НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ, 2021, том 57, № 8, с. 910–917

УДК 666.3:546.41'226

КЕРАМИКА НА ОСНОВЕ ПОРОШКА $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, СИНТЕЗИРОВАННОГО ИЗ $Ca(NO_3)_2$ И $(NH_4)_2SO_4$

© 2021 г. Т. В. Сафронова[1, *], М. А. Белокозенко[1], Ш. О. Яхёев[1], Т. Б. Шаталова[1], Г. К. Казакова[1], К. Х. Перанидзе[1], О. У. Тошев[1], С. С. Хасанова[1]

[1]Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Ленинские горы, 1, Москва, 119991 Россия

**e-mail: t3470641@yandex.ru*

Поступила в редакцию 13.03.2021 г.
После доработки 06.04.2021 г.
Принята к публикации 07.04.2021 г.

Керамика, фазовый состав которой после обжига в интервале 800–1000°C был представлен ангидритом сульфата кальция $CaSO_4$, получена из порошка дигидрата сульфата кальция $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, синтезированного из 1M водных растворов нитрата кальция $Ca(NO_3)_2$ и сульфата аммония $(NH_4)_2SO_4$. Подготовка порошка включала 4-кратное промывание осадка дистиллированной водой для удаления сопутствующего продукта реакции нитрата аммония NH_4NO_3 и дезагрегацию в ацетоне порошка после сушки. Частицы синтезированного порошка $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ до и после дезагрегации имели удлиненную призматическую форму. Микроструктура керамики на основе синтезированного порошка $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, не содержащего сопутствующего продукта реакции, после обжига при 800, 900 и 1000°C включала спеченные поликристаллические фрагменты удлиненной формы, что подтверждает принцип наследования микроструктурой керамики микроструктуры исходного порошка. Керамика, фазовый состав которой представлен ангидритом сульфата кальция $CaSO_4$, может быть рекомендована для изготовления имплантатов для лечения дефектов костной ткани методами регенеративной медицины, поскольку является биосовместимой и биорезорбируемой.

Ключевые слова: синтез, порошок, дигидрат сульфата кальция, керамика, ангидрит сульфата кальция

DOI: 10.31857/S0002337X21080273

ВВЕДЕНИЕ

Материалы на основе сульфатов кальция применяют для лечения дефектов костной ткани. В основном рассматриваются материалы, фазовый состав которых представлен гидратами сульфата кальция ($CaSO_4 \cdot 0.5H_2O$, $CaSO_4 \cdot 2H_2O$) [1–3] или включает указанные фазы [4]. Биосовместимость, биорезорбируемость и остеоиндуктивность материалов на основе сульфатов кальция являются причиной их использования в регенеративных методах лечения дефектов костной ткани [5, 6]. Керамика на основе ангидрита сульфата кальция $CaSO_4$ также является биосовместимой [7] и биорезорбируемой, поскольку постепенно растворяется в водных средах [8]. В качестве исходного порошка для получения керамики $CaSO_4$ чаще всего используют коммерческий порошок полуводного гипса (полугидрата сульфата кальция) $CaSO_4 \cdot 0.5H_2O$, доступный на рынке [9–13]. Однако предшественником фазы ангидрита сульфата кальция может являться и синтетический порошок дигидрата сульфата кальция $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, который при нагревании трансформируется сначала в полугидрат сульфата кальция $CaSO_4 \cdot 0.5H_2O$, а затем в ангидрит сульфата кальция $CaSO_4$ [14, 15].

Известно использование порошков гидратированных фосфатов кальция, таких как, например, гидратированный пирофосфат кальция $Ca_2P_2O_7 \cdot xH_2O$ [16] или брушит $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$ [17], являющийся структурным аналогом дигидрата сульфата кальция [18], для получения биосовместимой биорезорбируемой керамики в системе $CaO–P_2O_5$. Реакция дегидратации в этих случаях происходит при относительно низких температурах и не влияет на уплотнение керамики, которое начинается при более высоких температурах. Пористость прекерамической заготовки из синтетического высокодисперсного порошка

гидратированных солей создает условия, при которых вода, образующаяся при дегидратации, покидает образец не разрушая его. Синтез дигидрата сульфата кальция $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ может быть осуществлен взаимодействием водных растворов, содержащих ионы кальция и сульфат-ионы [19]. Варьирование параметров синтеза исходного порошка позволяет контролировать фазовый состав и микроструктуру, определяющие функциональные свойства материала [20].

