

По данным растровой электронной микроскопии образец состава ATZ, содержащие добавки, после обжига характеризовались более плотной микроструктурой, чем образцы без марганца, также равномерной поровой микроструктурой и отсутствием трещин. Микротвердость изделий состава 10ATZ-Mn составила  $11,7 \pm 0,6$  ГПа, трещиностойкость  $6,9 \pm 0,3$  МПа·м<sup>1/2</sup>.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Li Y., Wang M., Wu H., He F., Chen Y., Wu S. Cure behavior of colorful ZrO<sub>2</sub> suspensions during Digital light processing (DLP) based stereolithography process //Journal of the European Ceramic Society. – 2019. – Т. 39. – №. 15. – С. 4921-4927.
2. Goldberg M., Obolkina T., Smirnov S., Protsenko P., Titov D., Antonova O., Konovalov A.; Kudryavtsev E.; Sviridova I.; Kirsanova V.; Sergeeva N.; Komlev V.; Barinov S. The Influence of Co Additive on the Sintering, Mechanical Properties, Cytocompatibility, and Digital Light Processing Based Stereolithography of 3Y-TZP-5Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Ceramics //Materials. – 2020. – Т. 13. – №. 12. – С. 2789.

УДК 666.016.2:616-77

М.Р. Каймонов<sup>1</sup>, Т.В. Сафронова<sup>1</sup>, И.Н. Тихомирова<sup>2</sup>,  
Т.Б. Шаталова<sup>1</sup>, И.И. Преображенский<sup>1</sup>  
<sup>1</sup> МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия  
<sup>2</sup> РХТУ имени Д.И. Менделеева, Москва, Россия

## КЕРАМИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ВОДНОГО РАСТВОРА СИЛИКАТА НАТРИЯ И ПОРОШКА ТРИКАЛЬЦИЙФОСФАТА

**Аннотация.** В работе продемонстрирован новый подход к получению керамических материалов в системе Na<sub>2</sub>O-CaO-SiO<sub>2</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, включающий подготовку высококонцентрированной суспензии на основе водного раствора силиката натрия и кальцийфосфатного наполнителя (порошка трикальцийфосфата). Керамика, полученная в настоящей работе, состояла из биосовместимых фаз и обладала достаточной прочностью для использования в качестве лекарственного средства в регенеративной медицине. При увеличении температуры обжига до 1100°C размер зерен в керамике возрастал до 2,5 – 6,5 мкм, а прочность на сжатие составила до 43,5 МПа.

**Введение.** Керамика на основе синтетического трикальцийфосфата (ТКФ) является биоактивной и биорезорбируемой. Однако для более успешной реализации регенеративного метода лечения костных дефектов, фазовый состав кальцийфосфатных материалов следует дополнить фазами, обладающими большим остеоиндуктивным потенциалом. Фазы, включающие кремний, характеризуются способностью стимулировать образование костных клеток. Композиты, состав которых включает биостекло (Bioglass 45S5) и фосфат кальция (ТКФ) [1, 2], обладают уникальным биоактивным свойствам. Получение таких композитов известными до настоящего времени способами экономически затратны и многостадийны, так как они предполагают варку стекла, его измельчение до размеров 60 – 150 мкм, смешивание с кальцийфосфатным порошком, формование и обжиг образцов или изделий. Таким образом, существует необходимость в разработке новых, более удобных, подходов к получению биосовместимых керамических материалов для компенсации дефектов костной ткани. Например, керамика в системе  $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$  может быть получена из порошка, содержащего прекурсоры фаз, существующих в данной системе, синтезированного из смешанно-анионного раствора [3]. Использование водного раствора силиката натрия в качестве связующего компонента, а порошка трикальцийфосфата в качестве наполнителя на стадии формования при создании биосовместимых керамических материалов позволит осуществить индивидуальный подход к лечению дефектов костной ткани благодаря возможности применения аддитивных технологий.

