

СТЕКЛО

Р307

ISSN 0131-9582

И КЕРАМИКА

ЕЖЕМЕСЯЧНЫЙ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ И ПРОИЗВОДСТВЕННЫЙ ЖУРНАЛ



№ 1

январь 2016

СТЕКЛО И КЕРАМИКА

ЯНВАРЬ № 1 2016

СОДЕРЖАНИЕ

Наука – стекольному производству	СОЛИНОВ В. Ф. Пути повышения прочности стекла. Модификация поверхностного слоя стекла	3
	КОГАН В. Е., ШАХПАРОНОВА Т. С. Новые пути получения оптических волокон с рефракционной отражающей оболочкой из стекол любого состава	6
	ЛОЙКО П. А., РАЧКОВСКАЯ Г. Е., ЗАХАРЕВИЧ Г. Б., СКОПЦОВ Н. А., ЮМАШЕВ К. В. Люминесценция оксифторидных стекол, содержащих ионы Yb^{3+} – Re^{3+}	9
Наука – керамическому производству	КЕРБЕЛЬ Б. М., КАЦНЕЛЬСОН Л. М. Технологические тенденции в оптимизации технологического регламента производства качественных оксидных функциональных материалов	14
Охрана окружающей среды	ЯРОВАЯ О. В., ЛЕМЕШЕВ Д. О., МОСТОВАЯ У. Л., НИКОВСКИЙ И. А., КОЛЕСНИКОВ В. А. Получение плоских керамических мембранных контакторов с каталитически активным слоем на основе Co_3O_4	20
	ЩЕРБИНА Н. Ф., КОЧЕТКОВА Т. В. Использование отходов обогащения железорудных месторождений в производстве керамических изделий	24
Биоматериалы	САФРОНОВА Т. В., КНОТЬКО А. В., ШАТАЛОВА Т. Б., ЕВДОКИМОВ П. В., ПУТЛЯЕВ В. И., КОСТИН М. С. Керамика на основе фосфатов кальция из порошка, синтезированного из смешанно-анионного раствора	27
На предприятиях и в институтах	СИНЕВ Л. С., ПЕТРОВ И. Д. Температурный коэффициент линейного расширения (в интервале температур от 130 до 800 К) боросиликатных стекол, пригодных для соединения с кремнием в микроэлектронике	35
Библиография	Указатель статей, опубликованных в 2015 г.	39

Журнал включен в перечень ведущих рецензируемых научных журналов и изданий, рекомендованных ВАК при Минобрнауки России для публикации основных научных результатов диссертаций на соискание ученых степеней кандидата и доктора наук

© Москва «Стекло и керамика», 2016

Перепечатка материалов из журнала при обязательном письменном согласовании с редакцией, ссылка на журнал обязательна

Журнал переводится на английский язык и издается в США
«SPRINGER SCIENCE + BUSINESS MEDIA, INC»

НАУЧНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

ТЕХНИКА

ТЕХНОЛОГИЯ

ПРОИЗВОДСТВО ВСЕХ ВИДОВ

СТЕКЛА (строительное, техническое, сортовое, специальные стекла, хрусталь, зеркала и др.)

КЕРАМИКИ (фарфор, фаянс, грубая керамика, огнеупоры, техническая конструкционная, сверхпроводящая и другие виды специальной керамики)

СИТАЛЛОВ И СТЕКЛОКЕРАМИКИ

СТЕКЛОПЛАСТИКОВ

ЭМАЛЕЙ И ГЛАЗУРЕЙ

КАМЕННОГО ЛИТЬЯ

МИНЕРАЛЬНОЙ ВАТЫ

**ДРУГИХ НЕОРГАНИЧЕСКИХ
ОБЖИГОВЫХ НОВЫХ И
ТРАДИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ**

ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ

строительство
товары народного потребления
химия
металлургия
электроника и электротехника
медицина
оптика
другие области

**В журнале также помещаются статьи
по следующим вопросам:**

- Новая техника, оборудование
- Техническое перевооружение предприятий и производств
- Развитие сырьевой базы, рациональное использование сырья, в том числе местного, отходов промышленности
- Ресурсо- и энергосберегающие технологии. Охрана окружающей среды
- Хозяйственная деятельность предприятий в рыночных условиях, экономика, маркетинг
- Заводской опыт
- Информация, реклама

CONTENTS

SCIENCE FOR GLASS PRODUCTION

- SOLINOV V. F. Approaches to glass toughening. Glass surface layer modification 3
- KOGAN V. E., SHAKHPARONOVA T. S. Novel methods of manufacturing optical fibers with refractive reflective shell made of arbitrary glasses 6
- LOYKO P. A., RACHKOVSKAYA G. E., ZAKHAREVICH G. B., SKOPTSOV N. A., YUMASHEV K. V. Luminescence of Yb³⁺-Re³⁺ containing oxifluoride glasses 9

SCIENCE FOR CERAMIC PRODUCTION

- KERBEL' B. M., KATSNEL'SON L. M. Process optimization in manufacturing procedure of high-quality oxide functional materials 14

ENVIRONMENTAL PROTECTION

- YAROVAYA O. V., LEMESHEV D. O., MOSTOVAYA U. L., NIKOVSKIY I. A., KOLESNIKOV V. A. Production of flat ceramic membrane contactors with Co₃O₄-based active layer 20
- SCHERBINA N. F., KOCHETKOVA T. V. The use of iron-ore deposits refinement waste in ceramics manufacturing 24

BIOMATERIALS

- SAFRONOVA T. V., KNOT'KO A. V., SHATALOVA T. B., EVDOKIMOV P. V., PUTLYAEV V. I., KOSTIN M. S. Calcium phosphate ceramics made from powders synthesized in mixed-anion solution 27

AT THE ENTERPRISES AND INSTITUTES

- SINEV L. S., PETROV I. D. Thermal expansivity (at 130 – 800 K) of borosilicate glasses applicable for coupling with silicon in microelectronics 35

BIBLIOGRAPHY

- Guide index of the articles published in 2015 39

АДРЕС РЕДАКЦИИ (почтовый и для посещений):

125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, 20, корп. 3
(РХТУ им. Д. И. Менделеева), комн. 302
Телефон: (495) 495-39-76, (499) 391-87-06
E-mail: stiker1925@gmail.com

