

Композиционные цементные материалы системы дикальцийфосфат – гипс

**С. М. Баринов, В. В. Смирнов, Д. Р. Хайрутдинова,
С. В. Смирнов, О. С. Антонова**

Разработаны новые цементные материалы в системе дикальцийфосфат – гипс, содержащие 10, 25 и 50 масс.% второго компонента. Цементные порошки получали методом химического осаждения с последующей сушкой при 160 – 220 °С. В качестве цементной жидкости использовали раствор фосфатов магния и натрия. По своему составу полученные цементы состояли из смеси фаз — брушита, монетита, сульфата кальция водного или полуводного. Исследованы микроструктура и механические свойства образцов. Показано, что цементные материалы, содержащие смесь монетита и полуводного сульфата кальция, имеют большую прочность по сравнению с материалами, содержащими двухводный сульфат кальция, брушит и аморфный фосфат кальция.

Ключевые слова: цементные материалы, гипс, брушит, термообработка.

Введение

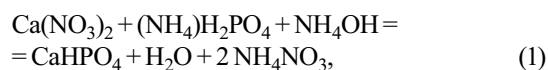
Для сокращения времени восстановления дееспособности человека после резекции костной ткани необходимы биоцементные материалы с высокой скоростью биорезорбции, способствующие быстрой регенерации новой костной ткани. К таким материалам можно отнести брушитовые (дикальцийфосфат двухводный, $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) и гипсовые (сульфат кальция (СК) двухводный, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) костные цементы [1 – 3]. Однако данные цементы имеют существенные недостатки. Брушитовые цементы имеют очень низкую прочность, а гипсовые — большую скорость биорезорбции, что ограничивает их применение, в частности, при заполнении крупных (критических) дефектов костной ткани. Можно ожидать, что создание композиционных материалов на основе двухводного СК и брушита позволит получить цементные материалы с необходимыми свойствами. Так, введение двухводного СК даст возможность повысить прочность (прочность гипса выше прочности брушита почти в 10 раз). В то же время использование брушита сделает возможным получить композиционные цементы с различной

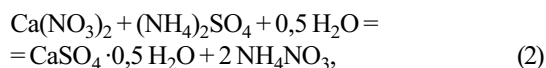
скоростью биорезорбции для применения их под конкретные задачи в зависимости от возраста пациента и размера устраняемого дефекта.

Цель настоящей работы — исследование влияния условий синтеза цементных порошков с различным соотношением компонентов, представляющих порошковую смесь фосфатов кальция (брушита и монетита (дикальцийфосфат, CaHPO_4)) и гипса в виде полуводного и двухводного СК, на фазовый состав, а также получение цементов на их основе.

Экспериментальная часть

Цементные порошки синтезировали в системе $\text{CaHPO}_4 - \text{CaSO}_4$ с различным содержанием второго компонента — от 0, 10, 25 и 50 масс. % (табл.1). Получали бифазные порошки методом осаждения солей. В качестве исходных компонентов использовали нитрат кальция, сульфат и фосфат аммония, количество которых рассчитывали исходя из уравнений химических реакций:





и соответственно составу (табл. 1).

Синтез проводили при поддержании pH 5,0 – 6,5. При выходе за пределы pH синтеза получали порошки, содержащие примесные фазы. Для достижения требуемого состава pH поддерживали на одном уровне периодическим добавлением раствора аммиака или уксусной кислоты.

Сушку порошков проводили в интервале температур 160 – 200 °С.

Цементы получали при смешивании синтезированных порошков с цементной жидкостью в соотношении 1/1 по массе на предметном стекле размером 60 × 60 мм. В качестве жидкости использовали раствор фосфата магния, содержащий фосфат натрия. Фосфат магния использовали для повышения прочности цементов, фосфаты натрия — для получения затвердевших цементов с нейтральным уровнем pH [4]. Время схватывания цементов было в среднем 4 – 5 мин.

После смешивания цементных порошков с жидкостью полученный раствор помещали в тефлоновые цилиндрические формы. После схватывания, через 30 – 40 мин, затвердевшие цементные образцы вынимали из формы. Прочность определяли на образцах, имеющих цилиндрическую форму с отношением высоты к диаметру 1/1 (диаметр 8 мм, высота 8 мм), через 3 суток твердения.

Материалы исследовали методом рентгенофазового анализа (РФА, Shimadzu XRD 6000) с использованием CuK_α -излучения и привлечением данных картотеки JCPDS и дополнительного банка данных PCPDFWIN (72-1937 и 72-0506). Проводили также петрографический анализ (микроскоп Биолам_М), измеряли площадь удельной поверхности ($S_{\text{уд}}$) методом низкотемпературной адсорбции азота (метод БЭТ, анализатор Tristar Micromeritics). Измеряли прочность при изгибе (статистика по пяти образцам, разрывная машина Instron 5581). Микроструктуру образцов изучали методом растровой электронной микроскопии (Tescan VegaII SBU).