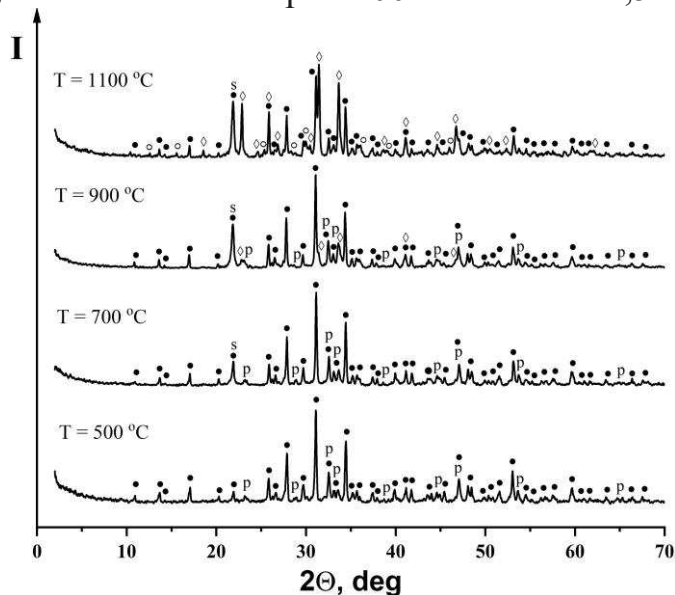
**Материалы и методы.** В работе были подготовлены высококонцентрированные суспензии (ВКС) на основе водного раствора силиката натрия и порошка трикальцийфосфата при мольном соотношении  $(\text{Na}_2\text{O} \cdot 2,87\text{SiO}_2)_{\text{aq}}/\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 = 1:3$ . Из подготовленных ВКС были получены предкерамические полуфабрикаты в форме балочек размером  $30 \times 10 \times 10$  мм с использованием пластического формования. Образцы керамических материалов были получены обжигом предкерамических образцов в диапазоне температур 500 – 1100°C (скорость нагрева 5°C/мин, выдержка 2 часа, охлаждение с печью).

Рентгенофазовый анализ (РФА) образцов после термообработки проводили на дифрактометре Rigaku D/Max-2500 с вращающимся анодом (Япония). Микроструктуру керамики после термообработки исследовали на растровом электронном микроскопе LEO SUPRA 50VP (Carl Zeiss, Германия; автоэмиссионный источник). Прочность керамических образцов определяли на универсальной испытательной машине ПГМ-100МГ4 (ООО «СКБ Стройприбор», г. Челябинск, РФ).

**Результаты и обсуждения.** По данным РФА (Рис. 1), фазовый состав керамики после термической обработки при 500°C включал  $\beta$ -ТСП ( $\beta$ - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ , PDF 9-169) и  $\beta$ -ренанит ( $\beta$ - $\text{NaCaPO}_4$ , PDF 29-1193). После обжига при 700°C образцы дополнительно включали фазу диоксида кремния ( $\text{SiO}_2$ , PDF 29-85), а после обжига при 900°C – натрий кальциевого фосфата ( $\text{Na}_3\text{Ca}_6(\text{PO}_4)_5$ , PDF 11-236). После термической обработки при 1100°C фазовый состав керамики был представлен  $\beta$ -ТСП ( $\beta$ - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ , PDF 9-169), натрий кальциевым фосфатом ( $\text{Na}_3\text{Ca}_6(\text{PO}_4)_5$ , PDF 11-236), диоксидом кремния ( $\text{SiO}_2$ , PDF 29-85) и  $\beta$ -волластонитом ( $\beta$ - $\text{CaSiO}_3$ , PDF 27-88).

Материалы, содержащие упомянутые фазы, по литературным данным относятся к биосовместимым. Следовательно, можно ожидать, что при испытаниях *in vitro* и *in vivo* будет подтверждена биосовместимость керамики, полученной в системе  $\text{Na}_2\text{O}$ - $\text{CaO}$ - $\text{SiO}_2$ - $\text{P}_2\text{O}_5$  на основе порошка трикальцийфосфата и водного раствора силиката натрия.

Согласно данным РЭМ, после термообработки при 500°C микроструктура образцов включала спеченные агломераты нерегулярной формы размером 0,5 – 4,5 мкм, состоящие из зерен с размером 200 – 400 нм. С ростом температуры размер зерен в керамике постепенно увеличивался, и после обжига при 1100°C составил 2,5 – 6,5 мкм.



**Рисунок 1 - Рентгенограммы образцов керамики, полученных из предкерамических образцов на основе порошка трикальцийфосфата  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  и водного раствора силиката натрия ( $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2,87\text{SiO}_2$ )<sub>aq</sub> после термообработки при 500, 700, 900 и 1100 °C: • –  $\beta$ - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ; p –  $\beta$ - $\text{NaCaPO}_4$ ; ◊ –  $\text{Na}_3\text{Ca}_6(\text{PO}_4)_5$ ; ◦ –  $\beta$ - $\text{CaSiO}_3$ ; s –  $\text{SiO}_2$ .**

Зависимость прочности на сжатие и плотности образцов керамики, полученных обжигом прекерамических образцов на основе водного раствора силиката натрия и трикальцийфосфата, от температуры представлена на рисунке 2.