КЕРАМИКА НА ОСНОВЕ ФОСФАТОВ КАЛЬЦИЯ ИЗ ПОРОШКА, СИНТЕЗИРОВАННОГО ИЗ СМЕШАННО-АНИОННОГО РАСТВОРА

Канд. техн. наук Т. В. САФРОНОВА (e-mail: t3470641@yandex.ru), д-р хим. наук А. В. КНОТЬКО, канд. хим. наук Т. Б. ШАТАЛОВА, канд. хим. наук П. В. ЕВДОКИМОВ, канд. хим. наук В. И. ПУТЛЯЕВ, М. С. КОСТИН

ФГБОУ ВО «Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова» (Россия, г. Москва)

Керамика на основе фосфатов кальция получена из порошков, синтезированных из водных растворов нитрата кальция, гидроортофосфата аммония, пирофосфата аммония и из смешанно-анионного раствора, содержащего одновременно пиро- и ортофосфат аммония при мольном соотношении $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4/(\text{NH}_4)_4\text{P}_2\text{O}_7$, равном 1. Полученная керамика содержит биосовместимые биорезорбируемые фазы и может быть использована для изготовления имплантатов, применяемых в регенеративных методиках лечения дефектов костной ткани. Применение синтеза из смешанно-анионных растворов для получения порошков фосфатов кальция при значительном содержании каждого из анионов представлено впервые

Ключевые слова: брусшит, монетит, аморфный пирофосфат кальция, керамика, термогидролиз, пирофосфат кальция, трикальцийфосфат, биоматериал

Керамика на основе фосфатов кальция для костных имплантатов остается в фокусе исследований в области медицинского неорганического материаловедения [1]. Интерес к материалам на основе фосфатов кальция обусловлен тем, что основным компонентом неорганической составляющей костной ткани является гидроксиапатит $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$. Развитие регенеративных подходов в лечении костной ткани человека делает необходимым разработку биорезорбируемых материалов на основе фосфатов кальция для изготовления пористых матриц, в которых после имплантации мог бы протекать остеогенез. Фосфаты кальция с мольным соотношением $\text{Ca}/\text{P} < 1,67$ способны резорбироваться при имплантации, поскольку растворяются в воде [2]. В керамическом материале, предназначенном для лечения дефектов костной ткани, после обжига могут присутствовать следующие фазы: гидроксиапатит $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ($\text{Ca}/\text{P} = 1,67$), трикальцийфосфат $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ($\text{Ca}/\text{P} = 1,5$), пирофосфат кальция $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ($\text{Ca}/\text{P} = 1,0$) и полифосфат кальция $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$ ($\text{Ca}/\text{P} = 0,5$).

Получение керамических материалов предполагает использование высокодисперсных порошков, полученных химическими методами, преимущественно осаждением из растворов. Для управления свойствами керамических материалов широко

применяется варьирование условий синтеза порошков, например варьирование ионного состава используемых растворов.

Достаточно большой опыт накоплен в отношении катионной модификации осаждаемых порошков как для получения традиционной оксидной керамики на основе Al_2O_3 или ZrO_2 [3], так и для керамики на основе фосфатов кальция [4 – 6]. Использовано совместное осаждение из растворов и для получения анионзамещенных фосфатов кальция, когда для введения аниона SiO_4^{4-} применяется тетраэтоксисилан [7, 8], а для введения аниона CO_3^{2-} используют взаимодействие $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и газообразного CO_2 [9].

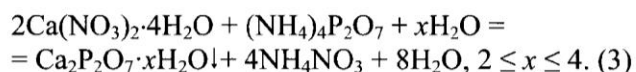
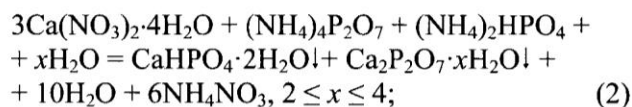
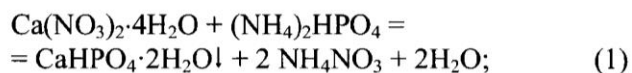
Исследован синтез фосфатов кальция из нитрата кальция и гидроортофосфатов натрия, калия и аммония при pH 9 в присутствии ионов магния при соотношении $\text{Mg}/\text{Ca} = 0,11$ и пирофосфат-ионов (в виде $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$) в количестве 15 % общего содержания фосфора [10]. В этом исследовании выбранные условия синтеза (малая продолжительность (30 с), относительно низкая температура (25 °C)) способствовали формированию аморфных осадков. Заданное при синтезе соотношение $\text{Ca}/\text{P} = 1,67$ после обжига в материале не сохранялось, при этом наблюдали формирование фаз с соотношением $\text{Ca}/\text{P} = 1,5$ или даже $\text{Ca}/\text{P} = 1$.

Исследования, посвященные синтезу фосфатов кальция из растворов, содержащих одновременно ортофосфат-ион и пиррофосфат-ионы при соотношении $\text{Ca/P} = 1$ для компонентов в исходных растворах, в научной литературе не представлены. При этом опыт получения керамики на основе пиррофосфата кальция ($\text{Ca/P} = 1$) из порошков, синтезированных из пиррофосфата аммония $(\text{NH}_4)_4\text{P}_2\text{O}_7$ и нитрата кальция, нашел отражение в литературе, в частности в наших исследованиях [11]. Использование для синтеза растворимых гидроортофосфатов натрия, калия или аммония в зависимости от pH в зоне реакции при взаимодействии с растворимыми солями кальция при заданном для исходных растворов соотношении Ca/P позволяет получить порошки основных или кислых гидратированных фосфатов кальция с различным соотношением Ca/P . Фазовый состав керамики, изготовленной из этих порошков, может быть представлен гидроксиапатитом, β -трикальцийфосфатом для исходного соотношения $\text{Ca/P} = 1,5$ [12], а также β -трикальцийфосфатом и β -пиррофосфатом кальция для исходного соотношения $\text{Ca/P} = 1$ [13].