Целью настоящей работы было получение керамики, фазовый состав которой представлен ангидритом сульфата кальция $CaSO_4$, из порошка дигидрата сульфата кальция $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, синтезированного из водных растворов нитрата кальция $Ca(NO_3)_2$ и сульфата аммония $(NH_4)_2SO_4$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ осуществляли из водных растворов $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ (ГОСТ 4142-77, Русхим) и $(NH_4)_2SO_4$ (ГОСТ 10873-73, Русхим) при мольном соотношении солей в исходных растворах Ca/S = 1 в соответствии с реакцией

$$Ca(NO_3)_2 + (NH_4)_2SO_4 + 2H_2O = CaSO_4 \cdot 2H_2O + 2NH_4NO_3. \quad (1)$$

К 500 мл водного 1М раствора $Ca(NO_3)_2$ приливали 500 мл водного 1М раствора $(NH_4)_2SO_4$. После добавления водного раствора $(NH_4)_2SO_4$ суспензию выдерживали на магнитной мешалке при комнатной температуре и постоянном перемешивании в течение 15 мин. Затем полученный осадок отделяли от маточного раствора на воронке Бюхнера. Полученный синтезированный продукт распускали в 500 мл дистиллированной воды, а затем вновь отделяли осадок на воронке Бюхнера. Данное действие, направленное на удаление сопутствующего продукта реакции (нитрата аммония NH_4NO_3), повторяли 4 раза.

По завершении промывания осадок помещали в пластиковые контейнеры и сушили на воздухе в течение недели. Дезагрегацию порошка $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ проводили в планетарной мельнице в барабанах из агата в течение 15 мин, используя мелющие тела из диоксида циркония. В качестве среды дезагрегации использовали ацетон (ГОСТ 2603-79). Соотношение масса порошка/масса мелющих тел составляло 1/5. После дезагрегации порошок сушили на воздухе при комнатной температуре в течение 2 ч. Затем порошок пропускали через сито с размером ячеек 200 мкм.

Из полученного порошка без добавления временного технологического связующего на ручном прессе Carver Laboratory Press model c (США) изготавливали компактные порошковые заготовки в форме дисков диаметром 12 и высотой 2–3 мм при давлении прессования 100 МПа. Сформованные порошковые заготовки обжигали на воздухе при температурах 800, 900 и 1000°C с выдержкой при каждой температуре 2 ч и скоростью нагрева 5°C/мин. После завершения обжига охлаждение образцов происходило вместе с печью.

Линейную усадку и геометрическую плотность образцов определяли, измерив их массу и размеры (с точностью ±0.05 мм) до и после обжига. Рентгенофазовый анализ (**РФА**) синтезированного порошка, порошка после дезагрегации и образцов после обжига проводили на дифрактометре Rigaku D/Max-2500 с вращающимся анодом (Япония) с использованием CuK_α-излучения. Для определения фазового состава синтезированного порошка и образцов керамики использовали базу данных ICDD PDF2 [21].

Синхронный термический анализ выполняли на термоанализаторе NETZSCH STA 409 PC Luxx (NETZSCH, Германия) при скорости нагревания 10°C/мин. Масса образца составляла не менее 10 мг. Исследование состава образующейся при разложении образцов газовой смеси проводили при помощи квадрупольного масс-спектрометра QMS 403C Aëolos (NETZSCH, Германия), совмещенного с термоанализатором NETZSCH STA 409 PC Luxx. Масс-спектры записывали для массовых чисел $m/Z = 18$ (H_2O) и $m/Z = 64$ (SO_2).

Микроструктуру порошков и образцов керамики исследовали методом растровой электронной микроскопии (**РЭМ**). РЭМ порошка после синтеза и дезагрегации проводили с использованием микроскопа NVision 40 (Carl Zeiss, Германия) при ускоряющих напряжениях 1–20 кВ во вторичных электронах (детектор SE2). На поверхность образцов напыляли слой золота (до 10 нм). РЭМ образцов керамики проводили с использованием электронного микроскопа LEO SUPRA 50VP (Carl Zeiss, Германия). Съемку осуществляли при ускоряющих напряжениях 3–20 кВ во вто-

