

6) Найвища міцність після активація отримана при: продуктивності живлення 50кг/год, частоті обертання приводного валу 360 об/хв і відповідно зусиллі притискання 280 Н та пресовому тиску 30 МПа.

7) Позитивний ефект активації у ТВА на цьому режимі складає 30 % нарощування міцності зразків в порівняння з базовими, без активації.

### **Висновок.**

Без активації із цементно-доломітової суміші зі змістом ЦМ-500 8 % отримуємо цеглу М-100. Активація у ТВА на найкращому режимі із продуктивності живлення 50 кг/год, частоті обертання приводного вала 360 об/хв і пресовому тиску 30 МПа дозволяє отримати цеглу марки 200 з активованої цементно-доломітової суміші зі змістом цементу М-500 8 %. Енергоємність цього режиму становить 9 кВт·год/т.

**Список літератури:** 1. Пат. № 94161 Україна, МПК В02С 15/04. Тарілчасто-валковий агрегат / Савченко О.Г., Федоров Г.Д., Болотських М.С., Крот О.Ю., Супряга А.В., Супряга Д.В.; заявник та патентовласник Савченко О.Г. – № ua200911157; заял. 3.11.09; опубл. 11.04.11, Бюл. № 7.

*Надійшла до редколегії 15.04.2012*

УДК 666.213

**О.В. САВВОВА**, канд. техн. наук, наук. співроб., НТУ «ХПІ»

### **ТЕРМОДИНАМІЧНА ОЦІНКА МОЖЛИВОСТІ УТВОРЕННЯ ФОСФАТІВ КАЛЬЦІЮ В СИСТЕМІ $\text{CaO} - \text{P}_2\text{O}_5$**

В статті розглянуто перспективність використання системи  $\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5$  в якості основи для одержання біоактивних скломатеріалів. Встановлено, що для визначення послідовності, переважності та умов утворення фосфатів кальцію в системі  $\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5$  необхідно провести термодинамічний розрахунок. З використанням методу Ландія для фосфатів кальцію було розраховано  $\Delta H_{298}^0$ ,  $\Delta S_{298}^0$  та  $C_p = f(T)$ .

В статье рассмотрена перспективность использования системы  $\text{CaO} - \text{P}_2\text{O}_5$  в качестве основы для получения биоактивных стекломатериалов. Установлено, что для определения последовательности, предпочтительности и условий образования фосфатов кальция в системе  $\text{CaO} - \text{P}_2\text{O}_5$  необходимо провести термодинамический расчет. С использованием метода Ландия для фосфатов кальция было рассчитано  $\Delta H_{298}^0$ ,  $\Delta S_{298}^0$  та  $C_p = f(T)$ .

The article considers the prospects of using the system  $\text{CaO} - \text{P}_2\text{O}_5$  as a basis for obtaining bioactive glass materials. It was established that to determine the sequence, preference and the conditions of formation of calcium phosphates in the system  $\text{CaO} - \text{P}_2\text{O}_5$  it is necessary to carry out a thermodynamic calculation. Using the Landy method for calcium phosphates,  $\Delta H_{298}^0$ ,  $\Delta S_{298}^0$  та  $C_p = f(T)$  were calculated

**Вступ.** На сьогоднішній час дослідження, розробка та виробництво біоматеріалів складає суттєву частину сучасного ринку матеріалознавчих технологій. Дякуючи високій біологічній сумісності біоактивні скломатеріали є найбільш перспективною групою матеріалів для кісного ендопротезування. Вивчення системи  $\text{CaO} - \text{P}_2\text{O}_5$  має важливе технологічне значення, оскільки на її основі розробляються матеріали для різних областей сучасної техніки, в тому числі для одержання біоактивних скломатеріалів [1].