Таким образом, цель данной работы состояла в исследовании свойств керамики на основе порошков фосфатов кальция, синтезированных при соотношении $\text{Ca/P} = 1$ для исходных компонентов из водного раствора нитрата кальция и смешанно-анионного раствора, содержащего как гидроортофосфат, так и пиррофосфат аммония. Кроме того, предполагалось установить влияние состава фосфатсодержащего раствора, в котором присутствовали ортофосфат- и/или пиррофосфат-ионы, на свойства порошка после синтеза и на свойства керамики, изготовленной из этих порошков.

Экспериментальная часть

Для синтеза порошков использовали 4-водный нитрат кальция (ГОСТ 4142–77, х.ч.), гидроортофосфат аммония (ГОСТ 3772–74, х.ч.) и пиррофосфат аммония (ТУ 6-09-1288–76, х.ч.) фирмы «Лабтех» (Москва). Для расчета количеств исходных солей использовали реакции:



Условия синтеза порошков представлены в таблице. Для синтезированных порошков использована следующая маркировка: *orto* – для порошка, полученного по реакции (1); *mix* – для порошка, полученного по реакции (2); *руто* – для порошка, полученного по реакции (3). Синтезы проводили при комнатной температуре. Раствор, содержащий $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, приливали к растворам, содержащим фосфат-ионы.

Полученный осадок отделяли от маточного раствора на воронке Бюхнера и сушили при комнатной температуре. Порошки после сушки дезагрегировали в ацетоне в планетарной мельнице мелющими телами из диоксида циркония при массовом соотношении мелющие тела : порошок : ацетон = 5:1:1.

Для получения керамики и исследования термической эволюции полученных порошков образцы, отпрессованные без использования дополнительного связующего при удельном давлении прессования, составляющем 50 МПа, обжигали в интервале 800 – 1000 °С с шагом 100 °С, выдержкой при конечной температуре в течение 2 ч и скоростью нагрева 5 °С/мин.

Рентгенофазовый анализ (РФА) синтезированного порошка и образцов после термообработки проводили на дифрактометре Rigaku D/Max-2500 с вращающимся анодом (Япония). Для проведения качественного определения фаз использовали базу данных ICDD PDF2. Съемку вели в режиме на отражение с использованием $\text{CuK}\alpha$ -излучения (интервал углов $2\theta = 2 - 60^\circ$ с шагом по $0,02^\circ$, скорость регистрации спектров 5°/мин). Термический анализ (ТА) выполняли на термоанализаторе STA 409 PC Luxx (NETZSCH, Германия) при скорости нагрева 10 °С/мин в интервале температур 40 – 1000 °С. Масса образца составляла не менее 10 мг. Микроструктуру образцов синтезированного порошка и образцов керамики после термообработки исследовали методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) на растровом электронном микроскопе LEO SUPRA 50VP (Carl Zeiss, Германия; автоэмиссионный источник); съемку осуществляли в режиме низкого вакуума (40 Па N_2) при ускоряющем напряжении 20 кВ (детектор вторичных электронов VPSE) и при напряжениях 3 – 20 кВ (детектор SE2).

Основные результаты и их обсуждение

По данным РФА, фазовый состав порошка *orto*, синтезированного по реакции (1), представлен брүштитом и сопутствующим продуктом реакции – нитратом аммония. Порошок *руто*, синтезированный по реакции (3), содержит рентгеноаморфный

продукт, состав которого, исходя из того что известен качественный и количественный состав использованных растворов, может представлять собой смесь гидратированного пирофосфата кальция и сопутствующего продукта – нитрата аммония. Фазовый состав порошка *mix*, синтезированный по реакции (2), включает в себя брушит, рентгеноаморфный продукт и нитрат аммония. Данные РФА синтезированных порошков после дезагрегации в ацетоне представлены на рис. 1. В порошке *ortho* после дезагрегации происходит превращение брушита в монетит (реакция (4)) благодаря воздействию ацетона в условиях интенсивного механического воздействия:



Порошок *pyro* после дезагрегации остается рентгеноаморфным. В порошке *mix* превращение присутствующего там брушита по реакции (4) происходит лишь частично. В составе порошка *mix* обнаружены брушит, монетит и рентгеноаморфный продукт.

Фазовый состав всех синтезированных порошков после дезагрегации позволяет ожидать образования пирофосфата кальция после высокотемпературной обработки. Такого рода ожидания опираются на данные литературы [10, 12] и тот факт, что состав исходных компонентов известен, а все обнаруженные в порошках продукты или разлагаются (NH_4NO_3) или преобразуются при нагревании по реакциям (4) – (7):

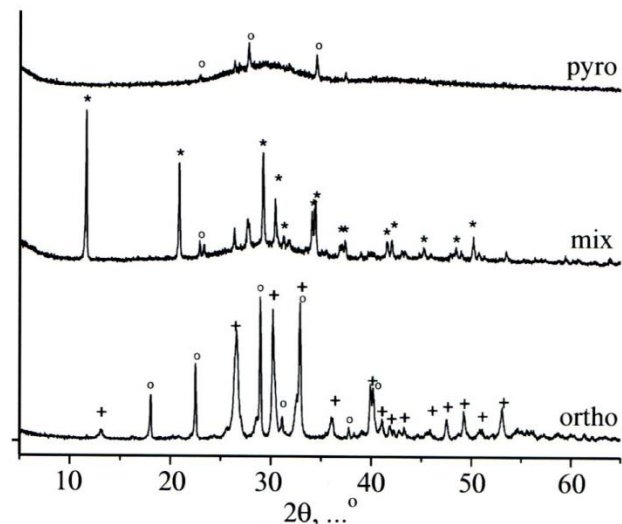
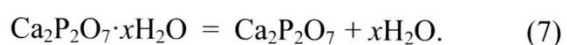
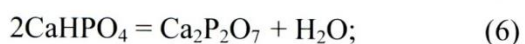
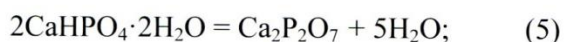


Рис. 1. Данные РФА синтезированных порошков *ortho*, *mix* и *pyro* после дезагрегации в ацетоне

* – пики, соответствующие брушиту $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, карточка PDF2 №C11-293; + – монетиту CaHPO_4 , карточка PDF2 №C9-80; o – нитрату аммония, карточка PDF2 №C8-452

