

СТЕКЛО

ISSN 0131-9582

И КЕРАМИКА

ЕЖЕМЕСЯЧНЫЙ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ И ПРОИЗВОДСТВЕННЫЙ ЖУРНАЛ



МИР СТЕКЛА

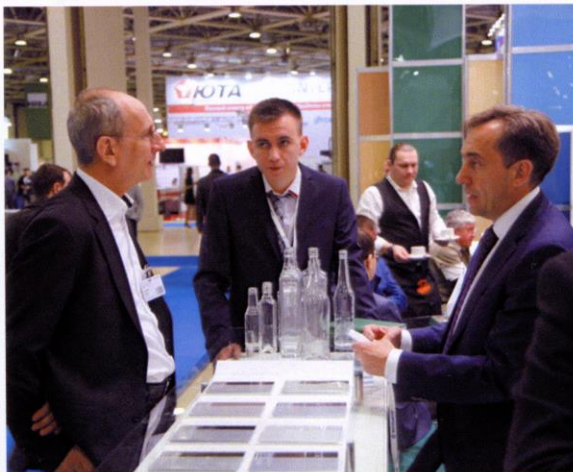
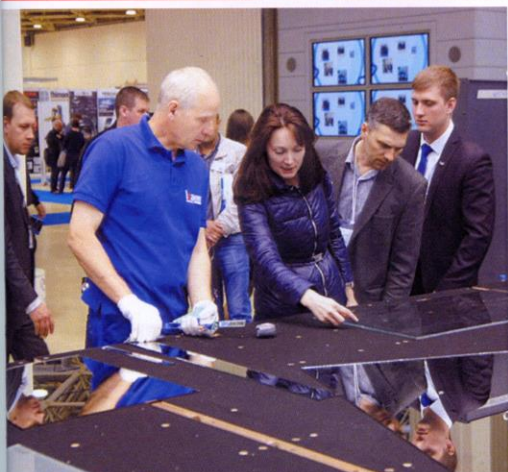
Производство
Архитектура
Декор

05-08.06.2017

ЭКСПОЦЕНТР

Россия, Москва, ЦВК «Экспоцентр»

www.mirstekla-expo.ru



СОДЕРЖАНИЕ

Охрана окружающей среды. Отходы – в производство	МИНЬКО Н. И., ДОБРИНСКАЯ О. А., ГРИДЯКИН К. Н., БУЛГАКОВ А. С. Системный подход к использованию вторичных продуктов в технологии стекломатериалов	3
Наука – стеклольному производству	БОБКОВА Н. М., ТРУСОВА Е. Е. Строение сульфатсодержащих стекол и структурное состояние групп SO_3 в них (обзор)	7
Оборудование. Эффективность	ЕФРЕМЕНКОВ В. В. Анализ работы линий обратного стеклобоя в производстве листового стекла	12
	ДЗЮЗЕР В. Я., МИНИН С. А., АЛИКИНА К. В. Эффективность регенерации теплоты дыма в высокопроизводительных стекловаренных печах	21
Покрывтия	ИСМАИЛОВ Т. А., САРКАРОВ Т. Э., ШАНГЕРЕЕВА Б. А., ШАХМАЕВА А. Р. Защита поверхности кремниевых подложек на основе легкоплавкого стекла для изготовления кремниевых транзисторов	25
	РУМИ М. Х., НУРМАТОВ Ш. Р., МАНСУРОВА Э. П., ЗУФАРОВ М. А., ФАЙЗИЕВ Ш. А., ВОРОНОВ Г. В., ИРМАТОВА Ш. К. Материалы для защиты поверхности труб тепловых котлов	29
На предприятиях и в институтах	ЧАКВЕТАДЗЕ Д. К., СПИРИДОНОВ Ю. А., САВИНКОВ В. И., КАРПОВ Е. Н., ЗИНИНА Э. М., СИГАЕВ В. Н. Влияние гранулометрического состава титаната свинца на ТКЛР легкоплавких стеклокомпозиционных материалов для вакуум-плотного низкотемпературного спаивания изделий из корунда	34
	ХРАМЧЕНКОВА Р. Х., ДЕГРИ П., СИТДИКОВ А. Г., КАПЛАН П. Ю. Динамика изменения химического состава русского стекла XVIII – XIX веков	38
Биоматериалы	САФРОНОВА Т. В., ПУТЛЯЕВ В. И., ФИЛИППОВ Я. Ю., ВЛАДИМИРОВА С. А., ЗУЕВ Д. М., ЧЕРКАСОВА Г. С. Синтез кальцийфосфатного порошка из формиата кальция и гидрофосфата аммония для получения биосовместимых резорбируемых бифазных керамических материалов	43
Информация	В. Ф. СОЛИНОВ	49

