

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М.В. ЛОМОНОСОВА

На правах рукописи

Тошев Отабек Улугбекович

**Керамические материалы в системах $M_2O-CaO-P_2O_5$ ($M=Na, K$),
полученные обжигом цементно-солевого камня, для
биомедицинских применений**

Специальность

1.4.15. Химия твёрдого тела

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва – 2026

Диссертация подготовлена на кафедре неорганической химии химического факультета Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова

Научный руководитель: ***Сафронова Татьяна Викторовна***
кандидат технических наук, доцент

Официальные оппоненты: ***Почиталкина Ирина Александровна***
доктор технических наук, профессор
Российский химико-технологический
университет имени Д.И. Менделеева,
профессор, кафедра технологии неорганических
веществ и электрохимических процессов

Гольдберг Маргарита Александровна
кандидат технических наук
Институт металлургии и материаловедения
имени А.А. Байкова РАН, лаборатория
композиционных керамических материалов и
биоматериалов, старший научный сотрудник

Дейнеко Дина Валерьевна
доктор химических наук
Московский государственный университет
имени М.В. Ломоносова, кафедра химической
технологии и новых материалов химического
факультета, доцент

Защита диссертации состоится «9» июня 2026 года в 17 часов 00 минут на заседании диссертационного совета МГУ.014.8 Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова по адресу: 119991, Москва, Ленинские горы, дом 1, строение 3, ГСП-1, МГУ, химический факультет, аудитория 446.

Е-mail: klimashinaes@my.msu.ru (диссертационный совет МГУ.014.8).

С диссертацией можно ознакомиться в отделе диссертаций научной библиотеки МГУ имени М.В. Ломоносова (Ломоносовский просп., д. 27) и на портале: <https://dissovet.msu.ru/dissertation/3918>

Автореферат разослан «___» мая 2026 г.

Ученый секретарь диссертационного совета МГУ.014.8,
кандидат химических наук

Е.С. Климашина

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Биосовместимые керамические материалы на основе фосфатов кальция играют важную роль в регенеративной медицине при лечении дефектов костной ткани. Несмотря на большой прогресс в разработке керамических материалов на основе фосфатов кальция для создания костных имплантатов, в настоящее время повышение их резорбируемости является одной из значимых задач материаловедения.

Идеальный имплантат должен постепенно растворяться в среде организма, выполняя при этом свои вспомогательные функции, и на его месте должна образовываться новая костная ткань. В связи с этим ключевой характеристикой материала является его способность резорбироваться в среде организма. Традиционно используемый гидроксиапатит (ГАП) $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ($\text{Ca/P} = 1,67$), обладает самой низкой растворимостью среди фосфатов кальция. В случае регенеративного подхода к лечению дефектов костной ткани в состав материалов для костных имплантатов вводят биорезорбируемые фазы, которые по сравнению с ГАП обладают большей растворимостью и склонностью к резорбции, а именно трикальциевый фосфат (ТКФ) $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ($\text{Ca/P} = 1,5$), пирофосфат кальция (ПФК) $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ($\text{Ca/P} = 1$), тромелит $\text{Ca}_4\text{P}_6\text{O}_{19}$ ($\text{Ca/P} = 0,66$), метафосфат кальция $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$ ($\text{Ca/P} = 0,5$), Na-замещенный ТКФ $\text{Ca}_{10}\text{Na}(\text{PO}_4)_7$, K-замещенный ТКФ $\text{Ca}_{10}\text{K}(\text{PO}_4)_7$, натриевый ренанит CaNaPO_4 и калиевый ренанит CaKPO_4 .

Необходимым элементом стратегии улучшения растворимости соединения с ионной природой химической связи является снижение энергии кристаллической решетки. Последовательная реализация этого подхода приводит к двум направлениям увеличения резорбции кальцийфосфатных материалов: (а) переход к фосфатам кальция с соотношением Ca/P ниже, чем у ГАП; (б) модификация химического состава, связанная с заменой катиона Ca^{2+} в структуре фосфата.