Результаты и обсуждение

РФА показал (рис. 1А), что синтезированные порошки № 1 (расчетный состав) после сушки при 160 °С содержали одну фазу — монетит. С увеличением содержания сульфата кальция (состав № 2) в порошках начал формироваться брусит, количество которого увеличивается до 40 – 50 % по отношению к монетиту для составов № 3 и 4. Состав № 4 получается

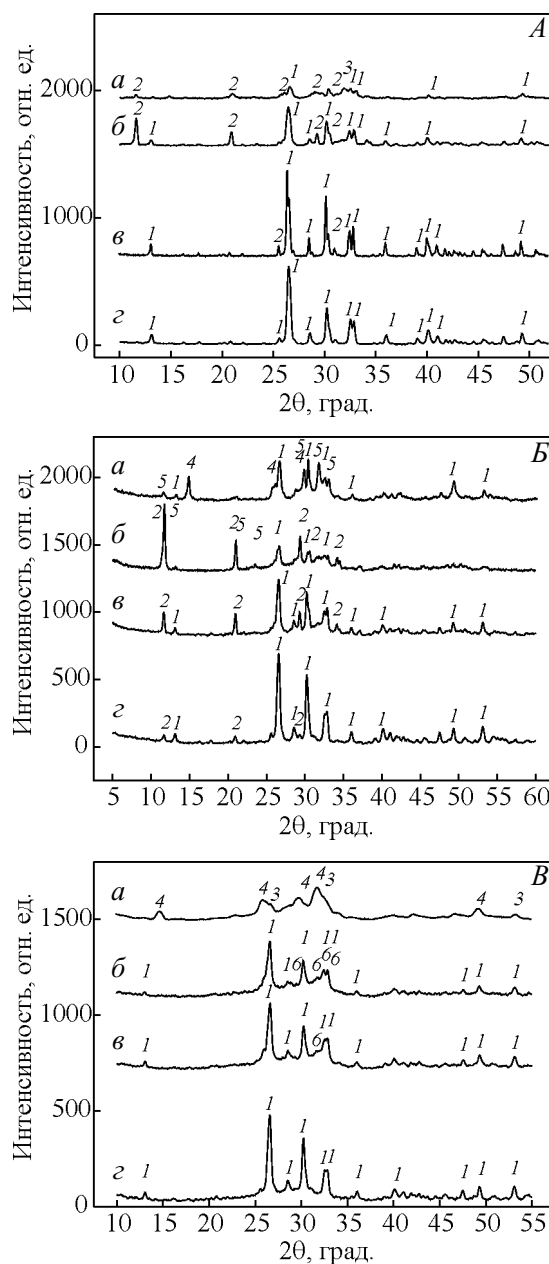


Рис. 1. Рентгенограммы порошков после термообработки при: А – 160 °С, Б – 180 °С, В – 200 °С, где 1 – монетит, 2 – брусит, 3 – АФК ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), 4 – сульфат кальция полуводный, 5 – сульфат кальция двуводный, 6 – апатит; а – г – составы порошков № 1 – № 4, соответственно (табл. 1).

Таблица 1

Расчетные составы материалов	
№ состава	Соотношение СКП/ДКФ
1	0/100
2	10/90
3	25/75
4	50/50

наименее закристаллизованным и характеризуется минимальным содержанием кальцийфосфатных соединений брушита и монетита. Вероятно, это является следствием действия сульфат-групп, препятствующих кристаллизации материала. Для состава № 4 также наблюдается формирование незначительного количества аморфного фосфата кальция (АФК — $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$).

После сушки при 180 °С образцы № 1 и № 2 по своему фазовому составу аналогичны порошкам, полученным при 160 °С. В составах № 3 и № 4 начинает определяться двуводный СК (рис. 1Б). В составе № 3 наблюдается смесь фаз двуводного СК, монетита и брушита. Сложность определения фазового состава связана с совпадением основных пиков двуводного СК и брушита. О формировании двуводного СК свидетельствует увеличение интенсивности пиков, принадлежащих как брушиту, так и двуводному СК, с повышением количества сульфата кальция (реакции (1) и (2), составы от № 1 до № 3). Данные выводы подтверждаются исследованиями состава № 4, для которого происходит дальнейшее увеличение двуводного СК и исчезновение брушита. При этом фосфаты кальция представлены только монетитом, а сульфаты кальция смесью полуводного и двуводного гипса. Важно отметить, что фосфаты кальция и сульфаты кальция находятся в приблизительно равных количествах, что соответствует расчетам и подтверждает полноту прохождения реакций (1) и (2).