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

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

ENVIRONMENT PROTECTION. UTILIZATION OF WASTE

MIN'KO N. I., DOBRINSKAYA O. A., GRIDYAKIN K. N., BULGAKOV A. S. Systematic approach to secondary products implementation in glass-making

3

SCIENCE FOR GLASS PRODUCTION

BOBKOVA N. M., TRUSOVA E. E. Structure and SO₃ ions structural state in sulphate-containing glasses (a review)

7

EQUIPMENT. EFFICIENCY

EFREMENKOV V. V. Return cullet lines performance analysis in flat glass production

12

DZYUZER V. Ya., MININ S. A., ALIKINA K. V. Exhaust gases heat regeneration efficiency in high-capacity glass kilns

21

COATINGS

ISMAILOV T. A., SARKAROV T. E., SHANGEREEVA B. A., SHAKHMAEVA A. R. Low-melting glass based protective coating for silicon substrates in silicon transistors production

25

RUMI M. Kh., NURMATOV Sh., R., MANSUROVA E. P., ZUFAROV M. A., FAIZIEV Sh. A., VORONOV G. V., IRMATOVA Sh. K. Materials for boiler pipes surface protection

29

AT THE ENTERPRISES AND INSTITUTES

CHAKVETADZE D. K., SPIRIDONOV Yu. A., SAVINKOV V. I., KARPOV E. N., ZININA E. M., SIGAEV V. N. Lead titanate batch composition influence on thermal expansion coefficient of low-melting glass materials for corundum leak-tight low-temperature soldering

34

KHRAMCHENKOVA R. Kh., DEGRI P., SITDIKOV A. G., KAPLAN P. Yu. Chemical composition change dynamics in XVIII – XIX century russian glasses

38

BIOMATERIALS

SAFRONOVA T. V., PUTLYAEV V. I., FILIPPOV Ya. Yu., VLADIMIROVA S. A., ZUEV D. M., CHERKASOVA G. S. Calcium phosphate powder synthesis from calcium formate and ammonium hydrophosphate for bio-compatible resorbable bi-phase ceramics production

43

INFORMATION

V. F. Solinov

49

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

СИНТЕЗ КАЛЬЦИЙФОСФАТНОГО ПОРОШКА ИЗ ФОРМИАТА КАЛЬЦИЯ И ГИДРОФОСФАТА АММОНИЯ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ БИОСОВМЕСТИМЫХ РЕЗОРБИРУЕМЫХ БИФАЗНЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

Канд. техн. наук Т. В. САФРОНОВА (e-mail: t3470641@yandex.ru), канд. хим. наук В. И. ПУТЛЯЕВ, канд. хим. наук Я. Ю. ФИЛИППОВ, С. А. ВЛАДИМИРОВА, Д. М. ЗУЕВ, Г. С. ЧЕРКАСОВА

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова (Россия, г. Москва)

Кальцийфосфатный порошок был синтезирован из формиата кальция $\text{Ca}(\text{CHO}_2)_2$ и гидрофосфата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ при соотношении Ca/P в исходных водных растворах, равном 1. Фазовый состав порошков, синтезированных из растворов с концентрацией 0,5М, был представлен брушитом $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и октакальциевым фосфатом $\text{Ca}_8(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Фазовый состав порошка после обжига при 1100 °С был представлен пирофосфатом кальция $\beta\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ и трикальцийфосфатом $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$. Синтезированный порошок может быть использован для получения биосовместимых резорбируемых бифазных керамических материалов и композитов с полимерной матрицей

Ключевые слова: синтез, формиат кальция, гидрофосфат аммония, брушит, октакальциевый фосфат, пирофосфат кальция, трикальцийфосфат, биосовместимые резорбируемые бифазные керамические материалы

Порошки синтетических фосфатов кальция используют для получения материалов, предназначенных для лечения или компенсации дефектов костной ткани [1]. Порошки фосфатов кальция могут быть использованы для получения биосовместимых биоактивных материалов, представляющих собой композиты с полимерной матрицей, цементный камень или керамику [2]. Синтез из растворов позволяет получать высокодисперсные активные порошки заданного фазового состава [3].

Для получения керамических материалов на основе фосфатов кальция важно использовать такие пары прекурсоров при синтезе, которые обеспечивают получение целевого фосфата кальция и сопутствующие продукты реакции (СПР) допустимого химического состава [4]. Так, при получении керамики предпочтение отдается таким парам исходных солей, которые формируют удаляемые при термообработке СПР.