Микрофотографии порошков после синтеза представлены на рис. 2. Частицы порошка брушита (*ortho*) обладают характерной для него пластинчатой морфологией (рис. 2, а). Длина и ширина пластин лежит в интервале 2 – 10 мкм. Толщина пластин составляет 200 – 500 нм. Частицы порошка *pyro* (рис. 2, в) размером 100 – 200 нм, имеющие форму частиц, близкую к изометрической, агрегированы. Ранее с использованием просвечивающей электронной микроскопии было показано, что частицы такого порошка, имеющие форму, близкую к изометричной, содержат мезопоры с размером 20 – 40 нм [11]. Агрегаты частиц предстают на изображении в виде достаточно крупных блоков, размер которых достигает 10 – 20 мкм. На микрофотографии порошка *mix* (рис. 2, б) едва ли можно найти

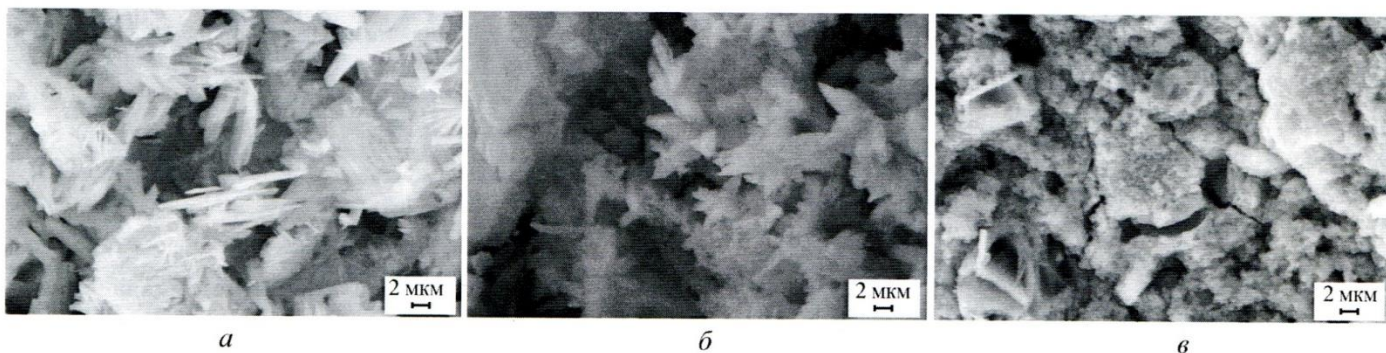


Рис. 2. Микрофотографии синтезированных порошков *ortho* (а); *mix* (б); *pyro* (в)

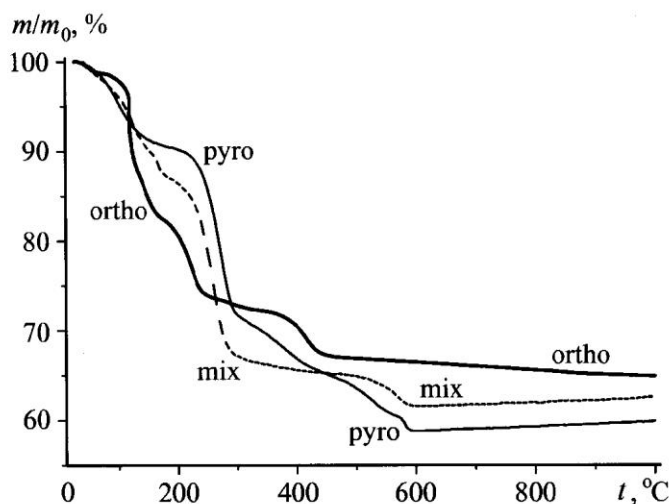


Рис. 3. Данные термического анализа порошков *ortho*, *mix* и *руго* после синтеза

m – масса образца при текущей температуре; m_0 – исходная масса образца

частицы с пластинчатой морфологией, характерной для частиц брусита, хотя, по данным РФА, в порошке брусит присутствует. На микрофотографии можно найти отдельные участки, на которых агрегаты частиц подобны тем, что обнаружены для порошка *руго*. В основном же порошок *mix* представлен агрегатами, по внешнему виду напоминающими цветки гвоздики и состоящими из мелких пластинок. Размер таких агрегатов составляет 6 – 10 мкм.

При этом можно предположить, что сопутствующий продукт – нитрат аммония, кристаллизуется из маточного раствора, заполняющего мезопоры и пустоты между частицами в их агрегатах.

Плотность образцов после прессования лежит в интервале 40 – 50 % относительно плотности β -пирофосфата кальция ($3,09 \text{ г/см}^3$) и возрастает от образца *руго* к образцу *ortho*.

Данные термического анализа (рис. 3) свидетельствуют о том, что общая потеря массы при нагревании порошка до 1000°C составляет 35 % для порошка *ortho* и 40 % для порошка *руго*. Общая потеря массы для порошка *mix* составляет 37,5 %. Для всех порошков в интервале от 40 до 220°C происходит потеря физически связанной, адсорбированной воды. Дальнейшая потеря массы связана для брусита с последовательным преобразованием через монетит в пирофосфат (реакции (5) и (6)), а для аморфного продукта, который, вероятнее всего, представлен гидратированным пирофосфатом кальция, связана с его преобразованием в пирофосфат по реакции (7). Свой вклад в потерю массы также вносит и разложение сопутствующего продукта реакции – нитрата аммония. Ход кривой для порошка

mix позволяет предполагать, что потеря массы этого порошка при нагревании обусловлена протеканием процессов дегидратации как брусита, так и гидратированного пирофосфата кальция.