Основною вимогою при одержанні біоматеріалів є забезпечення біосумісності, яка досягається шляхом забезпечення стехіометричного співвідношення  $\text{Ca} : \text{P}$  у складі скла. Співвідношення  $\text{Ca}:\text{P}$  необхідне для виділення фосфатів кальцію в складі біостекол змінюється в широких межах і може не співпадати з стехіометричним відношенням  $\text{Ca} : \text{P}$  (1,67) в гідроксіапатиті [2].

З метою проектування складів кальцій фосфатних стекол та прогнозування їх властивостей, необхідно проводити термодинамічний аналіз процесів, які протікають, на основі термодинамічних розрахунків.

Термодинамічні константи ( $\Delta H_{298}^0$  – стандартна теплота утворення,  $\Delta S_{298}^0$  – ентропія,  $C_p = f(T)$  – рівняння теплоємності), необхідні для термодинамічних розрахунків, для фосфатних сполук, зокрема фосфатів кальцію, дуже обмежені. Нестійкість багатьох фосфатних сполук при високих температурах та складності експериментального визначення, представляє цікавість визначення термодинамічних констант розрахунковим шляхом [3].

Метою даної роботи з'явився термодинамічний розрахунок, який дозволяє встановити послідовність, переважність та умови утворення сполук в системі  $\text{CaO} - \text{P}_2\text{O}_5$ .

**Експериментальна частина.** Згідно з [4] в системі  $\text{CaO} - \text{P}_2\text{O}_5$  існує сім фосфатів кальцію. Рівняння теплоємності для даних фосфатів з використання методу Н.А. Ландія було розраховано раніше С.Є. Лагдзіня та Д.К. Смілдзіня [5]. З використанням методу «ізоатом ентальпій утворення» було розраховано  $\Delta H_{298}^0$  та  $\Delta S_{298}^0$  за методикою Яцимірського [6] для чотирьох фосфатів кальцію в яких співвідношення  $\text{CaO} / \text{P}_2\text{O}_5$  складає від 1 до 4 (табл. 1).

Таблиця 1

## Термодинамічні характеристики фосфатів кальцію

| Сполука                            | Температура плавління |      | Температура поліморфного перетворення |      | $\Delta S_{298}^0$ ,<br>кал/моль·К | $\Delta H_{298}^0$ ,<br>ккал/моль |
|------------------------------------|-----------------------|------|---------------------------------------|------|------------------------------------|-----------------------------------|
|                                    | °C                    | К    | К                                     | °C   |                                    |                                   |
| CaO·P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>  | 980 конгр.            | 1253 | 1236                                  | 963  | 43,94                              | 77,65                             |
| 2CaO·P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | 1300 конгр.           | 1573 | 1403                                  | 1130 | 54,98                              | 123,6                             |
| 3CaO·P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | 1730 конгр.           | 2003 | 1473                                  | 1200 | 64,51                              | 157,2                             |
| 4CaO·P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | 1630 інконгр.         | 1903 | –                                     | –    | 74,92                              | 194,1                             |
| CaO                                | 2580 інконгр.         | 2853 | –                                     | –    | 151,9                              | 9,5                               |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>      | 585 інконгр.          | 858  | –                                     | –    | 392                                | –                                 |

Внаслідок специфічності методу та індивідуальних характеристик сполук розрахунки теплоємностей проводили за двома основними схемами – для сполук, що мають поліморфні перетворення, та для сполук, що не мають поліморфних перетворень.

До першої групи відносяться: CaO·P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 2CaO·P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 3CaO·P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

До другої групи – 4CaO·P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

Для розрахунку теплоємностей сполук першої групи вибране IX правило, як для складних кисневих сполук, які складаються з твердих оксидів і мають поліморфні перетворення при  $T > 500$  К і належать за термічними характеристиками до графі «інші випадки».

Для 4CaO·P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> було використане II правило, як для складної кисневої сполуки, що складається з твердих оксидів і не має поліморфного перетворення [3].