Наиболее известен и широко используется синтез фосфатов кальция из нитрата кальция и гидрофосфата аммония [5]. В этом случае дополнительно образуется нитрат аммония, который легко удаляется из синтезированного порошка или порошковой заготовки при нагревании. Синтез из ацетата кальция и гидрофосфата аммония также позволяет получить порошок фосфата кальция, содержащий удаляемый при нагревании СПР – ацетат аммония

[6]. При синтезе порошка фосфата кальция из сахара кальция и гидрофосфата аммония также образуется СПР – сахарат аммония, который удаляется при термообработке [7]. Синтез фосфатов кальция из солей карбоновых кислот позволяет получать частицы меньшего размера, поскольку кислотные остатки адсорбируются из маточного раствора на поверхности образующихся частиц фосфатов кальция и блокируют их рост [8].

При термообработке синтезированных порошков происходит удаление аммонийных солей карбоновых кислот, которое сопровождается образованием карбонизованных продуктов, при дальнейшем нагревании разлагающихся с образованием воды H_2O и углекислого газа CO_2 . Углерод из карбонизованных продуктов, образующихся при нагревании из адсорбированных СПР на поверхности частиц фосфатов кальция, сохраняется по крайней мере до 800 °С и играет роль физического барьера, препятствуя спеканию [6].

Наличие окраски (от темно-коричневой, черной до различных оттенков серого) у порошка или порошковых компактных заготовок свидетельствует о сохранении в их составе карбонизованных остатков или углерода. Данные масс-спектрометрических исследований подтверждают сохранение углерода в интервале от 400 до 800 °С в зависимости от фазового состава синтезированного фосфата кальция, а также состава СПР [6, 7, 9].

Кальцийфосфатные порошки, окрашенные в черный или серый цвет, могут быть использованы как компоненты суспензий на основе светоотверждаемого мономера, предназначенных для формирования ажурных керамических изделий с заданной геометрией порового пространства методом стереолитографической печати. Введение красителя, например углерода, снижает латеральное рассеивание света и повышает качество (разрешение) печати. Углерод, образующийся из СПР в порошке фосфатов кальция, может выполнять роль красителя в таких суспензиях [10].

Использование солей карбоновых кислот для синтеза фосфатов кальция представляет интерес с точки зрения поиска простых методик синтеза, не предполагающих контроля такого важного параметра синтеза, как pH. Известно, что при pH в интервале 3 – 5 предпочтительными продуктами синтеза являются брушит $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ или монетит CaHPO_4 , а при pH в интервале 6 – 11 предпочтительным продуктом синтеза является гидроксиапатит (ГА) $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ [11].

Образование октакальциевого фосфата (ОКФ) $\text{Ca}_8(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ возможно в области стабильности этого фосфата кальция, в которой pH и температура в зоне реакции взаимосвязаны, а диапазон значений pH меняется от 4,5 – 5,0 при 85 °C до 6 – 7 при 40 °C [12]. Перечисленные фосфаты кальция, синтезированные из водных растворов, дают в керамике фазы пирофосфата кальция (ПФК), если использованы брушит или монетит; трикальцийфосфата (ТКФ), если использованы кальцийдефицитный гидроксиапатит или порошковая смесь гидроксиапатит/брушит; или гидроксиапатита, если использован гидроксиапатит. ОКФ является однофазным прекурсором двухфазной керамики, содержащей ПФК и ТКФ [13]. Карбоновые кислоты достаточно часто используются как компоненты буферных смесей [14].

Поэтому использование пар прекурсоров, содержащих определенные кислотные остатки, может рассматриваться как фактор управления результатом синтеза, а именно фазовым составом синтезируемого порошка фосфатов кальция, который в свою очередь определяет фазовый состав керамики, получаемой из этого порошка.

Так, например, взаимодействие водных растворов ацетата кальция и гидрофосфата аммония независимо от соотношения Ca/P обеспечивает получение ГАП [6, 11], поскольку буферная смесь $\text{CH}_3\text{COONH}_4/\text{CH}_3\text{COOH}$ обеспечивает в зоне реакции уровень pH в интервале 6 – 8.

В ряде публикаций упоминается использование формиата кальция при синтезе фосфатов кальция

[15, 16] или растворимых соединений, содержащих формиат-ион [17, 18]. Однако две из этих публикаций являются патентами, а две другие посвящены синтезу Са-дефицитного гидроксиапатита.

В настоящее время актуальна разработка технологий биорезорбируемых (в химическом смысле растворимых) материалов для развития регенеративных методик лечения дефектов костной ткани. Повышение растворимости биосовместимых фосфатов кальция достигается при снижении соотношения Ca/P.

Для керамических материалов такими фосфатами кальция с соотношением $0,5 \leq \text{Ca/P} < 1,67$ являются ТКФ, ПФК и полифосфат кальция. Получение брушита, прекурсора фазы ПФК, осаждением из водного раствора ацетата кальция невозможно, поскольку pH в зоне реакции (6 – 8) определяется протолитическими равновесиями в системе $\text{CH}_3\text{COONH}_4/\text{CH}_3\text{COOH}$.