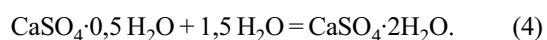
Дальнейшее увеличение температуры до 200 °С привело к изменению фазового состава только порошков № 3 и № 4. Так порошок № 3 состоял из двух фаз монетита и апатита, а № 4 — из АФК и полуводного СК.

Таким образом, СК начинает проявляться в виде полуводной или двуводной формы только при термообработке с 180 °С. При температуре 200 °С СК полностью переходит в полуводную форму. При этом фосфаты кальция из монетита начинают переходить в кристаллическую форму, подобную апатитовой — состав № 3 или АФК — состав № 4 (рис. 1В).

Для получения цементов были выбраны синтезированные порошки после сушки при 200 °С. Это связано с получением заданных составов монетита и полуводного СК, в соответствии с расчетом химических соединений (реакции (1) и (2)). Для оценки влияния температуры сушки на микроструктуру, фазовый состав и прочность также проводили синтез цементов, полученных из порошков, термообработанных при 160 °С.

Температура термообработки порошков имела существенное влияние на конечную прочность

цементных материалов (табл. 2). Это объясняется фазовым составом материалов. Чем выше температура сушки для составов № 1 – 3 (от 160 до 200 °С), тем больше образовывалось фаз с меньшим содержанием химически связанной воды. Смешение цементного порошка с малым содержанием кристаллически связанной воды (монетит, полуводный СК) с цементной жидкостью, интенсифицировало процесс схватывания. Это происходит за счет обратной реакции присоединения воды с образованием кристаллогидратов — брушита и двуводного СК по реакциям:



В результате схватывания цементов формируется цементный камень, состоящий из частиц цемента (кристаллогидратов) с плотным срастанием их между собой. Исключением является состав № 4 с наибольшим содержанием СК, у которого прочность, наоборот, падает. Это объясняется отсутствием активного компонента — монетита, вместо которого образуется АФК (рис. 1А и 1В). АФК по своей химической природе уже представляет кристаллогидрат, который в меньшей степени способен присоединять воду с образованием прочных соединений. Монетит же, наоборот, может легко перейти в брушит (реакция (3)).

Эти результаты подтверждают исследования РФА затвердевших цементов. Для составов № 1 – 3 (порошки после сушки при 200 °С) в процессе схватывания наблюдается переход приблизительно 50 % монетита в брушит. Также у состава № 2 происходит формирование 10 – 15 %, а для состава № 3 — 20 – 25 % двуводного СК. Для состава № 4 обнаружено 3 основных фазы: брушит, двуводный СК и АФК. При этом количество АФК по отношению к фосфатам кальция составляет 30 %.

Таким образом, цементные материалы, полученные из порошков, содержащие смесь монетита и полуводного СК, имеют большую прочность по сравнению с цементными материалами, содержащими двуводный СК, брушит и АФК (табл. 2).

Анализ микроструктуры показал, что наиболее прочные цементные материалы составов № 1 – 3 (рис. 2), полученные из порошков, термообработанных при 200 °С, характеризуются структурой, типичной для кальцийфосфатных материалов, в которых основной фазой является брушит и монетит. Цементы № 1 – 3 содержат игольчатые и пластинчатые частицы характерные для брушита и монетита. При этом также присутствуют частицы неправильной формы размером 1 – 10 мкм. Особенно их много в составах № 1

