

**РАЗРАБОТКА СОСТАВОВ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ
ПАРАМЕТРОВ ПОЛУЧЕНИЯ КАЛЬЦИЙ-ФОСФАТНЫХ
КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ
С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МЕТОДА СВС**

Целью работы является разработка составов и технологических параметров получения керамических изделий на основе фосфатов кальция с использованием СВС в растворе; установление закономерностей влияния соотношения восстановителя и окислителя (ф) в системе $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 - (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 - \text{NH}_4\text{NO}_3$ – восстановитель (где восстановитель – лимонная кислота, карбамид и гексаметиленetetрамин) на фазовый состав и структуру материалов, образующихся в процессе СВС в растворе; а также выявление особенностей строитуро- и фазообразования пористых керамических материалов, полученных на основе синтезированных фосфатов кальция, в зависимости от состава керамической массы и температурно-временных параметров термообработки.

Для приготовления реакционных растворов использовались следующие химические реагенты: тетрагидрат нитрата кальция $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (ГОСТ 4142); гидроортофосфат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ (ГОСТ 3772); лимонная кислота $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ (ГОСТ 908); карбамид $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$ (ГОСТ 2081); гексаметилентетрамин $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$ (ГОСТ 1381); аммиак водный, х. ч. NH_4OH (ГОСТ 3760); азотная кислота HNO_3 (ГОСТ 4461). Растворы для проведения синтеза готовились следующим образом. В стеклянный стакан объемом 500 мл сливались водные растворы $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ концентрацией 0,12–0,17 г/мл и восстановителя – 0,06–0,56 г/мл. Объемы растворов составляли 50 мл. Соотношение восстановителя к окислителю – 1,0–2,8. Полученная смесь перемешивалась с помощью 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 добавлялось 30 мл раствора $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ концентрацией 0,13 г/мл. После этого образовавшийся белый осадок растворялся концентрированной HNO_3 , а pH раствора доводился до 1. Затем прозрачный раствор выдерживался в течение 2 ч при температуре 70 °С в сушильном шкафу SNOOL 58/350 (Литва). При нагревании полученного раствора до 185–425 °С происходило его воспламенение.

Установлено, что при использовании в качестве восстановителя лимонной кислоты в синтезированных материалах идентифицируется

пирофосфат кальция $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$, который является основной кристаллической фазой; карбамида – пирофосфат кальция, оксиапатит $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{O}$, ортофосфат кальция $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, полифосфат кальция $\text{Ca}_2\text{P}_6\text{O}_{17}$; гексаметиленetetрамина – пирофосфат кальция и оксиапатит. Определено, что увеличение соотношения восстановителя к окислителю в изучаемых системах приводит к снижению дисперсности материала. На втором этапе исследований на основе материалов, синтезированных методом СВС в растворах, получены образцы кальций-фосфатной керамики. Для этого синтезированные материалы растирались в агатовой ступке для дезагрегации. Тонина помола регулировалась остатком на сите № 0063 – не более 1 %. Затем с помощью механического пресса MatestC15N (Италия) сформованы образцы в виде цилиндров с диаметром 12 мм. Давление прессования составляло 10–15 МПа. После формования образцы обжигались в электрической печи SNOLHT450/16 Nabertherm (Литва) при 1100, 1150 и 1200 °С с выдержкой при максимальной температуре 1 ч. В результате проведенных исследований синтезированы образцы пористой кальций-фосфатной керамики со следующим комплексом физико-химических свойств: водопоглощение – 13,9–48,4 %; открытая пористость – 23,5–56,3 %; кажущаяся плотность – 1145–2214 кг/м³; механическая прочность при сжатии – 0,8–20,7 МПа.

Выявлено, что значения физико-химических свойств синтезированных материалов определялись как качественным фазовым составом исходных материалов, полученных в процессе СВС в растворе, так и их количественным соотношением. Формирование пирофосфата кальция в результате осуществления СВС в растворе позволило получить керамический материал, который отличался более высокими физико-химическими свойствами. Присутствие оксиапатита, наоборот, приводило к снижению прочностных характеристик до 0,80–2,00 МПа. Следовательно, можно сделать вывод, что температуры обжига 1100–1200 °С недостаточно для спекания материала, содержащего оксиапатит. Анализ экспериментальных данных показал, что оптимальным комплексом физико-химических свойств характеризуются керамические образцы, полученные с использованием материалов, синтезированных в системе $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 - (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 - \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$: водопоглощение – 13,9–40,9 %; открытая пористость – 31,3–56,1 %; кажущаяся плотность – 1370–2214 кг/м³; механическая прочность при сжатии – 3,9–19,85 МПа. Их фазовый состав представлен пирофосфатом кальция $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ и витлокиитом $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$. Керамика оптимального состава отличается биологической активностью, на ее поверхности наблюдалось формирование фосфатов кальция через 7 сут. выдерживания в SBF-растворе.