Данные РФА после обработки при 800°C свидетельствуют о том, что фазовый состав образцов керамики, полученной из порошков *ortho*, *mix* и *руго*, представлен β -пирофосфатом кальция (рис. 4 – 6). Фазовый состав керамики из порошка *ortho* после термообработки при температурах 900 и 1000°C не меняется, что согласуется с ранее полученными данными [13, 14]. Фазовый состав керамики из порошка *руго* после обжига при 900°C также представлен β -пирофосфатом кальция (рис. 4, в, з). Однако после обжига при 1000°C в фазовом составе керамики из порошка *руго* обнаружен β -трикальцийфосфат, что противоречит данным, полученным ранее [11]. Образование β -трикальцийфосфата в керамике из порошка *руго* в настоящем исследовании может быть объяснено некоторым отличием в протоколе подготовки порошка для получения керамики по сравнению с использованным в работе [8]. В настоящей работе синтезированные и дезагрегированные порошки были использованы в кратчайшие сроки после синтеза и, следовательно, содержали в своем составе большее количество адсорбированной или окклюзированной воды, которая в дальнейшем при нагревании и обеспечивала протекание термогидролиза пирофосфата кальция по реакции

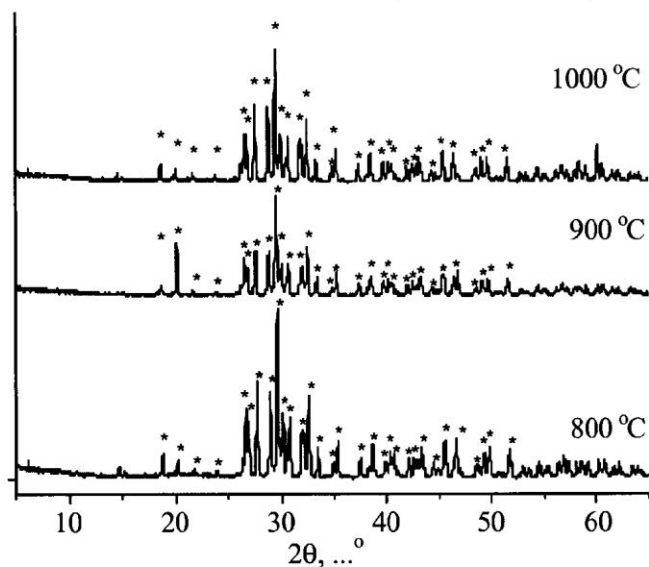
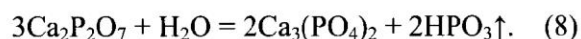


Рис. 4. Данные РФА после обжига в интервале температур 800 – 1000°C образцов керамики, изготовленных из порошков *ortho*

* – пики, соответствующие β - $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ (карточка PDF2 №C9-346)

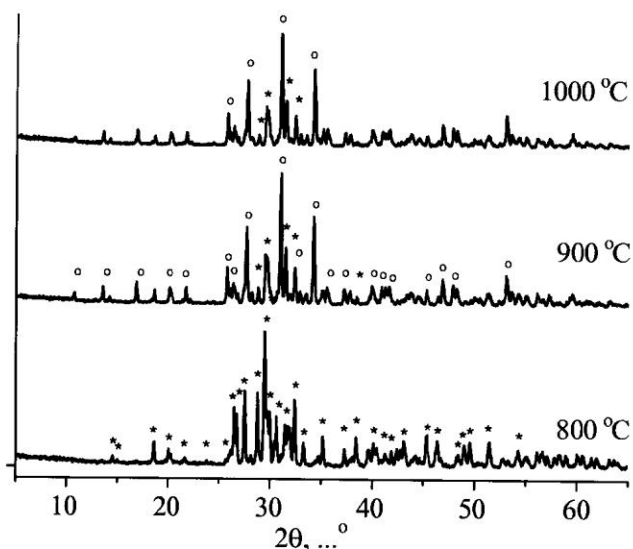


Рис. 5. Данные РФА после обжига в интервале температур 800 – 1000 °C образцов керамики, изготовленных из порошка mix

* – пики, соответствующие $\beta\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$, карточка PDF2 №C9-346; ° – пики, соответствующие $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, карточка PDF2 №C9-169

Фазовый состав керамики из порошка mix после обжига при 900 и 1000 °C в основном представлен β -трикальцийфосфатом (рис. 4, б, г, д). Образование данной фазы в керамике из порошка mix также может быть следствием протекания термогидролиза по реакции (8) при нагревании. Причем появление β -трикальцийфосфата уже при 900 °C может быть связано с тем, что структура синтезированного порошка mix, включающего как ортофосфат-, так и пирофосфат-ионы, способна удерживать молекулы воды в своем окружении до более высоких температур. Вода может также сохраняться и в замкнутых мезопорах при нагревании до температур, значительно превышающих температуру кипения.

Кривые изменения линейных размеров (диаметра) сформованных таблеток в зависимости от температуры термообработки отражают процессы уплотнения, протекающие в прессовках из порошков ortho, mix и pyro (рис. 7). Наибольшие значения относительной линейной усадки (33 % (± 3)) и плотности (2,32 г/см³ ($\pm 0,1$)) наблюдаются для образцов из порошка pyro после обжига при 1000 °C. Наименьшие значения относительной линейной усадки (7 % (± 3)) и плотности (1,83 г/см³ ($\pm 0,1$)) выявлены после обжига при 1000 °C для керамики из порошка ortho. Для керамики из порошка mix после обжига при 1000 °C усадка составила 16 % (± 3), а плотность – 2,15 г/см³ ($\pm 0,1$). Ранее отмечалось, что при спекании из-за особенностей строения пирофосфатный анион, который является пространственно более объемным, диффундирует медленнее ортофосфатного [15]. Ход зависимостей линейных раз-

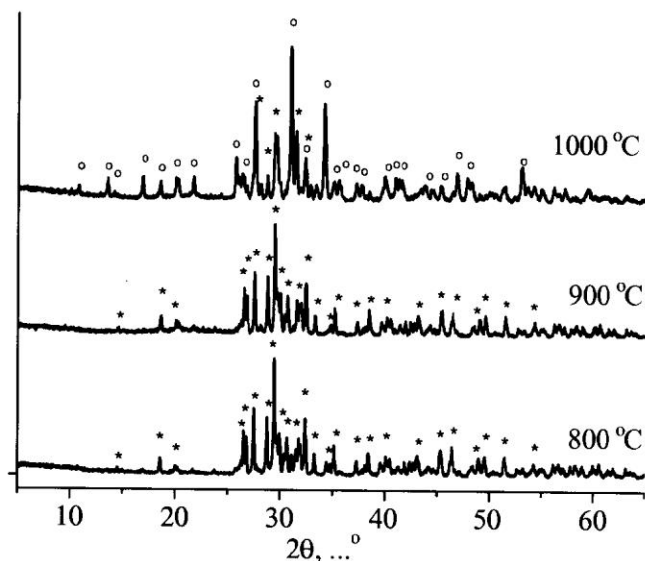


Рис. 6. Данные РФА после обжига в интервале температур 800 – 1000 °C образцов керамики, изготовленных из порошков pyro

* – пики, соответствующие $\beta\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$, карточка PDF2 №C9-346; ° – пики, соответствующие $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, карточка PDF2 №C9-169

меров образцов от температуры и их взаимное расположение на рис. 7 иллюстрирует скорее влияние активности порошков к спеканию, которая связана и с размером частиц и с их морфологией.