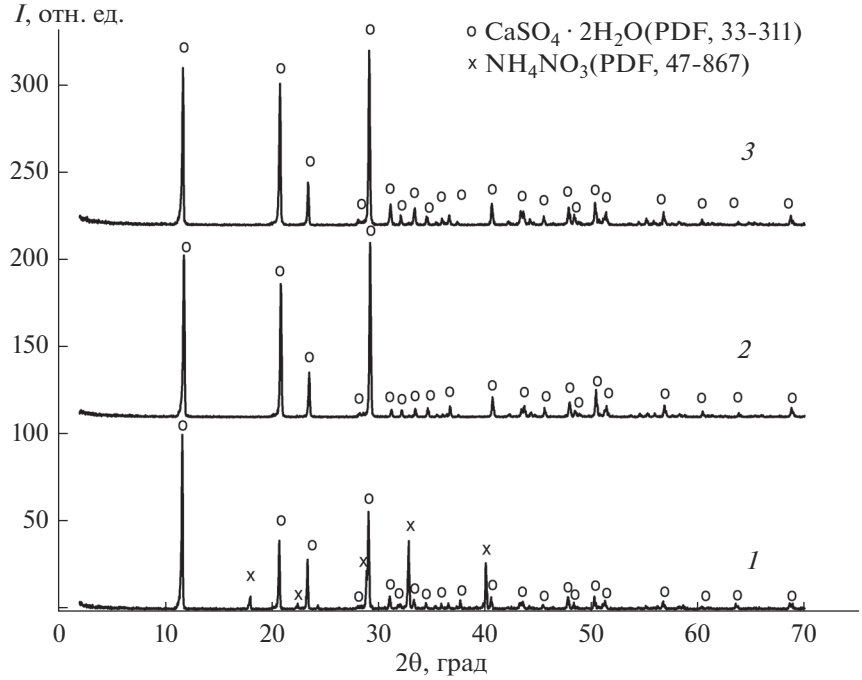

Рис. 1. Дифрактограммы порошков $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ после синтеза (*1*), после промывания (*2*) и после дезагрегации в среде ацетона в планетарной мельнице (*3*).

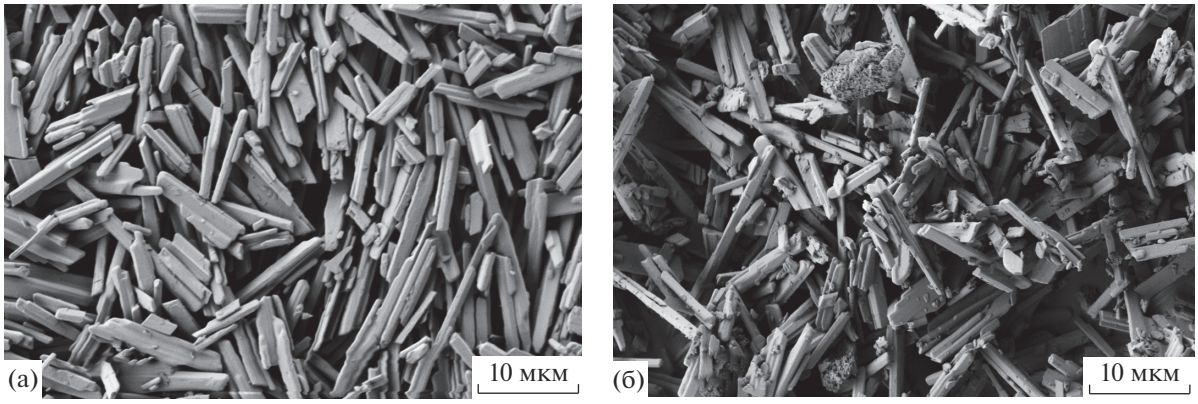

Рис. 2. Микрофотографии порошков $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ после синтеза из 1М растворов $Ca(NO_3)_2$ и $(NH_4)_2SO_4$ и сушки (а), после дезагрегации (б).

ричных электронах (детектор SE2). На поверхность образцов напыляли слой хрома (до 10 нм).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены данные РФА порошков дигидрата сульфата кальция $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ после синтеза (*1*), после промывания (*2*) и после дезагрегации в среде ацетона в планетарной мельнице (*3*). Данные РФА свидетельствуют о том, что 4-кратное промывание синтезированного порошка $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ позволило удалить сопутствующий продукт реакции нитрат аммония NH_4NO_3, а дезагрегация в ацетоне не повлияла на фазовый состав порошка.