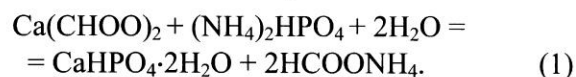
При этом использование соли другой, более сильной, чем уксусная (константа диссоциации $K_a = 1,85 \cdot 10^{-5}$), муравьиной кислоты (константа диссоциации $K_a = 1,8 \cdot 10^{-4}$), дающей при гидролизе СПР (формиата аммония NH_4HCOO) кислую среду, может обеспечить получение фосфата кальция с соотношением Ca/P = 1 без регулирования pH.

Порошок такого фосфата кальция неизбежно содержит примесь (СПР – формиат аммония), способную карбонизоваться, а затем и полностью удаляться при термообработке.

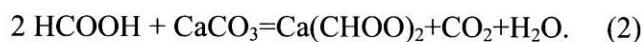
Целью настоящей работы было получение порошка фосфата кальция из формиата кальция и гидрофосфата аммония при соотношении Ca/P, равном 1, в исходных водных растворах и исследование свойств полученного порошка.

Экспериментальная часть

Порошок фосфата кальция синтезировали из водного раствора гидрофосфата аммония и водного раствора формиата кальция, рассчитывая количества исходных компонентов по реакции



Раствор формиата кальция получали взаимодействием карбоната кальция и муравьиной кислоты по реакции



При этом 250 мл 0,5М водного раствора гидрофосфата аммония приливали к 250 мл 0,5М водного раствора формиата кальция. Полученную сус-

пензию выдерживали при непрерывном перемешивании в маточном растворе в течение 1 сут. Затем полученный осадок отделяли от маточного раствора на воронке Бюхнера с применением вакуумного насоса. После сушки осадка в тонком слое в течение недели при комнатной температуре полученный продукт подвергали дезагрегации в ацетоне в течение 5 мин при соотношении ацетон:порошок: мелющие тела, равном 1:1:5. После дезагрегации и испарения ацетона порошок пропускали через сито с размером ячеек 200 мкм. Полученный порошок подвергали термообработке при 500, 600, 700 и 1100 °С в течение 30 мин при скорости нагрева 5 °С/мин.

Рентгенофазовый анализ (РФА) синтезированного порошка и порошков 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 $0,02^\circ$, 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. Исследование состава образующейся при разложении образцов газовой фазы проводили с помощью квадрупольного масс-спектрометра QMS 403C Aeolos, совмещенного с термоанализатором STA 409 PC Luxx (NETZSCH, Германия).

Масс-спектры записывали для массовых чисел 18 а.е.м. (соответствует H_2O), 44 а.е.м. (соответствует CO_2), 17 а.е.м. (соответствует HO или NH_3) и 15 а.е.м. (соответствует NH). Скорость нагрева была равна 10 °С/мин, исследования проводили в интервале температур 40 – 1000 °С. Распределение частиц по размерам определяли методом динамического рассеяния света с использованием лазерного дифракционного анализатора Fritsch Analysette 22 MicroTec plus (Германия).

Электронно-микроскопические исследования проводили с использованием растрового электронного микроскопа SUPRA 50 VP (Carl Zeiss, Германия); съемку осуществляли в режиме низкого вакуума при ускоряющем напряжении 21 кВ (детектор вторичных электронов VPSE) и при напряжениях 3 – 21 кВ (детектор SE2).

Результаты и обсуждение

По данным РФА, порошок после синтеза содержал брушит и ОКФ (рис. 1). Результат синтеза

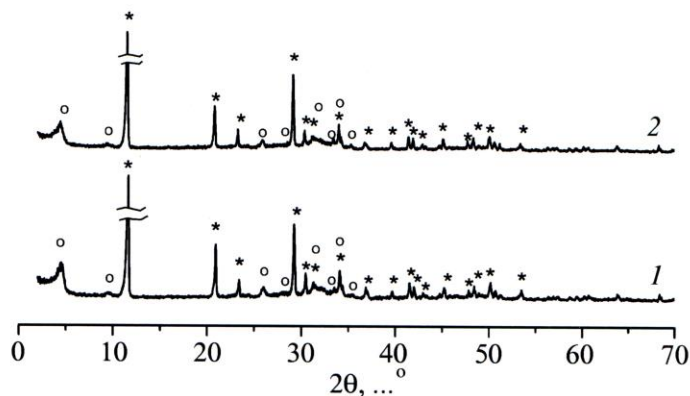


Рис. 1. Данные РФА для порошка, синтезированного из водных растворов формиата кальция и гидрофосфата аммония с концентрацией 0,5М при заданном соотношении $\text{Ca/P} = 1$

1 – после синтеза; 2 – после дезагрегации; обозначения фаз: * – брушит (карточка 9-77), ° – октакальцевый фосфат (карточка 16-1056)



Рис. 2. Микрофотографии порошка, синтезированного из водных растворов формиата кальция и гидрофосфата аммония с концентрацией 0,5М при заданном соотношении $\text{Ca/P} = 1$, после дезагрегации

обусловлен составом растворов исходных солей, используемых для синтеза, и составом маточного раствора, формирующегося в результате протекания реакции. Значения pH раствора при синтезе лежали интервале 4,5 – 5,5. Данный интервал pH благоприятен для образования как брушита, так и ОКФ. Фазовый состав синтезированного порошка после дезагрегации не изменился.