Микрофотографии образцов керамики, изготовленных из порошка ortho (рис. 8), подтверждают как рост зерен, так и снижение пористости с увели-

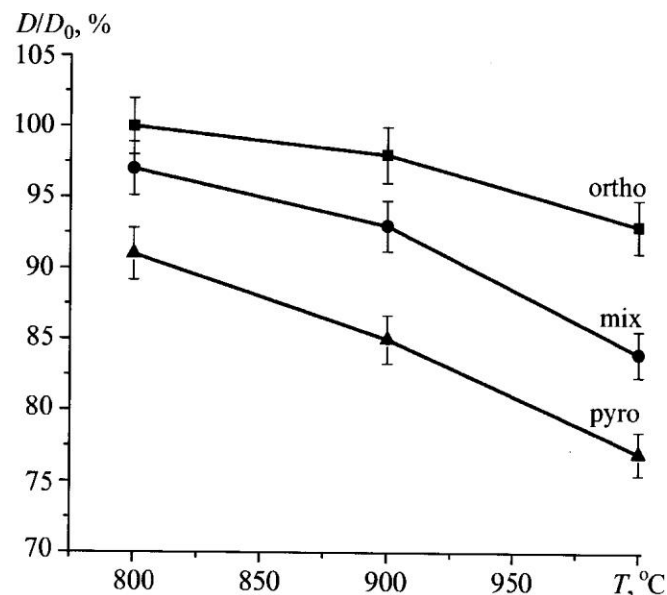


Рис. 7. Зависимость относительного диаметра образцов керамики, изготовленной из порошков ortho, mix и pyro, от температуры обжига

D – диаметр образца при текущей температуре; D_0 – исходный диаметр образца

Таблица. Условия синтеза порошков и маркировка образцов

№	Маркировка	Растворы, содержащие ионы Ca^{2+}		Растворы, содержащие фосфат- и пирогосфат-ионы			Запланированное молярное содержание фаз в синтезированном порошке, %	
		V , мл	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ моль/л	V , мл	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, моль/л	$(\text{NH}_4)_4\text{P}_2\text{O}_7$, моль/л	$\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot x\text{H}_2\text{O}$
1	ortho	250	1	250	1	0	100	0
2	mix	375	1	250	0,5	0,5	50	50
3	pyro	250	1	250	0	0,5	0	100

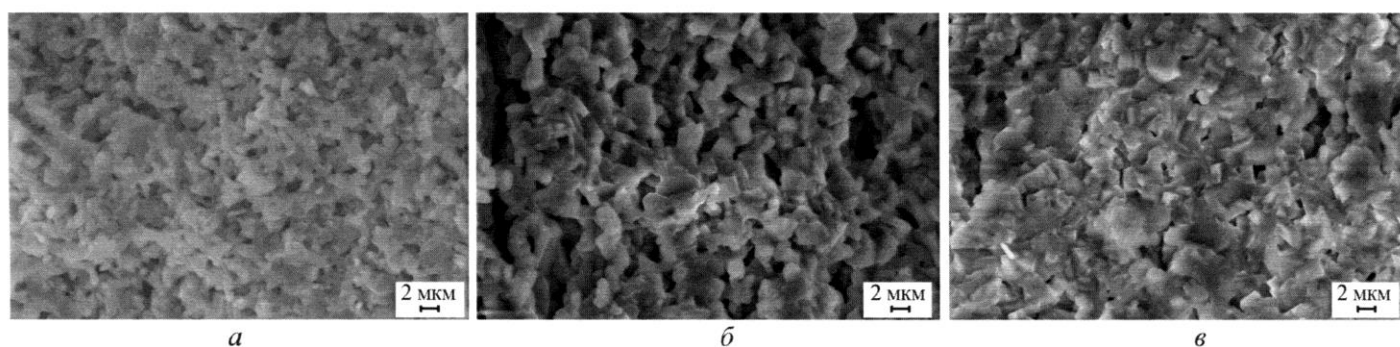


Рис. 8. Микрофотографии сколов образцов керамики, изготовленных из порошка ortho, после обжига в течение 2 ч при 800 °C (а), при 900 °C (б), при 1000 °C (в)

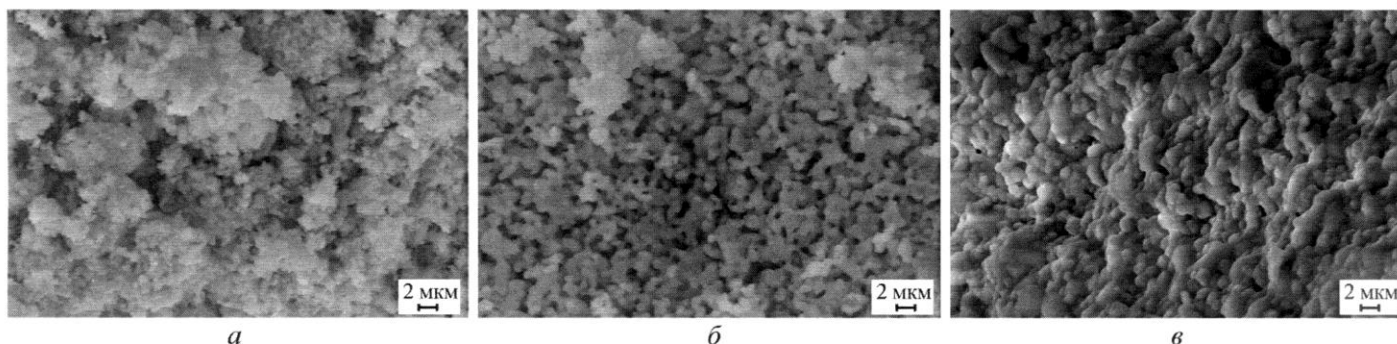


Рис. 9. Микрофотографии сколов образцов керамики, изготовленных из порошка mix, после обжига в течение 2 ч при 800 °C (а), при 900 °C (б), при 1000 °C (в)