На рис. 2 представлены микрофотографии порошков до и после дезагрегации в ацетоне в планетарной мельнице. Частицы дигидрата сульфата кальция имеют столбчатую или призматиче-

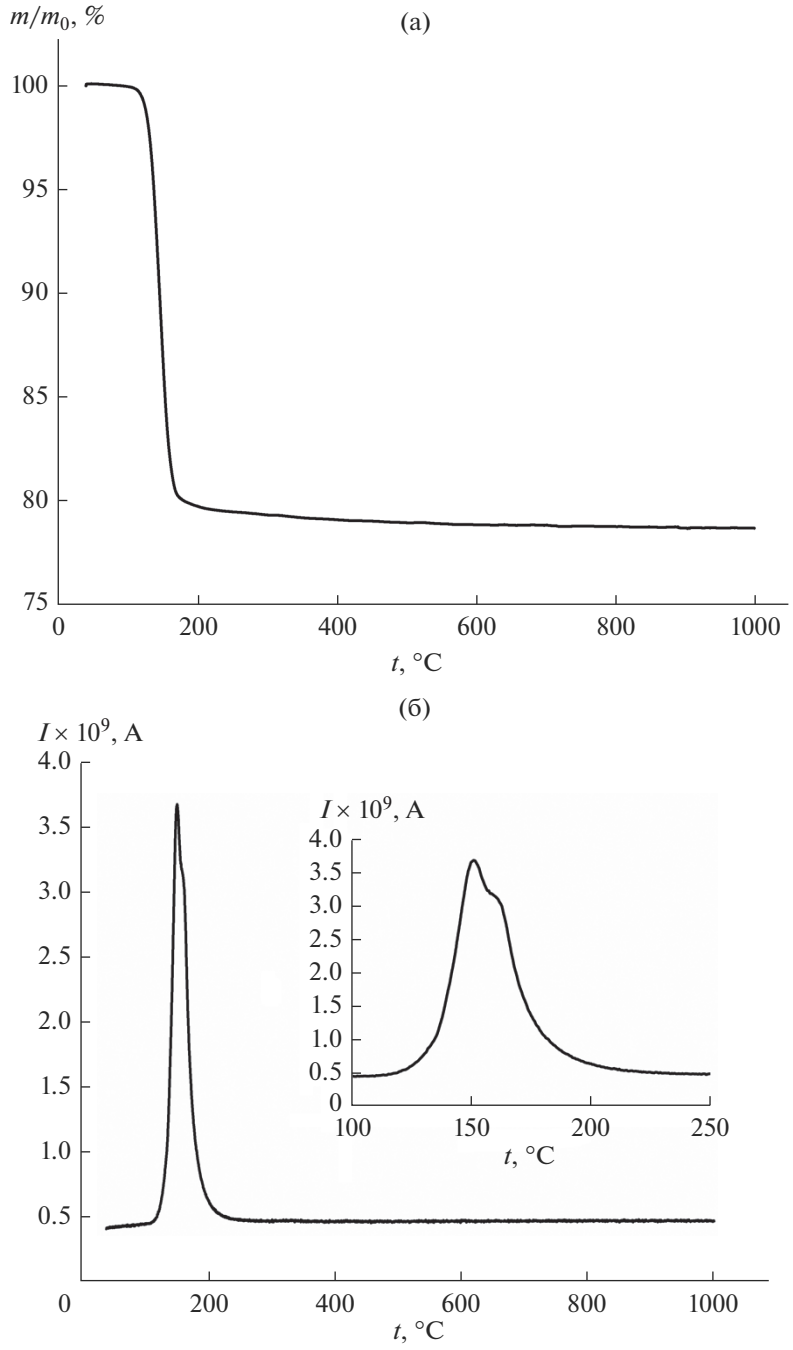

Рис. 3. Данные термического анализа порошка $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ после дезагрегации: температурные зависимости массы (а) и ионного тока для $m/Z = 18$ (H_2O) (б).

скую форму, длину 4–12, толщину 0.5–2 мкм. Длина частиц после дезагрегации уменьшилась до 3–10 мкм. Насыпная плотность порошка после дезагрегации была 0.26 г/см^3. Относительно теоретической плотности минерала $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ (2.308 г/см^3, карточка PDF 33-311) это составляет ~11%. После прессовании плотность образца (компактной порошковой заготовки) была ~1.3 г/см^3, что относительно теоретической плотности минерала $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ составило ~56%. В результате прессования плотность возросла практически в 5 раз.