Микрофотографии синтезированного порошка представлены на рис. 2. Порошок состоит из агрегатов частиц пластинчатой и нерегулярной формы. Размер частиц варьируется от 200 нм до 20 мкм.

На рис. 3 представлены кривые распределения частиц порошка по размерам. Наибольшее количество частиц порошка после синтеза и дезагрегации имеет размер в интервале 2 – 11 мкм. Наиболее ве-

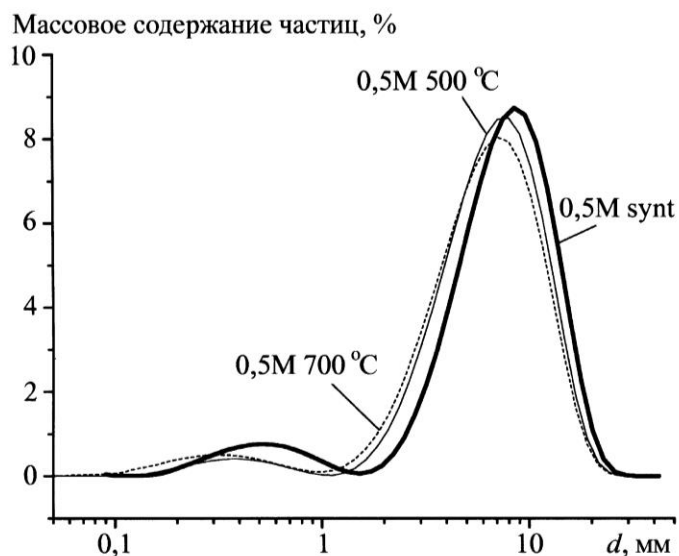


Рис. 3. Распределение частиц по размерам для порошков после синтеза из растворов формиата кальция и гидрофосфата аммония с концентрацией 0,5M при заданном соотношении Ca/P = 1 и после термообработки синтезированного порошка при температурах 500 и 700 °C

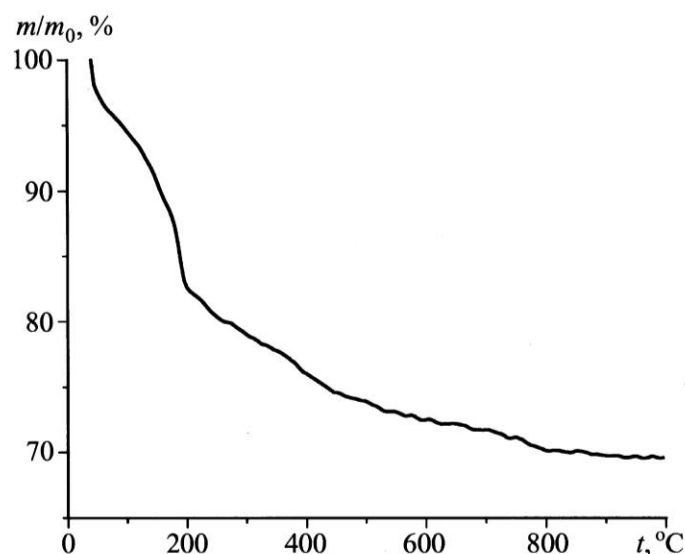


Рис. 4. Зависимость массы порошка, синтезированного из водных растворов формиата кальция и гидрофосфата аммония с концентрацией 0,5M при заданном соотношении Ca/P = 1, от температуры при нагревании в политермическом режиме
 m_0 – исходная масса порошка; m – текущая масса порошка при нагревании

роятный размер частиц составляет 9 мкм. Данные электронно-микроскопических исследований согласуются с данными исследования распределения частиц по размерам методом рассеяния света.

По данным термического анализа (рис. 4), общая потеря массы порошка при нагревании до

1000 °C составила 30 %. Потеря массы происходила вследствие удаления адсорбированной воды (до 7 % в интервале 40 – 120 °C), разложения брушита и формиата аммония (до 18 % в интервале 120 – 210 °C), разложения ОКФ и разложения СПР (до 30 % в интервале 210 – 900 °C). Предполагают [19], что процесс удаления кристаллизационной воды из ОКФ завершается в интервале 300 – 350 °C, а затем в интервале 350 – 400 °C, вода удаляется в результате протекания реакции конденсации гидрофосфат-ионов с образованием пирофосфат-ионов. Выше 900 °C изменения массы не наблюдалось.