Таблиця 2

## Термодинамічні характеристики для розрахунку теплоємностей фосфатів кальцію

| Сполука                            | Ср, кал/град·моль |        |                   |                    |                     |
|------------------------------------|-------------------|--------|-------------------|--------------------|---------------------|
|                                    | a                 | a'     | b·10 <sup>3</sup> | b'·10 <sup>3</sup> | -c·10 <sup>-5</sup> |
| CaO·P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>  | 38,94             | -73,20 | 17,40             | 101,20             | –                   |
| 2CaO·P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | 48,28             | 304,50 | 19,25             | -151,4             | –                   |
| 3CaO·P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | 56,90             | 133,70 | 22,13             | -27,00             | –                   |
| 4CaO·P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | 79,90             |        | 6,50              |                    | 11,6                |
| CaO                                | 11,67             |        | 1,08              |                    | 1,56                |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>      | –                 |        | –                 |                    | –                   |

На основі одержаних даних визначена зміна ізобарного потенціалу реакції за рівнянням:

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_T^0 - \Delta S_T^0 \cdot T,$$

де  $\Delta G_T^0$  – зміна ізобарного потенціалу реакції;  $\Delta H_T^0$  – зміна ентальпії системи;  $\Delta S_T^0$  – зміна ентропії;  $T$  – абсолютна температура.

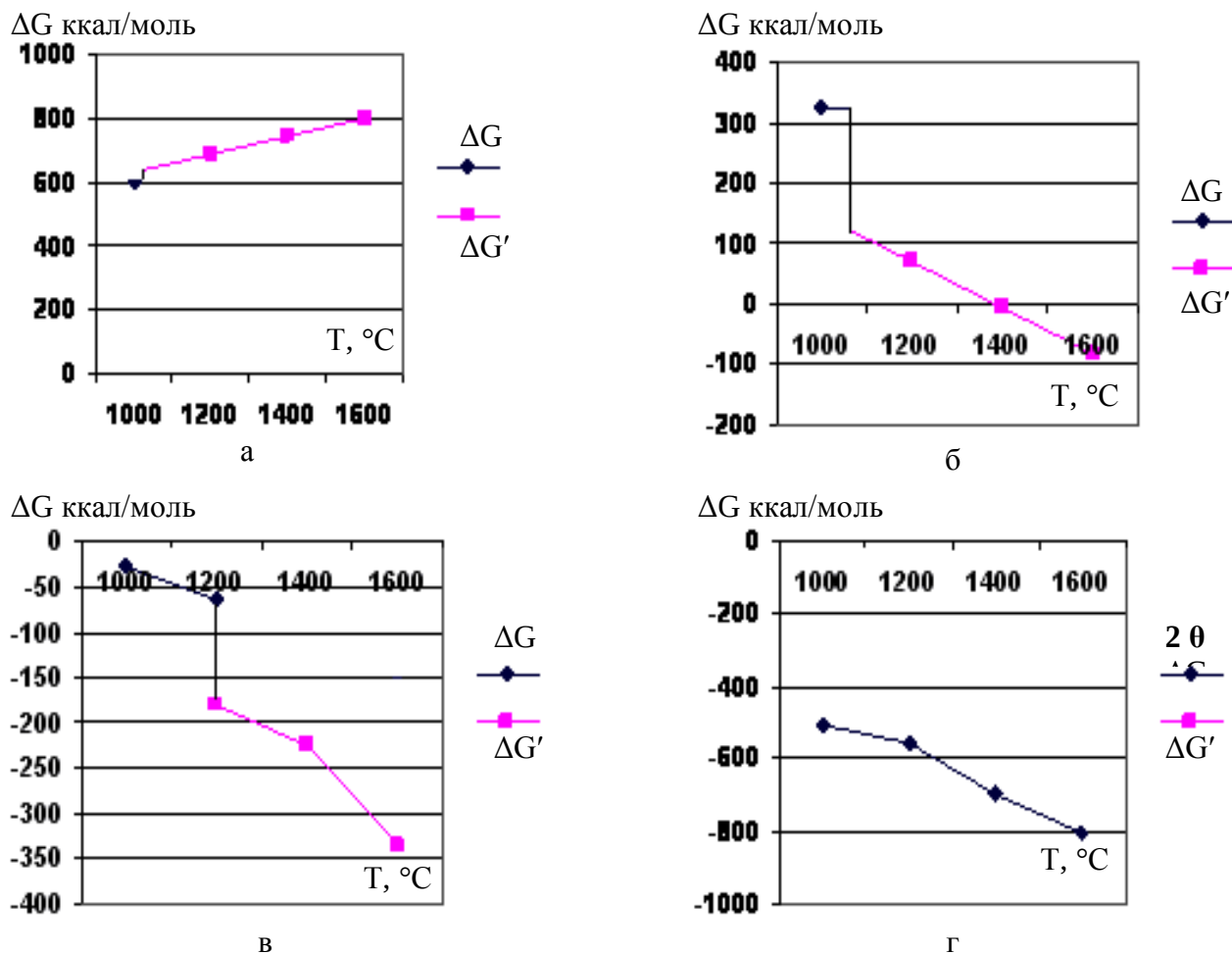
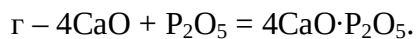
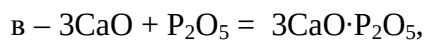
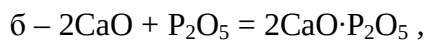
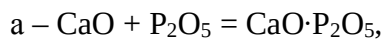