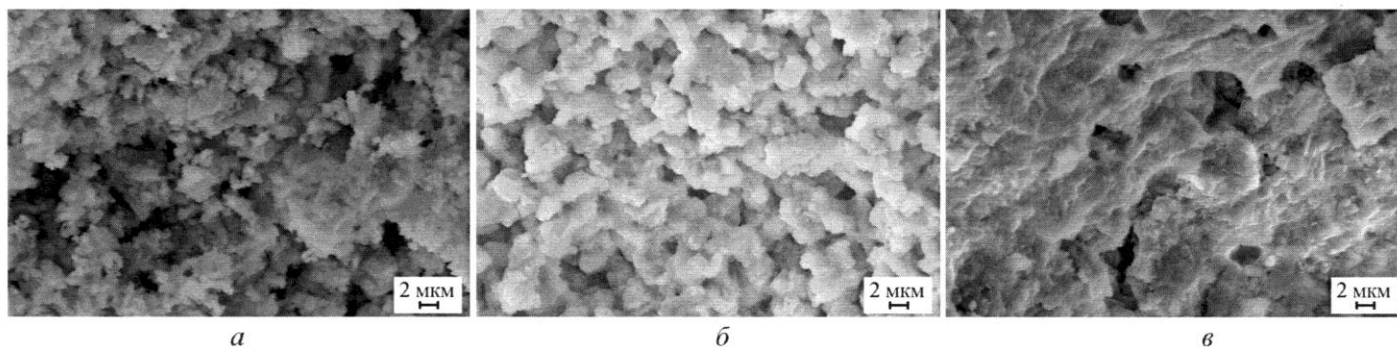


Рис. 10. Микрофотографии сколов образцов керамики, изготовленных из порошка pyro, после обжига в течение 2 ч при 800 °C (а), при 900 °C (б), при 1000 °C (в)

чением температуры обжига. Так, размер зерен керамики после обжига при 800 °С составляет 1 – 2 мкм, а размер зерен после обжига при 1000 °С – 2 – 6 мкм. В микроструктуре образцов керамики, изготовленной из порошка *ortho*, после обжига в интервале 800 – 1000 °С не удалось обнаружить частицы или зерна с пластинчатой морфологией.

Эволюция микроструктуры керамики, изготовленной из порошка *mix*, представлена на рис. 9. После обжига при 800 °С частицы порошковой заготовки находятся в состоянии припекания, слабо удерживаются друг возле друга, размер частиц не превышает 1 мкм. После обжига при 900 °С о микроструктуре керамики можно говорить как об объемной сетке, образованной частицами, контакт между которыми характеризуется большей площадью, чем при температуре 800 °С. Размер зерен около 1 мкм. После обжига при 900 °С зерна керамики образуют достаточно плотный спек. Размер зерен 1 – 4 мкм.

Микрофотографии керамики, изготовленной из порошка *руго*, после обжига в интервале 800 – 1000 °С также свидетельствуют об обычном развитии микроструктуры керамики при повышении температуры обжига. Размер зерен после обжига как при 800 °С, так и при 900 °С оценить достаточно трудно. Можно лишь предполагать, что при 800 °С размер частиц значительно меньше 1 мкм. При 900 °С наблюдаем протекание спекания в отдельных агрегатах частиц. Размер зерен керамики после обжига при 1000 °С не превышает 1 мкм.

Можно видеть, что материал, полученный из раствора, содержащего одновременно и ортофосфат- и пирофосфат-ион, обладает более равномерной микроструктурой, чем материал, полученный из порошка *ortho*. Данный факт, по всей видимости, связан с влиянием пирофосфат-иона на характер роста частиц брусита в форме пластин при взаимодействии нитрата кальция и гидроортофосфата аммония (см. рис. 2, б). В то же время размер зерен такого материала больше, чем размер зерен керамики, полученной из порошка *руго*.

Таким образом, использование при синтезе смешанно-анионного раствора, предполагающее одновременное присутствие ортофосфат- и пирофосфат-ионов, может служить инструментом управления микроструктурой и фазовым составом керамического материала.

Заключение

В настоящей работе исследованы свойства биосовместимых, биорезорбируемых керамических материалов из порошков, синтезированных из ор-

тофосфата аммония, пирофосфата аммония и их смеси. Показано, что состав фосфатсодержащего раствора влияет на фазовый состав и микроструктуру керамики после обжига. В присутствии пирофосфат-иона возможно получение порошков таких фосфатов кальция, которые при заданном исходном соотношении $\text{Ca/P} = 1$ в керамическом материале после обжига выше 800 °С образуют фазу с большим соотношением $\text{Ca/P} = 1,5$, а именно фазу β -трикальцийфосфата. Образование из фосфатов кальция с соотношением $\text{Ca/P} = 1$ фазы с более высоким соотношением $\text{Ca/P} = 1,5$ может быть обусловлено протеканием термогидролиза в присутствии окклюзированной в замкнутых мезопорах воды при нагревании порошкового материала. Следует отметить, что в ряду образцов керамики *ortho*, *mix* и *руго* наблюдается тенденция к уменьшению размера зерен. Полученные керамические материалы вследствие известных свойств составляющих их фаз могут быть использованы в качестве биосовместимой биорезорбируемой основы конструкций тканевой инженерии при восстановлении утраченной костной ткани.

Работа выполнена с использованием оборудования, приобретенного за счет средств Программы развития Московского университета.