На рис. 3 представлены данные термического анализа: зависимости от температуры массы образ-

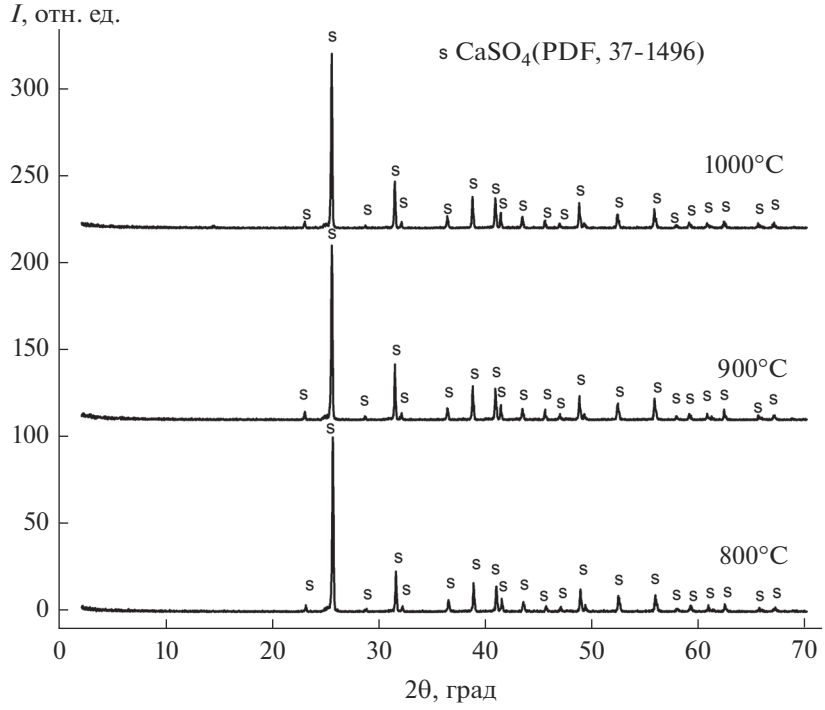

Рис. 4. Дифрактограммы керамических образцов, изготовленных из порошка $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, после обжига при различных температурах.

ца (а) и ионного тока для $m/Z = 18$ (H_2O) (б) для порошка дигидрата сульфата кальция $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ после дезагрегации. Изменение массы в интервале 105–250°C с двойным максимумом при 150 и 160°C на кривой ионного тока для $m/Z = 18$ (H_2O), отражающим протекание дегидратации в две ступени с образованием $CaSO_4 \cdot 0.5H_2O$ и $CaSO_4$, в точности соответствует рассчитанному по реакции (2) и составляет 21%

$$CaSO_4 \cdot 2H_2O = CaSO_4 + 2H_2O. \quad (2)$$

По данным термического анализа, в интервале 250–1000°C дальнейшего изменения массы не происходит. Ионный ток для $m/Z = 64$ (SO_2) не зафиксирован.

На рис. 4 представлены данные РФА образцов керамики, изготовленных из порошка дигидрата сульфата кальция, после обжига при различных температурах. Данные РФА свидетельствуют о том, что фазовый состав керамики после обжига в интервале 800–1000°C представлен ангидритом сульфата кальция $CaSO_4$. Полученные данные согласуются с данными термического анализа (рис. 3) и подтверждают устойчивость $CaSO_4$ при проведении термообработки в интервале 800–1000°C с выдержкой 2 ч.

На рис. 5 представлены микрофотографии образцов керамики после обжига при 800, 900 и 1000°C. Микроструктура образцов представляет собою совокупность сросшихся удлиненных поликристаллических фрагментов, сложенных из зерен с размером от 0.2–1 мкм после обжига при 800°C до 0.5–1 мкм после обжига при 1000°C. Сопоставление микроструктур исходного порошка $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ и керамики $CaSO_4$ позволяет сделать вывод о том, что керамика наследует микроструктуру исходного порошка. Удлиненные частицы исходного порошка призматической формы, по всей видимости, в результате дегидратации образуют малые частицы, которые удерживаются друг относительно друга, образуя агрегат, повторяющий форму исходных частиц. При обжиге частицы в таком агрегате спекаются, образуя удлиненные поликристаллические фрагменты. При повышении температуры обжига наблюдается сращивание удлиненных поликристаллических фрагментов, ориентированных в одном направлении и расположенных рядом, и увеличение их