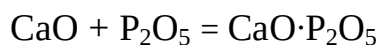
Рис. – Зміна ізобарного потенціалу реакції в залежності від температури.

$\Delta G$  – Зміна ізобарного потенціалу реакції до поліморфних перетворень.

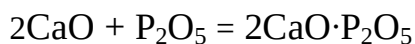
$\Delta G'$  – Зміна ізобарного потенціалу реакції після поліморфних перетворень.



Встановлено, що протікання реакцій:

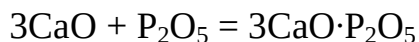


та

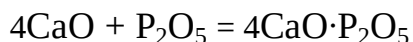


характеризується позитивною зміною ізобарного потенціалу реакцій (рисунк).

Для реакцій:



та



характерною є від'ємною зміною ізобарного потенціалу реакцій.

Отже, підтверджується можливість протікання останніх двох реакцій в області температур від 1000 до 1600 °С. В результаті чого кристалізуються фосфати із співвідношенням  $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5$  від 2 до 4, що є близьким до даного співвідношення в гідроксилапатиті.

### Висновки.

Результати проведених термодинамічних досліджень твердофазних реакцій в системі  $\text{CaO} - \text{P}_2\text{O}_5$  дозволили визначити їх принципіальну можливість та вірогідність протікання.

**Список літератури:** 1. Саркисов П.Д. Направленная кристаллизация стекла – основа получения многофункциональных стеклокристаллических материалов / П.Д. Саркисов. – М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 1997. – 218 с. 2. Строганова Е.Е. Биоматериалы на основе стекла: настоящее и будущее / Е.Е. Строганова, Н.Ю. Михайленко, О.А. Мороз // Стекло и керамика. – 2003. – № 10. – С. 12 – 16. 3. Ландия Н.А. Расчет высокотемпературных теплоемкостей твердых неорганических веществ по стандартной энтропии / Н.А. Ландия. – Тбилиси: АН ГрузССР, 1962. – 214 с. 4. Kreidler T.A. Phase relationships in the system  $\text{SrO} - \text{P}_2\text{O}_5$  and the influence of water vapor on the formation of  $\text{Sr}_4\text{P}_2\text{O}_9$  / Kreidler T.A., Hummel F.A. // Inorg. Chem. – 1967. – Vol. 6, № 5 – P. 884 – 891. 5. Бабушкин В.И. Термодинамика силикатов / В.И. Бабушкин, Г.М. Матвеев, О.П. Мchedlov-Петросян. – [2-е изд.]. – М.: Стройиздат, 1986. – 408 с.

Надійшла до редколегії 20.05.12