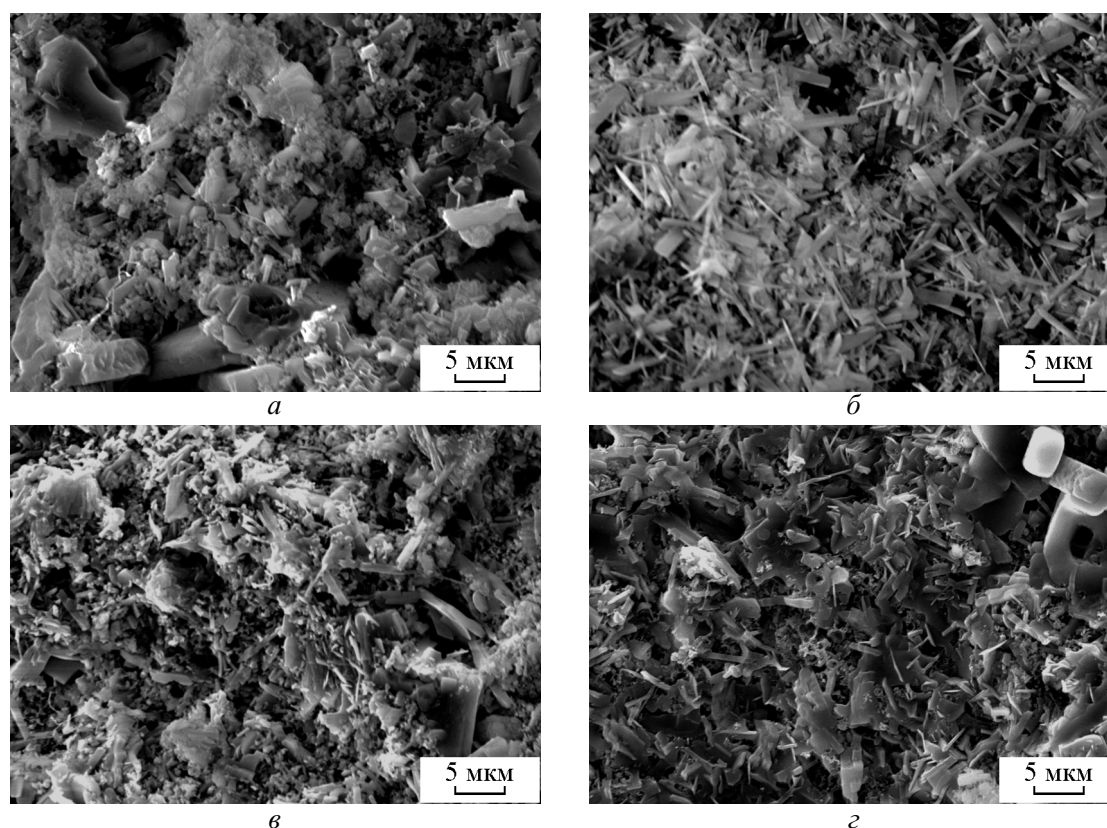


Рис. 2 Микроструктура цементных материалов: а – г – составы № 1 – № 4, соответственно.

Таблица 2

Прочность цементных материалов в зависимости от состава и температуры предварительной обработки цементных порошков

№ состава	Содержание СК*, масс. %	Температура обработки порошков, °С	Прочность на сжатие, МПа
1	0	160	2,9
1	0	200	11,3
2	10	160	4,0
2	10	200	11,9
3	25	160	3,9
3	25	200	10,4
4	50	160	8,9
4	50	200	6,4

*расчетные значения.

и № 3 (размер 3 – 10 мкм), в составе № 2 их меньше (размер 1 – 4 мкм). Крупные частицы имеют плотную структуру, что приводит к повышению прочности материала. Для состава № 4 прочность ниже, что является следствием неплотной структуры — в отличие от составов № 1 – 3 он состоит фактически из пластинчатых частиц размером от 1 до 10 мкм не плотно прилегающих друг к другу. Большая часть

кристаллов состава № 4 имеет развитую поверхность с небольшой площадью контакта между собой, что приводит наряду с пористостью к снижению прочности цемента по сравнению с материалами № 1 – 3.

Выводы

Выявлена оптимальная температура сушки синтезированных цементных порошков системы дикальцийфосфат – гипс. При 200 °С происходит формирование химических соединений с меньшим содержанием химически связанной воды — дикальцийфосфата и полуводного СК.

Цементные материалы, содержащие смесь монетита и полуводного СК, имеют большую прочность по сравнению с материалами, содержащими двухводный СК, брушит и АФК. Это связано с прохождением реакции взаимодействия монетита и полуводного СК с цементной жидкостью и формированием прочного цементного камня в процессе схватывания цемента.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант 15-03-01729 а.

Литература

1. Баринов С. М., Комлев В. С. Биокерамика на основе фосфатов кальция. М.: Наука, 2014, 204 с.
2. Bohner M. Design of ceramic-based cements and putties for bone graft substitution. European Cells and Materials, 2010, v. 20, no. 1, p. 3 – 10.
3. Orsini G., Ricci J., Scarano A., Pecora G., Petrone G., Iezzi G., Piattelli A. Bone-defect healing with calcium-sulfate particles and cement: An experimental study in rabbit. Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials, 2004, v. 68, no. 2, p. 199 – 208.
4. Generosi A., Smirnov V.V., Rau J.V., Rossi Albertini V., Ferro D., Barinov S.M. Phase development in the hardening process of two calcium phosphate bone cements: an energy dispersive X-ray diffraction study. Materials Research Bulletin, 2008, v. 43, no. 3, p. 561-571.