Данные масс-спектрометрических исследований (рис. 5) подтверждают, что потеря массы порошка происходит в основном за счет выделения воды (кривая для ионизированных частиц с массой 18 а.е.м., дублирующая кривая для частиц с массой 17 а.е.м.) с максимумом при 200 °C. Отсутствие пиков на кривой для частиц с массой 15 а.е.м. (NH), дублирующей кривую для частиц с массой 17 а.е.м., если она соответствует NH₃, указывает на то, что количество СПР (формиата аммония) невелико.

Кроме того, по литературным данным, при нагревании формиат аммония разлагается при 180 °C на формамид и воду. На кривой для частиц с массой 44 а.е.м. (CO₂) наблюдается небольшой мало-заметный широкий пик с максимумом при 800 °C. Ступень на кривой потери массы в области 800 °C не выражена, однако при этой температуре потеря массы все еще наблюдается. Выделение CO₂ и наблюдающаяся потеря массы может быть связана с окислением углерода, образовавшегося в результате карбонизации СПР. Наличие карбонизованного продукта органической природы после термообработки в интервале 500 – 700 °C подтверждается темной окраской порошков, изменяющейся от темно-коричневой (500, 600 °C) до светло-серой (700 °C).

На рис. 3 можно видеть, что термообработка синтезированных порошков не только приводит к изменению окраски порошков, но и влияет на положение кривой распределения частиц по размерам. С ростом температуры значение наиболее вероятного размера сдвигается в область меньших значений, и для порошка после термообработки при 700 °C составляет 7 мкм.

Термообработка в интервале 500 – 700 °C оказывает влияние и на реологические свойства порошков. Плотность компактных заготовок, полученных при удельном давлении прессования 50 МПа из порошка после синтеза и дезагрегации составила 0,99 г/см³. Плотность компактных заготовок из порошков после термообработки при 500, 600 и 700 °C составила 0,88; 0,96; 1,06 г/см³ соответственно.

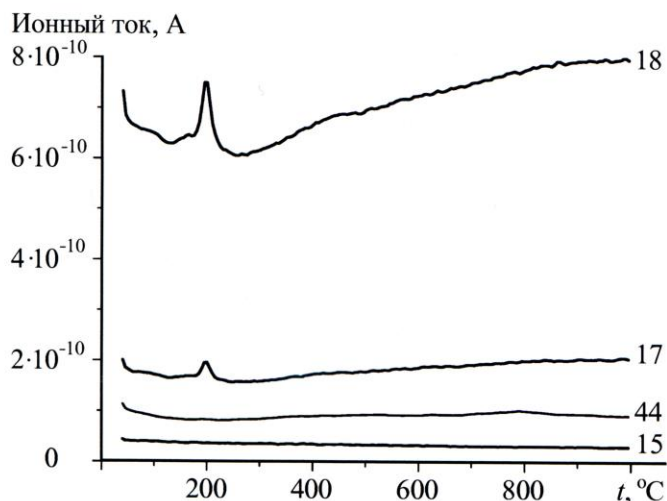


Рис. 5. Данные масс-спектрометрических исследований порошка, синтезированного из водных растворов формиата кальция и гидрофосфата аммония с концентрацией 0,5M при заданном соотношении Ca/P = 1 на кривых указаны массы частиц в а.е.м.

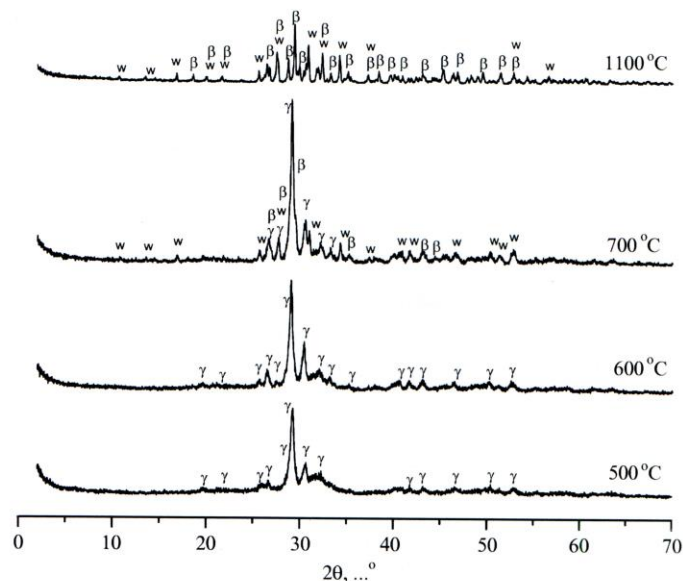


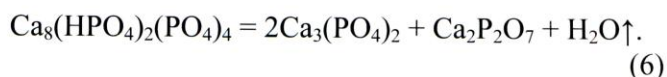
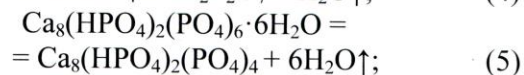
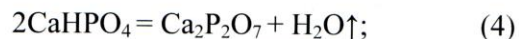
Рис. 7. Данные РФА для кальцийфосфатного порошка, синтезированного из водных растворов формиата кальция и гидрофосфата аммония с концентрацией 0,5M, после термообработки при 500, 600, 700 и 1100 °C