Современные керамические материалы для регенеративной медицины должны обладать значительной общей ($\geq 40\text{--}50\%$) и при этом бимодальной пористостью. Первая мода пор (≥ 100 мкм) необходима для обеспечения остеокондуктивности материала. Вторая мода пор ($\approx 1\text{--}10$ мкм) необходима, чтобы костные клетки могли закрепиться на шероховатой поверхности импланта. Существует несколько методов получения макропористых материалов для костных имплантов: 1) метод удаляемых добавок; 2) метод реплики, предполагающий пропитку полимерной (полиуретановой) пены суспензией неорганического порошка и последующий обжиг; 3) метод вспенивания суспензий; 4) спекание порошков стекла, которые содержат порообразующие добавки (карбонаты) в количестве 1–5 мас. %. Удобным способом создания макропористой структуры керамических материалов является использование экструзионной 3D-печати прекерамических изделий/образцов. Для создания шероховатой (микропористой) поверхности керамического материала могут быть использованы химическое травление, незавершенное спекание, создание ультрапористой структуры. Известен также

способ создания микропористой структуры керамики из порошковых смесей, включающих столбчатые или пластинчатые частицы, из-за своей формы и расположения, препятствующих уплотнению при спекании.

Керамические материалы на основе фосфатов кальция могут быть разными способами, в том числе обжигом цементного камня, фазовый состав которого включает брушит ($\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) или монетит (CaHPO_4). Данный подход применялся ранее для получения биосовместимой керамики для биомедицинских применений, фазовый состав которой включал ПФК. Однако недостатком известных методов получения керамики обжигом брушитного/монетитного цементного камня является критически быстрая продолжительность процесса твердения водных высококонцентрированных суспензий (ВКТС), затрудняющая формование предкерамических материалов. Введение замедлителей твердения, к которым относят растворимые соединения, содержащие цитрат-ионы, может увеличить продолжительность такого периода. Преимуществом способа получения керамических материалов обжигом цементного камня при использовании замедлителей твердения является возможность использования пластического формования и экструзионной 3D-печати для получения изделий сложной формы и геометрии из водных ВКТС, включающих прекурсоры целевых фаз. Другим преимуществом данного метода является возможность управления составом водных ВКТС и цементного или цементно-солевого камня для получения керамических материалов с заданным фазовым составом в системах $\text{CaO-P}_2\text{O}_5$, $\text{Na}_2\text{O-CaO-P}_2\text{O}_5$ и $\text{K}_2\text{O-CaO-P}_2\text{O}_5$. Введение термина «цементно-солевой камень» в настоящей работе связано с тем, что по данным РФА в составе сформованного прекерамического образца кроме фаз брушита и монетита присутствовали исходные соли, не вступившие в реакцию химического связывания, а также сопутствующие продукты реакции. Выбор оксидных систем $\text{CaO-P}_2\text{O}_5$, $\text{Na}_2\text{O-CaO-P}_2\text{O}_5$ и $\text{K}_2\text{O-CaO-P}_2\text{O}_5$ для получения керамических материалов, включающих $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, $\beta\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$, $\beta\text{-Ca}(\text{PO}_3)_2$, $\text{Ca}_{10}\text{Na}(\text{PO}_4)_7$, $\text{Ca}_{10}\text{K}(\text{PO}_4)_7$, $\beta\text{-CaNaPO}_4$ и $\alpha\text{-CaKPO}_4$, связан с их широким использованием для создания материалов для костных имплантатов. Керамические материалы, полученные обжигом цементно-солевого камня, состоящие из биосовместимых и обладающих способностью резорбироваться фаз, могут быть использованы в регенеративных методах лечения дефектов костной ткани.

Таким образом, цель данной работы заключается в установлении закономерностей фазообразования биосовместимых керамических материалов в системах $\text{M}_2\text{O-CaO-P}_2\text{O}_5$ ($\text{M}=\text{Na}, \text{K}$) путем обжига цементно-солевого камня, сформованного из водных ВКТС, включающих тетрагидрат цитрата кальция, гидроксипатит и дигидрофосфаты кальция, натрия, калия. Введение в состав исходной порошковой смеси для подготовки ВКТС тетрагидрата цитрата кальция, который при добавлении воды вступает в реакцию химического связывания и обеспечивает появление в суспензии, замедляющих твердение цитрат-ионов, позволяет осуществить пластическое формование образцов и изделий сложной формы. Заданный фазовый состав цементно-солевого камня

обеспечивает получение керамических материалов в системах CaO-P₂O₅, Na₂O-CaO-P₂O₅ и K₂O-CaO-P₂O₅.

