RETCH (Германия). Тонина помола регулировалась остатком на сите № 0063 – не более 1 %. Затем с помощью механического пресса Matest C15N (Италия) получены образцы в виде цилиндров с диаметром 12 мм. Давление прессования составляло 10...15 МПа. После формования образцы обжигались в электрической печи SNOL 1,6,2,5.1/13,5-У1 (Литва) при 1100 °С, 1150 °С и 1200 °С. Выдержка при максимальной температуре – 60 мин.

Полученные образцы отличались пористой текстурой и обладали следующими физико-химическими свойствами: водопоглощение (ГОСТ 2409) – 13,9 %...48,4 %; открытая пористость (ГОСТ 2409) – 23,5 %...56,3 %; кажущаяся плотность (ГОСТ 2409) – 1145...2214 кг/м³; механическая прочность при сжатии (Galdabini Quasar 100, S/N VD11, ГОСТ Р 53065.1) – 0,8...20,7 МПа.

Следует отметить, что полученная керамика обладает биологической активностью. Выдержка образцов в SBF-растворе [2] в течение 7 сут приводит к формированию фосфатов кальция на поверхности материала (рис. 1).

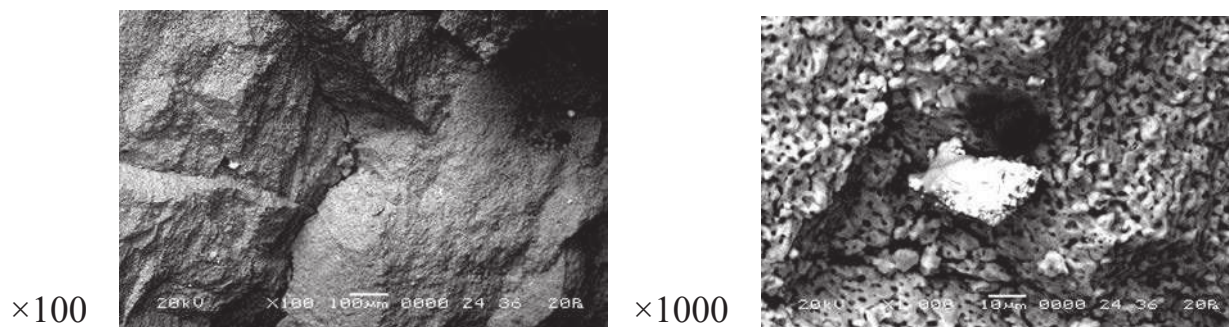


Рис. 1. Электронно-микроскопические снимки керамики, полученной при температуре обжига 1200 °С, после выдержки в SBF-растворе в течение 7 сут

Таким образом, синтезированные материалы могут быть перспективными для восстановления костной ткани.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Sasikumar, S.** Solution combustion synthesis of bioceramic calcium phosphates by single and mixed fuels – A comparative study / S. Sasikumar, R. Vijayaraghavan // *Ceramics International*. – 2008. – Vol. 34 (6). – P. 1373–1379.
2. **Tadashi, K.** How useful is SBF in predicting in vivo bone bioactivity? / K. Tadashi // *Biomaterials*. – 2006. – Vol. 27. – P. 2907–2915.