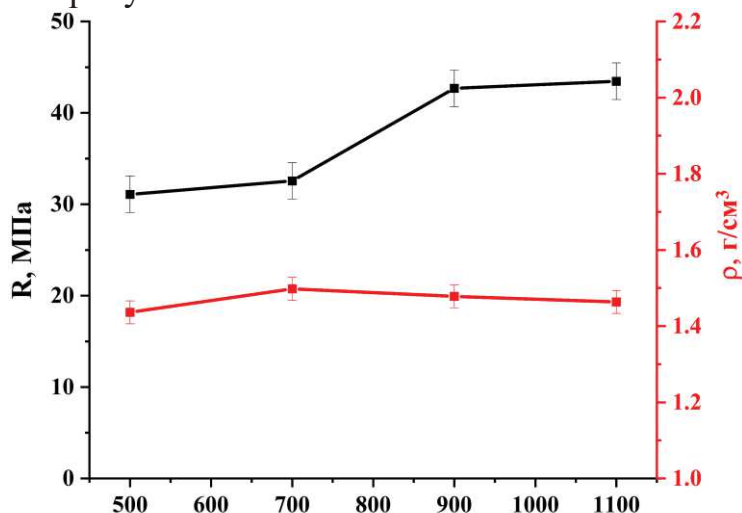


Рисунок 2 - Прочность на сжатие и плотность керамических образцов, после обжига при температурах 500 – 1100 °С

С увеличением температуры прочность образцов керамики на сжатие возрастала от 31.1 МПа после обжига при 500°С до 43.5 МПа после обжига при 1100°С, что, по всей видимости, было связано с эволюцией микроструктуры и фазового состава, формирующегося в результате протекания ряда гетерофазных реакций. При этом плотность керамических образцов находилась в диапазоне 1,44 – 1,46 г/см³.

**Выводы.** Разработан новый метод получения керамики в системе  $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$ , включающий подготовку ВКС на основе водного раствора силиката натрия и порошка трикальцийфосфата; формование прекерамических образцов и обжиг. Фазовый состав керамики после обжига при 1100°С был представлен биосовместимыми фазами. Все образцы обладали достаточно высокой прочностью на сжатие, которая после обжига при 500°С составила 31.1 МПа, а после обжига при 1100°С – 43.5 МПа.

Полученные результаты указывают на перспективность использования водного раствора силиката натрия в качестве связующего при формировании прекерамических образцов, а также в качестве компонента, участвующего в формировании фазового состава биосовместимого керамического материала в системе  $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$ .

**Финансирование.** Исследование выполнено при поддержке РФФ (проект 22-19-00219).

## ЛИТЕРАТУРА

1. Hesaraki S. Composite bone substitute materials based on  $\beta$ -tricalcium phosphate and magnesium-containing sol-gel derived bioactive glass / S. Hesaraki, M. Safari, M.A/ Shokrgozar // J Mater Sci: Mater Med. – 2009. – 20. – P. 2011–2017.
2. Svetskaya N.V. 3D-Matrix Based on Bioactive Glass and Calcium Phosphates with Controllable Resorption Rate for Bone Tissue Replacement / N.V. Svetskaya, Y.S. Lukina, D.S. Larionov, D.V. Andreev, S.P. Sivkov // Glass and Ceramics. – 2017. – 73(9-10). – 342–347.
3. Golubchikov D. Powder Synthesized from Aqueous Solution of Calcium Nitrate and Mixed-Anionic Solution of Orthophosphate and Silicate Anions for Bioceramics Production / D. Golubchikov, T.V. Safronova, E. Nemygina, T.B. Shatalova, I.N. Tikhomirova, I.V. Roslyakov, D. Khayrutdinova, V. Platonov, O. Boytsova, M. Kaimonov, D.A. Firsov, K.A. Lyssenko // Coatings. – 2023. – 13,2. – 374.

УДК 666.3

Н.О. Донская, М.А. Гольдберг, А.С. Фомин,  
О.С. Антонова, А.А. Коновалов, В.С. Комлев  
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Институт металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова  
Российской академии наук, Москва, Россия

### **СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ВОЛЬФРАМАТ-ЗАМЕЩЕННОГО ГИДРОКСИАПАТИТА**

Гидроксиапатит (ГА) – стехиометрический фосфат кальция с химической формулой  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ , наиболее известный как биоматериал, используемый в качестве заменителя костной ткани [1]. ГА характеризуется высокой термомеханической стабильностью, способностью к ионообменному и адсорбционному поведению, а также возможностью экспозиции кислородных и гидроксильных групп решетки.

Растворимые комплексы W (VI) известны как эффективные жидкофазные катализаторы реакций окисления, в том числе эпоксидирования олефинов [2], окисления сульфидов [3] и спиртов [4]. Переход от жидкофазного гомогенного к гетерогенному катализатору способен понизить издержки на восстановление катализатора, а также сделать процесс более чистым и экологичным.