Проведенные исследования поддержаны грантом РНФ 15-19-00103.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сафронова Т. В., Путляев В. И. Медицинское неорганическое материаловедение в России: кальцийфосфатные материалы // Наносистемы: физика, химия, математика. 2013. Т. 4. № 1. С. 24 – 47.
2. Koutsoukos P. G. Current knowledge of calcium phosphate chemistry and in particular solid surface–water interface interactions // Proc. of the 2nd Intern. Conf. on Phosphorus Recovery for Recycling from Sewage and Animal Wastes, Institute of Chemical Engineering and High Temperature Chemical Processes, Univ. of Patras., 2000. P. 12 – 14.
3. Rajendran S., Swain M. V., Rossell H. J. Mechanical properties and microstructures of co-precipitation derived tetragonal $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ composites // Journal of Materials Science. 1988. V. 23. N 5. P. 1805 – 1812.
4. Kannan S., Lemos A. F., Rocha J. H., Ferreira J. M. Characterization and Mechanical Performance of the Mg-Stabilized $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ Prepared from Mg-Substituted Ca-Deficient Apatite // Journal of the American Ceramic Society. 2006. V. 89. N 9. P. 2757 – 2761.
5. Miao S. D., Weng W. J., Cheng K. et al. A Low Temperature Co-precipitation Preparation of Nano-Sized Zinc Containing β -Tricalcium Phosphate Powders // Key Engineering Materials. 2006. V. 309. P. 565 – 568.
6. Сафронова Т. В., Путляев В. И., Кузнецов А. В. и др. Свойства порошка фосфата кальция, синтезированного из

- ацетата кальция и гидрофосфата натрия // Стекло и керамика. 2011. № 4. С. 30 – 34.
- Safronova T. V., Putlyayev V. I., Kuznetsov A. V. et al.* Properties of calcium phosphate powder synthesized from calcium acetate and sodium hydrophosphate // Glass and Ceram. 2011. V. 68. N 3 – 4. P. 131 – 135.
7. *Gibson I. R., Best S. M., Bonfield W.* Chemical characterization of silicon-substituted hydroxyapatite // Journal of Biomedical Materials Research. 1999. V. 44. N 4. P. 422 – 428.
8. *Pietak A. M., Reid J. W., Stott M. J., Sayer M.* Silicon substitution in the calcium phosphate bioceramics // Biomaterials. 2007. V. 28. N 28. P. 4023 – 4032.
9. *Gibson I. R., Bonfield W.* Preparation and characterization of magnesium/carbonate co-substituted hydroxyapatites // Journal of Materials Science: Materials in Medicine. 2002. V. 13. N 7. P. 685 – 693.
10. *Eanes E. D.* Thermochemical studies on amorphous calcium phosphate // Calcified Tissue Research. 1970. V. 5. N 1. P. 133 – 145.
11. *Safronova T. V., Putlyayev V. I., Bessonov K. A., Ivanov V. K.* Ceramics based on calcium pyrophosphate nanopowders // Proc. and Application of Ceramics. 2013. V. 7. N 1. P. 9 – 14.
12. *Сафронова Т. В., Путляев В. И., Казакова Г. К., Корнейчук С. А.* Двухфазная керамика в системе $\text{CaO-P}_2\text{O}_5$ на основе порошка, синтезированного из ацетата кальция и гидрофосфата аммония // Стекло и керамика. 2013. № 2. С. 34 – 41.
- Safronova T. V., Putlyayev V. I., Kazakova G. K., Korneichuk S. A.* Biphase $\text{CaO-P}_2\text{O}_5$ ceramic based on powder synthesized from calcium acetate and ammonium hydrophosphate // Glass and Ceram. 2013. V. 70. N 1 – 2. P. 65 – 70.
13. *Safronova T. V., Kuznetsov A. V., Korneychuk S. A. et al.* Calcium phosphate powders synthesized from solutions with $[\text{Ca}^{2+}]/[\text{PO}_4^{3-}] = 1$ for bioresorbable ceramics // Cent. Eur. J. Chem. 2009. V. 7. N 2. P. 184 – 191.
14. *Сафронова Т. В., Путляев В. И., Шехирев М. А., Кузнецов А. В.* Композиционная керамика, содержащая биорезорбируемую фазу // Стекло и керамика. 2007. № 3. С. 31 – 35.
- Safronova T. V., Putlyayev V. I., Shekhirev M. A., Kuznetsov A. V.* Composite ceramic containing a bioresorbable phase // Glass and Ceram. 2007. V. 64. N 3 – 4. P. 102 – 106.
15. *Сафронова Т. В., Путляев В. И., Курбатова С. А. и др.* Синтез и свойства порошка аморфного пирофосфата кальция, синтезированного с использованием ионного обмена, для получения биокерамики // Неорганические материалы. 2015. Т. 51. № 11. С. 1269 – 1276.

Информация

**ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ
«РОССИЙСКИЙ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИМЕНИ Д.И. МЕНДЕЛЕЕВА»
ФАКУЛЬТЕТ ТЕХНОЛОГИИ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ И
ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ МАТЕРИАЛОВ (ТНВ и ВМ)
КАФЕДРА ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ КЕРАМИКИ И ОГНЕУПОРОВ**

ПРОВОДИТ РАБОТЫ:

- РАЗРАБОТКА ПЕРСПЕКТИВНЫХ МАТЕРИАЛОВ И ТЕХНОЛОГИЙ
- СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ИМЕЮЩИХСЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ
- КОМПЛЕКСНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СВОЙСТВ МАТЕРИАЛОВ В ШИРОКОМ ДИАПАЗОНЕ ЭКСПЛУАТАЦИОННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК
- КВАЛИФИКАЦИОННЫЕ ИСПЫТАНИЯ МАТЕРИАЛОВ, ПОЛУФАБРИКАТОВ КЕРАМИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА
- ДРУГОЕ

ПРИГЛАШАЕМ К СОТРУДНИЧЕСТВУ НАУЧНЫЕ И КОММЕРЧЕСКИЕ
ОРГАНИЗАЦИИ С ЦЕЛЮ РАЗВИТИЯ И СОВЕРШЕНСТВОВАНИЯ НАУЧНОГО И
ТЕХНИЧЕСКОГО ПОТЕНЦИАЛА

125480 г. Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20, корп. 1, стр. 4

Тел.: (495) 496-93-46; (495) 495-39-66

Факс: (495) 496-93-46

E-mail: ceram@rctu.ru