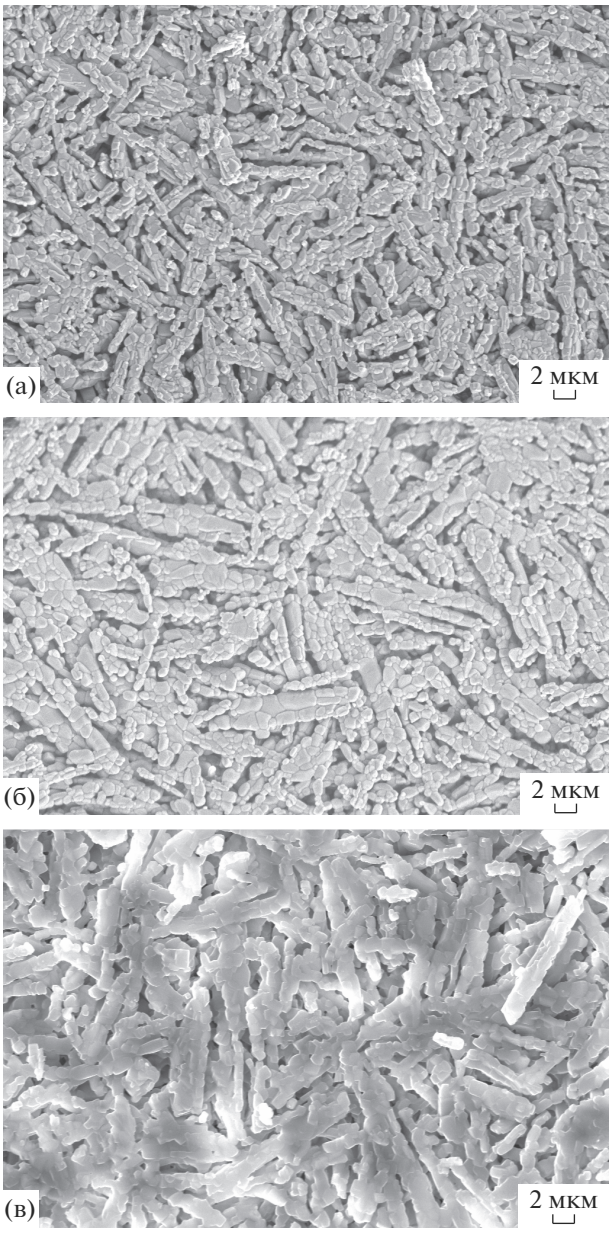

Рис. 5. Микрофотографии керамических образцов, изготовленных из порошка $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, после обжига при 800 (а), 900 (б) и 1000°C (в).

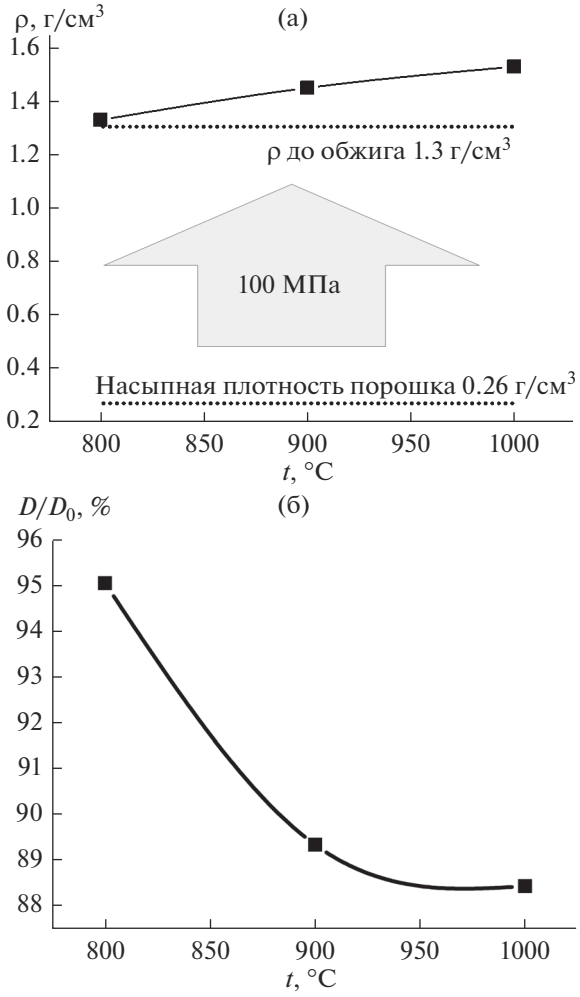

Рис. 6. Зависимости плотности (а) и усадки (б) керамических образцов $CaSO_4$ от температуры обжига.