Обозначения фаз: w – β-ТКФ (карточка 9-169); γ – γ-ПФК (карточка 9-345); β – β-ПФК (карточка 9-346)

формы. С ростом температуры морфология пластинчатых частиц практически не меняется. А количество мелких частиц уменьшается.

По данным РФА, порошок после термообработки при 500 и 600 °C содержит γ-ПФК и неидентифицированную рентгено-аморфную фазу. После термообработки при 700 °C в составе порошка кроме γ-ПФК обнаружены β-ПФК и β-ТКФ кальция. После термообработки при 1100 °C фазовый состав представлен биосовместимыми и биорезорбируемыми фазами β-ПФК и β-ТКФ (рис. 7).

Формирование фазового состава порошка при термообработке может быть отражено следующими реакциями:



ПФК образуется из брусита в результате протекания реакций (3) и (4). Кристаллическая структура ОКФ представляет собой совокупность чередующихся слоев, аналогичных по структуре ГА или аморфному фосфату кальция $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (АФК) и бруситу $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Поэтому ОКФ

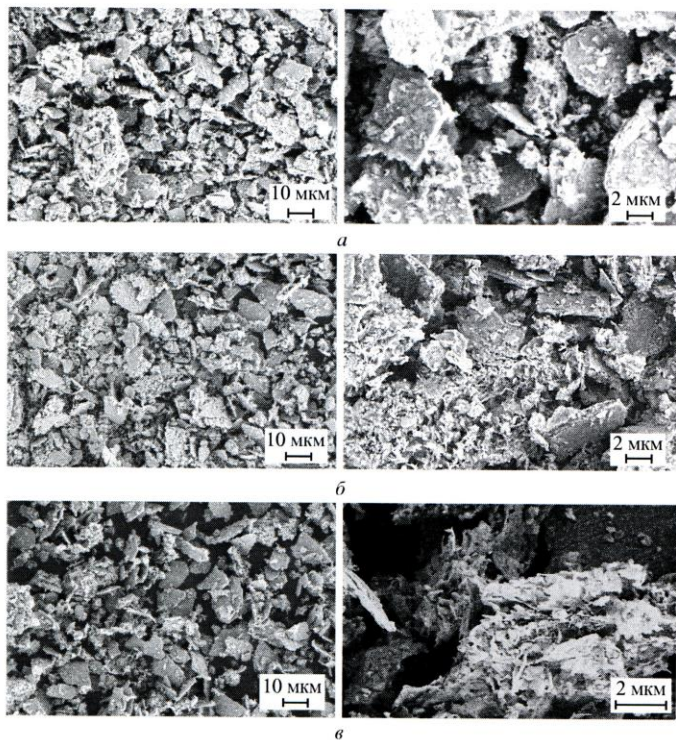


Рис. 6. Микрофотографии порошков после термообработки при температурах 500 °C (а), 600 °C (б), 700 °C (в) порошка, синтезированного из водных растворов формиата кальция и гидрофосфата аммония с концентрацией 0,5M при соотношении Ca/P = 1

Реологические свойства порошков зависят от многих факторов, важнейшими из которых являются форма и размер частиц. На рис. 6 представлены микрофотографии порошков после термообработки при температурах в интервале 500 – 700 °C. Можно видеть, что порошки состоят из частиц пластинчатой формы и более мелких частиц нерегулярной

является прекурсором фаз ТКФ и ПФК, образующихся при нагревании по реакциям (5) и (6).

Выводы

Использование водных растворов формиата кальция и гидрофосфата кальция с концентрацией 0,5М позволяет получить порошок, фазовый состав которого представлен брушитом и ОКФ. Заданное мольное соотношение $\text{Ca/P} = 1$ в исходных растворах не сохраняется в синтезированном порошке и затем после термообработки. Фазовый состав порошка после обжига при 1100 °С был представлен биосовместимыми и биорезорбируемыми фазами β -ПФК ($\text{Ca/P} = 1$) и β -ТКФ ($\text{Ca/P} = 1,5$).

