

УДК 666.6

ПРИМЕНЕНИЕ 3D-ПЕЧАТИ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ КАЛЬЦИЙ-ФОСФАТНОЙ КЕРАМИКИ

А. Н. ШИМАНСКАЯ, А. Д. ПОДСОСОННАЯ, Д. А. БОРОВКО,
И. А. БОРОЗНА, А. В. ЖЕРНОКЛЕВА

Белорусский государственный технологический университет
Минск, Беларусь

Целью исследования является изучение возможности повышения прочностных характеристик кальций-фосфатной керамики, полученной с использованием 3D-печати. Согласно данным научно-технической литературы, для упрочнения материалов на основе гидроксиапатита могут применяться диоксиды циркония и кремния, волластонит, диопсид, фосфаты натрия и др. [1–4].

В работе в качестве добавок использовались следующие: дигидроортофосфат кальция (ГОСТ 10091); бой кварцевого стекла (ГОСТ 15130); диоксид кремния нанодисперсный аморфный (ГОСТ 14922); оксид алюминия и пирофосфат кальция, полученные методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) в растворе; биоактивное стекло (24,5 масс. % Na_2O ; 24,5 масс. % CaO ; 45,0 масс. % SiO_2 ; 6,0 масс. % P_2O_5 [5]). Все указанные добавки вводились в количестве 2,5...10,0 масс. %.

Экспериментальные образцы готовились следующим образом. Смеси гидроксиапатита, полученного методом жидкофазного синтеза [6], и добавок подвергались совместному мокрому помолу в лабораторной шаровой мельнице BML-2 (DAIHAN) в течение 30...60 мин для гомогенизации. Влажность приготовленных керамических масс составляла 45,0 масс. %. Для формования изделий использовался метод 3D-печати. Сформованные образцы подвергались сушке в сушильном шкафу SNOL при температуре $(60 \pm 5)^\circ\text{C}$, а затем обжигу в электрической лабораторной печи SNOL 1,6,2,5.1/13,5-Y1 при температурах 500°C ... 1200°C (шаг – 100°C) с выдержкой при максимальной температуре 1 ч.

Синтез оксида алюминия и пирофосфата кальция осуществлялся по методикам, приведенным в [7, 8] соответственно.

Визуальная оценка обожженных образцов свидетельствует, что они характеризуются равномерной окраской белого цвета, которая не зависит от содержания компонентов массы и температуры обжига. Текстура образцов пористая.

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

Рентгенофазовый анализ позволил установить, что основной кристаллической фазой во всех синтезированных материалах является гидроксиапатит $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, который при температурах обжига выше 1100°C частично переходит в ортофосфат кальция $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$. С помощью электронной микроскопии выявили присутствие значительного количества пор различной конфигурации, размер которых составляет от 0,5 до 20,0 мкм.

Табл. 1. Технологические и физико-химические свойства

Применяемая добавка	Значение показателя				
	Водопоглощение, %	Открытая пористость, %	Кажущаяся плотность, кг/м ³	Механическая прочность при сжатии, МПа	Общая усадка, %
Без добавок	29,9...49,6	48,5...59,7	1204...1622	0,9...3,3	10,5...18,3
Дигидроортофосфат кальция	32,0...51,8	48,3...61,6	1510...1167	1,1...5,5	9,7...18,1
Диоксид кремния нанодисперсный аморфный	18,9...54,8	35,7...61,4	1110...1885	0,8...9,6	9,0...25,0
Бой кварцевого стекла	25,0...51,6	43,4...60,7	1142...1745	0,7...3,4	10,8...23,8
Биоактивное стекло	29,6...48,6	49,3...59,7	1228...1666	0,9...3,8	11,9...22,1
Оксид алюминия, полученный методом СВС в растворе	29,7...53,3	47,5...62,1	1152...1602	1,1...5,6	9,6...18,4
Пирофосфат кальция, полученный методом СВС в растворе	9,8...57,2	23,3...62,2	1076...2388	1,3...18,6	9,1...29,6

Исследования выполнены в рамках проекта Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (грант БРФФИ № Т20М-034).

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Нечаева, А. В.** Исследование влияния добавок диоксида циркония и гидрофосфата натрия на свойства керамики на основе гидроксипатита / А. В. Нечаева, Е. С. Лукин, Н. А. Попова // *Успехи в химии и химической технологии*. – 2018. – Т. XXXII, № 2. – С. 122–124.
2. **Сыч, Е. Е.** Влияние пирогенного диоксида кремния на структуру и свойства биокерамики на основе гидроксипатита / Е. Е. Сыч // *Стекло и керамика*. – 2015. – № 3. – С. 36–39.
3. Пористая керамика на основе пирофосфата кальция / Т. В. Сафронова [и др.] // *Новые огнеупоры*. – 2015. – № 1. – С. 46–51.
4. Гидроксипатит-волластонитовая биокерамика / В. В. Шумкова [и др.] // *Стекло и керамика*. – 2000. – № 10. – С. 18–21.
5. **Hench, L. L.** Some comments on bioglass: four eras of discovery and development / L. L. Hench // *Biomed. Glass*. – 2015. – Vol. 1, № 1. – P. 1–11.
6. Разработка составов масс на основе фосфатов кальция для 3D-печати керамических изделий / А. Н. Шиманская [и др.] // *Тр. БГТУ. Сер. 2. Химические технологии, биотехнологии, геоэкология*. – 2021. – № 2 (247). – С. 187–199.
7. **Özdemir, H.** Synthesis of Al₂O₃, MgO and MgAl₂O₄ by solution combustion method and investigation of performances in partial oxidation of methane / H. Özdemir, M. A. Faruk Öksüzömer // *Powder Technology*. – 2020. – Vol. 359. – P. 107–117.
8. **Sasikumar, S.** Solution combustion synthesis of bioceramic calcium phosphates by single and mixed fuels – A comparative study / S. Sasikumar, R. Vijayaraghavan // *Ceramics International*. – 2008. – Vol. 34 (6). – P. 1373–1379.