References

1. Barinov S.M., Komlev V.S. *Biokeramika na osnove fosfatov kaltsiya* [Bioceramics based on calcium phosphates]. Moscow, Nauka Publ., 2014, 204 p.
2. Bohner M. Design of ceramic-based cements and putties for bone graft substitution. European Cells and Materials, 2010, vol. 20, no. 1, pp. 3 – 10.
3. Orsini G., Ricci J., Scarano A., Pecora G., Petrone G., Iezzi G., Piattelli A. Bone-defect healing with calcium-sulfate particles and cement: An experimental study in rabbit. Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials, 2004, vol. 68, no. 2, pp. 199 – 208.
4. Generosi A., Smirnov V.V., Rau J.V., Rossi Albertini V., Ferro D., Barinov S.M. Phase development in the hardening process of two calcium phosphate bone cements: an energy dispersive X-ray diffraction study. Materials Research Bulletin, 2008, vol. 43, no. 3, p. 561 – 571.

Статья поступила в редакцию 20.06.2016 г.

Баринов Сергей Миронович — Институт металлургии и материаловедения им. А.А.Байкова РАН (г. Москва, 119334, Ленинский проспект, 49), член-корреспондент РАН, доктор технических наук, заведующий лабораторией, специалист в области материаловедения композиционных материалов. E-mail: barinov_s@mail.ru.

Смирнов Валерий Вячеславович — Институт металлургии и материаловедения им. А.А.Байкова РАН (г. Москва, 119334, Ленинский проспект, 49), кандидат технических наук, ведущий научный сотрудник, специалист в области технологии керамических и цементных материалов. E-mail: smirnov2007@mail.ru.

Хайрутдинова Динара Рустамовна — Институт металлургии и материаловедения им. А.А.Байкова РАН (г. Москва, 119334, Ленинский проспект, 49), аспирант, младший научный сотрудник, специалист в области материаловедения и термообработки неорганических материалов. E-mail: dvdr@mail.ru.

Смирнов Сергей Валерьевич — Институт металлургии и материаловедения им. А.А.Байкова РАН (г. Москва, 119334, Ленинский проспект, 49), аспирант, младший научный сотрудник, специалист в области материаловедения керамических и цементных материалов. E-mail: serega_smirnov92@mail.ru.

Антонова Ольга Станиславовна — Институт металлургии и материаловедения им. А.А.Байкова РАН (г. Москва, 119334, Ленинский проспект, 49), младший научный сотрудник, специалист в области материаловедения керамических и цементных материалов. E-mail: osantonova@yandex.ru.

System of composite cement materials dicalcium phosphate – gypsum

**S. M. Barinov, V. V. Smirnov, D. R. Khairutdinova,
S. V. Smirnov, O. S. Antonova**

The new cement materials were developed in system of dicalcium phosphate - gypsum, containing 10, 25 and 50 wt. % of the second compound. The cement powders were obtain by chemical co-precipitation method followed by drying at 160 – 220 °C. As a cement liquid used a solution of phosphates of sodium and magnesium. The composition of obtained cements is consisted of a mixture of phases – brushite, monetite, hydrate sulfate or hemihydrate calcium. Microstructure and strength of the sample compression was also investigated. It is shown that the cement material comprising a mixture monetite and calcium sulphate hemihydrate, have a greater strength compared with materials containing calcium sulphate dihydrate, brushite and amorphous calcium phosphate.

Keywords: cement materials, gypsum, brushite, heat treatment.

Barinov Sergey — A.A. Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science RAS (Moscow, 119334, Leninskiy prospect, 49), corresponding member RAS, DrSci, chief of laboratory, specialist in materials science of composite materials. E-mail: barinov_s@mail.ru.

Smirnov Valeriy — A.A. Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science RAS (Moscow, 119334, Leninskiy prospect, 49), PhD, leading researcher, specialist in the technology of ceramic and cement materials. E-mail: smirnov2007@mail.ru.

Khairutdinova Dinara — A.A. Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science RAS (Moscow, 119334, Leninskiy prospect, 49), postgraduate student, researcher, specialist in material science and heat treatment of inorganic materials. E-mail: dvdr@mail.ru.

Smirnov Sergey — A.A. Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science RAS (Moscow, 119334, Leninskiy prospect, 49), postgraduate student, researcher, specialist in material science of ceramic and cement materials. E-mail: serega_smirnov92@mail.ru.

Antonova Olga — A.A. Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science RAS (Moscow, 119334, Leninskiy prospect, 49), researcher, specialist in material science of ceramic and cement materials. E-mail: osantonova@yandex.ru.