Продукты деструкции СПР сохраняются в порошке до температуры 800 °С, придавая окраску порошку фосфата кальция. Окрашенный порошок фосфата кальция, полученный с применением термообработки в интервале 500 – 700 °С, может быть использован для подготовки суспензий для стереолитографической печати высокого разрешения порошковых полуфабрикатов керамики сложной формы.

Порошок после термообработки при более высоких температурах, не содержащий продуктов термической деструкции СПР и включающий биосовместимые/биodeградируемые фазы, может быть также рекомендован в качестве наполнителя для создания композитов с полимерной биосовместимой/биodeградируемой матрицей.

Работа выполнена с использованием оборудования, приобретенного за счет средств Программы развития Московского университета. Проведенные исследования поддержаны грантом РНФ 15-19-00103.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Баринов С. М.** Керамические и композиционные материалы на основе фосфатов кальция для медицины // Успехи химии. 2010. Т. 79. № 1. С. 15 – 32.
2. **Сафронова Т. В., Путляев В. И.** Медицинское неорганическое материаловедение в России: кальцийфосфатные материалы // Наносистемы: физика, химия, математика. 2013. Т. 4. № 1. С. 24 – 47.
3. **Беляков А. В., Жариков Е. В., Малыгин А. А.** Химические основы нанотехнологии твердофазных материалов различного функционального назначения: учеб. пособие. СПб.: СПбГТИ(ТУ), 2006. 103 с.
4. **Сафронова Т. В.** Фазовый состав керамики на основе порошков гидроксиапатита кальция, содержащих сопутствующие продукты реакции синтеза // Стекло и керамика. 2009. № 4. С. 21 – 24.
5. **Сафронова Т. В., Шехирев М. А., Путляев В. И., Третьяков Ю. Д.** Керамические материалы на основе гидроксиапатита, синтезированного из растворов различной концентрации // Неорганические материалы. 2007. Т. 43. № 8. С. 1005 – 1014.
6. **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.
7. **Сафронова Т. В., Путляев В. И., Казакова Г. К., Корнейчук С. А.** 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.
8. **Сафронова Т. В., Казакова Г. К., Евдокимов П. В. и др.** Керамика на основе порошка фосфата кальция, синтезированного из сахара кальция и гидрофосфата аммония // Материаловедение. 2016. № 3. С. 46 – 50.
9. **Стенук А. А., Вересов А. Г., Путляев В. И., Третьяков Ю. Д.** Влияние анионов NO_3^- , CH_3COO^- и Cl^- на морфологию кристаллов гидроксиапатита кальция // Доклады Академии наук. 2007. Т. 412. № 1. С. 11 – 14.
10. **Сафронова Т. В., Курбатова С. А., Шаталова Т. Б. и др.** Порошок пирофосфата кальция, синтезированный из пирофосфорной кислоты и ацетата кальция, для получения биокерамики // Материаловедение. 2016. № 8. С. 46 – 50.
11. **Сафронова Т. В., Путляев В. И., Евдокимов П. В. и др.** Черные порошки фосфатов кальция для стереолитографии // Сб. тр. XIII Российско-Китайского симпозиума «Новые материалы и технологии». Т. 2. М.: Интерконтакт Наука, 2015. С. 604 – 606.
12. **Сафронова Т. В., Кузнецов А. В., Корнейчук С. и др.** 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.
13. **Каназава Т.** Неорганические фосфатные материалы: пер. с яп. Киев: Наук. думка, 1998. 298 с.
14. **Пат. 2456253 РФ.** Способ подготовки шихты для получения керамического биodeградируемого материала / В. И. Путляев, Т. В. Сафронова, Е. В. Кукуева, Ю. Д. Третьяков; опубл. 20.07.2012.
15. **Кузнецов В. И., Глобус Р. Л., Карская Т. Н. и др.** Химические реактивы и препараты: справочник. М.: Госхимиздат, 1953. 672 с.
16. **Pat. 6667049 US.** Relic process for producing bioresorbable ceramic tissue scaffolds / V. F. Janas, K. Sh. TenHuisen. 23.12.2003.
17. **Pat. 4752457 US.** Method for production of porous spheres of calcium phosphate compound / T. Motohiro, K. Sukezo. 21.06.1988.
18. **Yasukawa A., Takase H., Kandori K., Ishikawa T.** Preparation of calcium hydroxyapatite using amides // Polyhedron. 1994. V. 13. N 22. P. 3071 – 3078.
19. **Wilson R. M., Elliott J. C., Dowker S. E. P.** Formate incorporation in the structure of Ca-deficient apatite: Rietveld structure refinement // Journal of Solid State Chemistry. 2003. V. 174. P. 132 – 140.
20. **Путляев В. И., Кукуева Е. В., Сафронова Т. В. и др.** Особенности термолитиза октакальциевого фосфата // Новые огнеупоры. 2013. 10. С. 52 – 56.