

**ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ СТЕКЛОВИДНЫХ ДОБАВОК НА
СПЕКАНИЕ И СВОЙСТВА КАЛЬЦИЙ-ФОСФАТНОЙ КЕРАМИКИ***Шиманская А. Н., Подсосонная А. Д.**Белорусский государственный технологический университет**e-mail: pod.sosna@inbox.ru*

Summary. In the present research we studied the effect of glass additives on the physico-chemical properties of calcium-phosphate ceramics. According to the standard methods we determined that the optimum vitreous additive is the glass obtained by sol-gel technology.

Как известно, пористая кальций-фосфатная керамика обладает низкой механической прочностью, что ограничивает область ее применения. Для упрочнения пористых керамических материалов успешно применяются добавки, образующие при обжиге жидкую фазу и частично или полностью кристаллизующиеся из расплава. При этом количество подобных добавок должно быть минимальным, чтобы высокая пористость сохранилась. В связи с этим в настоящем исследовании изучалась возможность повышения прочностных характеристик пористой керамики на основе гидроксиапатита с помощью следующих добавок, которые вводились в количестве 10 мас. % сверх 100 % гидроксиапатита: жидкое стекло (ГОСТ 13078), кварцевое и фосфатное биостекла, полученные методами золь-гель технологии, бой кварцевого стекла и биоактивное стекло, синтезированное по классической технологии.

Сырьевыми компонентами для варки биоактивного стекла служили дигидроортофосфат кальция $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$, чда (ГОСТ 10091); оксид кальция CaO , чда (ГОСТ 8677); карбонат натрия Na_2CO_3 , х.ч. (ГОСТ 83) и диоксид кремния нанодисперсный аморфный (ГОСТ 14922). Для составления шихты использовались подготовленные сырьевые материалы, предварительно просеянные через сито № 01 (144 отв/см²). Взвешивание компонентов шихты осуществлялось на электронных весах. Перемешивание исходного сырья проводилось в течение 10–15 мин в фарфоровой ступке с помощью пестика до достижения полной однородности. Стекло варилось в газовой печи периодического действия в корундовом тигле емкостью 0,5 л с выдержкой при температуре 1450 °С в течение 1 ч. Скорость нагрева шихты при варке составляла 250 °С/ч, точность измерения температуры оптическим пирометром – ±10 °С. Окончание варки устанавливали визуальным осмотром проб стекла, взятых на железный прут. При достижении однородности стекломассы тигли извлекали из печи, стекломассу вырабатывали в воду с целью грануляции. Стекло отличалось хорошим проваром и имело удовлетворительную вязкость, что позволило получить однородную стеклофритту.

Керамические массы готовились путем совместного мокрого помола гидроксиапатита и стеклофритты или боя кварцевого стекла в лабораторной шаровой мельнице BML-2 (DAIHAN) в течение 60 мин.

Для синтеза стекла в системе $\text{SiO}_2\text{--CaO}$ методами золь-гель технологии использовались тетраэтилортосиликат $\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_4$, осч. (ТУ 2637-187-44493179) и тетрагидрат нитрата кальция $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, х.ч. (ГОСТ 4142). Водный раствор тетраэтилортосиликата (ТЕОС) (29,2 г в 25,2 г воды) помещался в химический стакан объемом 250 мл с мешалкой и нагревался до температуры 32,2 °С, после чего в него добавляли тетрагидрат нитрата кальция (14,2 г) до полного растворения. рН полученного раствора доводился до 1,5 путем добавления 1М HNO_3 . Сформированный гель после перемешивания в течение 1 ч при температуре 32,2 °С смешивался с гидроксиапатитом для получения керамических масс.

Проведен также золь-гель синтез стекла в системе $\text{SiO}_2\text{--CaO--P}_2\text{O}_5$. Для этого применялись тетраэтилортосиликат $\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_4$, осч. (ТУ 2637-187-44493179); тетрагидрат нитрата кальция $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, х.ч. (ГОСТ 4142); тетраэтилфосфат (ТЭФ) (CAS № 78-40-0); нитрат натрия NaNO_3 , чда (ГОСТ 4168); азотная кислота HNO_3 (ГОСТ 701). В химический стакан объемом 500

мл помещалось 100 мл 1М HNO₃, затем после полного растворения каждого последующего компонента добавлялись TEOS 37,81 мл, ТЭФ 2,863 мл, тетрагидрат нитрата кальция 18,397 г, нитрат натрия 5,92 г. Образовавшийся раствор выдерживался в термостате при температуре 40 °С в течение 3 дней. Полученный гель смешивался с гидроксиапатитом в требуемом соотношении.

Опытные образцы формовались из полученных керамических масс методом 3D-печати, далее подвергались сушке в сушильном шкафу SNOL 58/350 (Литва), затем обжигу в электрической лабораторной печи SNOL 1,6,2,5.1/13,5-Y1 (Литва) при температурах 500–1200 °С. Скорость набора температуры составляла 120 °С/ч, выдержка при максимальной температуре – 1 ч.

Физико-химические свойства полученных материалов определялись в соответствии с ГОСТ 30534, ГОСТ 2409, ГОСТ Р 57606 и др. (табл. 1).

Таблица 1 – Технологические и физико-химические свойства в температурном интервале обжига 500–1200 °С

Применяемая добавка	Значения физико-химических свойств синтезированной керамики и общей усадки керамических масс				
	водопоглощение, %	открытая пористость, %	кажущаяся плотность, кг/м ³	механическая прочность при сжатии, МПа	общая усадка, %
Без добавок	0,1–25,2	0,4–43,7	1732–3013	5,2–36,7	22,1–34,2
Бой кварцевого стекла	25,0–51,6	43,4–60,7	1142–1745	1,5–19,3	10,4–23,8
Биоактивное стекло	18,0–44,0	34,9–56,3	1276–1940	2,9–26,7	11,4–25,3
Жидкое стекло	0,5–47,5	1,4–57,6	1210–2931	1,0–17,3	20,9–36,9
Кварцевое биостекло, полученное методами золь-гель технологии	4,3–45,2	11,3–57,8	1275–2623	1,0–43,6	18,0–78,8
Фосфатное биостекло, полученное методами золь-гель технологии	0,6–33,1	1,7–49,1	1480–2851	10,2–44,8	17,7–33,5

Анализируя показатели механической прочности и открытой пористости, в качестве оптимальных добавок выбраны биостекла, полученные методами золь-гель технологии. Следует отметить, что золь-гель синтез стекловидных материалов не требует высокотемпературной обработки, как, например, при варке стекол классическим методом, таким образом достигается экономия энергоресурсов.

С помощью электронной микроскопии и комплексонометрического метода определили, что формирование фосфатов кальция на поверхности полученных образцов происходит уже через 1 сут. выдерживания их в SBF-растворе, что свидетельствует о биологической активности.

Таким образом, синтезированные образцы кальций-фосфатной керамики можно рекомендовать для проведения медицинских исследований с целью изучения возможности применения их в костной хирургии.