поперечного размера от 2 мкм после обжига при 800°C до 4 мкм после обжига при 900°C. После обжига при 1000°C образуются удлиненные поликристаллические фрагменты, в которых поперечный размер сопоставим с размером выросших зерен.

На рис. 6 представлены зависимости плотности (а) и диаметра (б) образцов от температуры обжига. Диаметр образцов уменьшается с ростом температуры обжига. После обжига при 800°C диаметр образцов составил 95% от исходного, при 900°C – 89%, при 1000°C – 88%. Наблюдаемая усадка образцов невелика, что, по всей видимости, связано с жесткой фиксацией при спекании поликристаллических удлиненных фрагментов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Из водных растворов нитрата кальция $Ca(NO_3)_2$ и сульфата аммония $(NH_4)_2SO_4$ был синтезирован порошок дигидрата сульфата кальция $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, частицы которого имели удлиненную призматическую форму. Микроструктура керамики на основе синтезированного порошка $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, не содержащего сопутствующего продукта реак-

ции, после обжига при 800, 900 и 1000°C содержала спеченные поликристаллические фрагменты удлиненной формы, подтверждая принцип наследования керамикой микроструктуры исходного порошка.

Керамика, фазовый состав которой представлен ангидритом сульфата кальция $CaSO_4$, была впервые получена из порошка дигидрата сульфата кальция $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, синтезированного из водных концентрированных растворов нитрата кальция $Ca(NO_3)_2$ и сульфата аммония $(NH_4)_2SO_4$.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена с использованием оборудования, приобретенного за счет средств Программы развития Московского университета.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ 20-03-00550.

