

**РАЗРАБОТКА СОСТАВОВ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ
ПАРАМЕТРОВ ПРОИЗВОДСТВА БИОАКТИВНЫХ
КАЛЬЦИЙ-ФОСФАТНЫХ МАТЕРИАЛОВ**

Целью настоящего исследования является изучение возможности повышения прочностных характеристик кальций-фосфатной керамики за счет применения добавок оксида алюминия и пирофосфата кальция, полученных методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) в растворе, установление влияния указанных компонентов на особенности формирования структуры и фазового состава материала.

Для приготовления реакционных растворов использовали следующие химические реагенты: нитрат алюминия $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (ч.д.а., ГОСТ 3757) и карбамид $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$ (ч.д.а., ГОСТ 6691). Исходные твердофазные реагенты с соотношением восстановителя к окислителю $\varphi = 1,00$ растворяли в дистиллированной воде и тщательно перемешивали. Синтез проводился при температуре 500–600 °С путем помещения раствора в нагретую муфельную печь в кварцевом стакане, где происходила экзотермическая реакция. В результате реакции образовывался корунд $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (ДРОН-2, D8 ADVANCE Bruker). Электронная микроскопия (JSM–5610 LV с системой химического анализа EDX JED–2201 JEOL) показала, что полученный материалы состоял из чешуйчатых агрегатов, размер которых составлял 1–200 мкм.

Исходными компонентами для проведения СВС в растворе являлись следующие: тетрагидрат нитрата кальция $\text{Ca}((\text{NO}_3)_2) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (х.ч., ГОСТ 4142); гидроортофосфат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ марки А (ГОСТ 8515); 25 % водный раствор аммиака NH_4OH (ос.ч., ГОСТ 24147); азотная кислота HNO_3 (ГОСТ 4461); лимонная кислота $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ (х.ч., ГОСТ 908). В стеклянный стакан объемом 500 мл сливались водные растворы $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ концентрацией 0,12 г/мл, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 0,13 г/мл и лимонной кислоты 0,19 г/мл ($\varphi = 1,50$). 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. После этого прозрачный раствор выдерживался в течение 2 ч при температуре 70 °С в сушильном шкафу SNOL 58/350 (Литва). При нагревании полученного раствора до 185–425 °С

происходило его воспламенение. С помощью рентгенофазового анализа и электронной микроскопии установлено, что в синтезированных материалах идентифицируется пирофосфат кальция $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$, размер кристаллов – от 0,5 до 10 мкм.

Экспериментальные образцы готовились следующим образом. Смеси гидроксипатита, полученного методом жидкофазного синтеза, и добавок подвергались совместному мокрому помолу в лабораторной шаровой мельнице BML-2 (DAIHAN) в течение 30–60 мин для гомогенизации. Содержание добавок составляло 2,5–10,0 мас. % сверх 100 %. Влажность приготовленных керамических масс – 45,0 мас. %. Изделия формовались методом экструзии на 3D-принтере. Сформованные образцы подвергались сушке в сушильном шкафу SNOL 58/350 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. Скорость набора температуры составляла 2–4 °С/мин. Выдержка при максимальной температуре – 60 мин.

В результате проведенных исследований получены пористые керамические материалы. Их физико-химические свойства определялись в соответствии с ГОСТ 30534, ГОСТ 2409, ГОСТ Р 57606 и приведены в таблице.

Таблица – Технологические и физико-химические свойства керамики полученной в температурном интервале обжига 500–1200 °С

| Применяемая добавка | Значение показателя | | | | |
|---------------------|---------------------|------------------------|--|--|-----------------|
| | водопоглощение, % | открытая пористость, % | кажущаяся плотность, кг/м ³ | механическая прочность при сжатии, МПа | общая усадка, % |
| Без добавок | 10,0–49,6 | 23,8–59,7 | 1200–2380 | 4,1–41,8 | 10,5–27,8 |
| Оксид алюминия | 29,7–53,3 | 47,5–62,1 | 1152–1602 | 2,7–14,3 | 9,6–18,4 |
| Пирофосфат кальция | 9,8–57,2 | 23,3–62,2 | 1076–2388 | 2,3–31,1 | 9,1–29,6 |

Как известно, для эффективного применения керамических материалов в качестве имплантатов, они должны обладать требуемым размером пор и относительно высокими прочностными характеристиками. Максимальными значениями механической прочности при сжатии обладает керамика без добавок, однако ее открытая пористость отличается низкими значениями.

Поскольку благодаря пирофосфату кальция, введенному в количестве 10 мас.% сверх 100 %, при температуре обжига 1150 °С обеспечиваются одновременно сравнительно высокие значения открытой пористости – 36,9 % и механической прочности при сжатии – 18,3 МПа, в качестве оптимальной выбрана данная добавка.