Работа выполнена при финансовой поддержке Совета по грантам Президента Российской Федерации (грант для ведущей научной школы РФ № НШ-2726.2020.3).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Thomas M.V., Puleo D.A.* Calcium Sulfate: Properties and Clinical Applications // J. Biomed. Mater. Res., Part B. 2009. V. 88. № 2. P. 597–610. https://doi.org/10.1002/jbm.b.31269
2. *Peltier L.F.* The Use of Plaster of Paris to Fill Defects in Bone // Clin. Orthop. Relat. Res. 1961. V. 21. P. 1–31. https://journals.lww.com/clinorthop/Citation/1961/00210/ The_Use_of_Plaster_of_Paris_To_Fill_Defects_in.1.aspx
3. *Hsu H.J., Waris R.A., Ruslin M., Lin Y.H., Chen C.S., Ou K.L.* An Innovative α-Calcium Sulfate Hemihydrate Bioceramic as a Potential Bone Graft Substitute // J. Am. Ceram. Soc. 2018. V. 101. № 1. P. 419–427. https://doi.org/10.1111/jace.15181
4. *Смирнов В.В., Гольдберг М.А., Хайрутдинова Д.Р., Антонова О.С., Смирнов С.В., Коновалов А.А., Баринов С.М.* Синтез и свойства костных цементных материалов в системе фосфат кальция–сульфат кальция // Неорган. материалы. 2017. Т. 53. № 10. С. 1099–1104. https://www.elibrary.ru/item.asp?id=30280935
5. *Vallet-Regí M., Salinas A.J.* Ceramics as Bone Repair Materials // Bone Repair Biomaterials. Woodhead 2019. P. 141–178. https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102451-5.00006-8
6. *Chen Z., Kang L., Meng Q.Y., Liu H., Wang Z., Guo Z., Cui F.Z.* Degradability of Injectable Calcium Sulfate/Mineralized Collagen-based Bone Repair Material and its Effect on Bone Tissue Regeneration // Mater. Sci. Eng., C. 2014. V. 45. P. 94–102. https://doi.org/10.1016/j.msec.2014.08.060
7. *Hsu P.Y., Chang M.P., Tuan W.H., Lai P.L.* Effect of Physical and Chemical Characteristics on the Washout Resistance of Calcium Sulfate Pellets // Ceram. Int. 2018. V. 44. № 8. P. 8934–8939. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.02.088
8. *Mishra R.K., Kanhaiya K., Winetrout J.J., Flatt R.J., Heinz H.* Force Field for Calcium Sulfate Minerals to Predict Structural, Hydration, and Interfacial Properties // Cem. Concr. Res. 2021. V. 139. P. 106262. https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2020.106262
9. *Chang M.P., Hsu H.C., Tuan W.H., Lai P.L.* A Feasibility Study Regarding the Potential Use of Silica-Doped Calcium Sulfate Anhydrite as a Bone Void Filler // J. Med. Biol. Eng. 2017. V. 37. № 6. P. 879–886. https://doi.org/10.1007/s40846-017-0253-1
10. *Asadi-Eydivand M., Solati-Hashjin M., Shafiei S.S., Mohammadi S., Hafezi M., Abu Osman N.A.* Structure, Properties, and in Vitro Behavior of Heat-treated Calcium Sulfate Scaffolds Fabricated by 3D Printing // PloS ONE. 2016. V. 11. №. 3. P. e0151216. https://doi.org/10.1371/journal.pone.0151216
11. *Chang M.P., Tsung Y.C., Hsu H.C., Tuan W.H., Lai P.L.* Addition of a Small Amount of Glass to Improve the Degradation Behavior of Calcium Sulfate Bioceramic // Ceram. Int. 2015. V. 41. № 1. P. 1155–1162. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.09.043
12. *Zhou J., Gao C., Feng P., Xiao T., Shuai C., Peng S.* Calcium Sulfate Bone Scaffolds with Controllable Porous Structure by Selective Laser Sintering // J. Porous Mater. 2015. V. 22. № 5. P. 1171–1178. https://doi.org/10.1007/s10934-015-9993-x
13. *Kuo S.T., Wu H.W., Tuan W.H., Tsai Y.Y., Wang S.F., Sakka Y.* Porous Calcium Sulfate Ceramics with Tunable Degradation Rate // J. Mater. Sci.: Mater. Med. 2012. V. 23. № 10. P. 2437–2443. https://doi.org/10.1007/s10856-012-4704-5
14. *Isa K., Okuno H.* Thermal Decomposition of Calcium Sulfate Dihydrate under Self-Generated Atmosphere // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1982. V. 55. № 12. P. 3733–3737. https://doi.org/10.1246/bcsj.55.3733
15. *Freyer D., Voigt W.* Crystallization and Phase Stability of $CaSO_4$ and $CaSO_4$–based salts // Monatsh. Chem. 2003. V. 134. № 5. P. 693–719. https://doi.org/10.1007/s00706-003-0590-3
16. *Сафронова Т.В., Путляев В.И., Курбатова С.А., Шаталова Т.Б., Ларионов Д.С., Козлов Д.А., Евдокимов П.В.* Свойства порошка аморфного пирофосфата кальция, синтезированного с использованием ионного обмена, для получения биокерамики // Неорган. материалы. 2015. Т. 51. № 11. С. 1269–1276. https://doi.org/10.7868/S0002337X15110093
17. *Сафронова Т.В., Путляев В.И., Кнотько А.В., Крутько В.К., Мусская О.Н., Уласевич С.А., Воробьева Н.А., Телицин В.Д.* Кальцийфосфатная керамика в системе $Ca(PO_3)_2$–$Ca_2P_2O_7$ на основе порошковой смеси, содержащей гидрофосфаты кальция // Стек-

ло и керамика. 2018. № 7. С. 37–44. https://www.elibrary.ru/item.asp?id=35656003

18. *Heijnen W.M.M., Hartman P.* Structural Morphology of Gypsum ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$), Brushite ($CaHPO_4 \cdot 2H_2O$) and Pharmacolite ($CaHAsO_4 \cdot 2H_2O$) // J. Cryst. Growth. 1991. V. 108. № 1–2. P. 290–300. https://doi.org/10.1016/0022-0248(91)90376-G

19. *Luo K., Li C., Xiang L., Li H., Ning P.* Influence of Temperature and Solution Composition on the Formation of Calcium Sulfates // Particuology. 2010. V. 8. № 3. P. 240–244. https://doi.org/10.1016/j.partic.2010.01.005

20. *Андрианов Н.Т., Балкевич В.Л., Беляков А.В., Власов А.С., Гузман И.Я., Лукин Е.С., Мосин Ю.М., Скидан Б.С.* Химическая технология керамики: уч. пособие для вузов/Под ред. Гузмана И.Я. М.: ООО Риф Стройматериалы, 2012. 496 с. ил., ISBN 978-5-94026-019-6

21. PDF-4+ 2010 (Database). Newtown Square: International Centre for Diffraction Data, 2010. http://www.icdd.com/products/pdf2.htm