Для достижения поставленной цели было необходимо решить следующие **задачи**:

1. Провести экспериментальные исследования, направленные на изучение физико-химических свойств водных ВКТС, содержащих цитрат-ионы C₆H₅O₇³⁻, для определения их влияния на продолжительность формирования брушитного/монетитного цементно-солевого камня и возможность его пластического формования.
2. Исследовать влияние соотношения Ca(H₂PO₄)₂·H₂O и Ca₃(C₆H₅O₇)₂·4H₂O в порошковой смеси на количественный фазовый состав цементно-солевого камня, а также на микроструктуру и фазовый состав керамики, полученной при обжиге при 1000 °С.
3. Определить последовательность процессов, протекающих при нагревании цементно-солевого камня, приводящих к образованию целевых фаз керамических материалов (β-Ca₂P₂O₇, β-Ca₃(PO₄)₂, CaKPO₄, CaNaPO₄, Ca₁₀Na(PO₄)₇, Ca₁₀K(PO₄)₇, Na₂CaP₂O₇, K₂CaP₂O₇).
4. Провести анализ гетерофазного взаимодействия продуктов термического разложения (Ca₂P₂O₇, CaCO₃, CaO) компонентов цементно-солевого камня, полученного на основе порошковой смеси, включающей Ca₃(C₆H₅O₇)₂·4H₂O, Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂ и Ca(H₂PO₄)₂·H₂O и его влияние на рост зерен β-Ca₃(PO₄)₂, с целью оптимизации процесса формирования ультрапористой керамики с субмикронным размером зерен (200-600 нм).
5. Исследовать биосовместимость керамических материалов на основе β-Ca₃(PO₄)₂, β-Ca₂P₂O₇, β-CaNaPO₄ и α-CaKPO₄, с целью оценки их пригодности для применения в регенеративной медицине.

Объектами исследования являлись водные ВКТС, приготовленные из порошковых смесей, включающих компоненты основного [Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂, Ca₃(C₆H₅O₇)₂·4H₂O] и кислого характера [Ca(H₂PO₄)₂·H₂O, NaH₂PO₄ и KH₂PO₄]; образцы цементно-солевого камня; и образцы керамики на основе β-Ca₂P₂O₇, β-Ca₃(PO₄)₂, β-CaNaPO₄, α-CaKPO₄, Ca₁₀Na(PO₄)₇, Ca₁₀K(PO₄)₇, Na₂CaP₂O₇ и K₂CaP₂O₇, полученные обжигом прекерамических образцов цементно-солевого камня (**таблицы 1 и 2**).

Предметом исследования являлись химические реакции и закономерности формирования фазового состава и микроструктуры биосовместимых керамических материалов в системах M₂O-CaO-P₂O₅ (M=Na, K) при высокотемпературной обработке образцов цементно-солевого камня, изготовленных из водных высококонцентрированных твердеющих суспензий, содержащих Ca₃(C₆H₅O₇)₂·4H₂O, Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂ и дигидрофосфаты (Ca(H₂PO₄)₂·H₂O, NaH₂PO₄ и KH₂PO₄).

Научная новизна данной работы заключается в следующих положениях:

1. Впервые осуществлен синтез гидрофосфатов кальция (CaHPO₄·2H₂O и/или CaHPO₄) в пастах на водной основе (ВКТС), выявлены особенности

формирования микроструктуры цементно-солевого камня из порошковых смесей, включающих тетрагидрат цитрата кальция и дигидрофосфаты кальция/натрия/калия.

2. Впервые установлено, что присутствие в ВКТС цитрат-ионов, образующихся вследствие протекания реакции химического связывания, увеличивает продолжительность процесса твердения, что позволяет осуществлять пластическое формование цементно-солевого камня, а также изделий сложной формы.
3. Установлено, что формированию ультрапористой керамики с субмикронным размером зерен (200-600 нм), способствует гетерофазное взаимодействие продуктов термического разложения компонентов цементно-солевого камня ($\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$, CaCO_3 , CaO), сдерживающих рост зерен $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$.

Практическая значимость данной работы заключается в следующих пунктах:

1. Предложен новый метод получения однофазных и композитных керамических материалов в системах $\text{CaO-P}_2\text{O}_5$, $\text{Na}_2\text{O-CaO-P}_2\text{O}_5$ и $\text{K}_2\text{O-CaO-P}_2\text{O}_5$ обжигом цементно-солевого камня, а также определена последовательность превращений, приводящих к формированию заданного фазового состава керамических материалов.
2. Получена ультрапористая, субмикронная, биосовместимая и биорезорбируемая керамика на основе $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ с достаточной для медицинских манипуляций прочностью на сжатие (1,6 - 1,8 МПа).
3. Подтверждена биосовместимость керамических материалов в системе $\text{CaO-P}_2\text{O}_5$ методами *in vitro* и *in vivo*, что позволяет рекомендовать их для лечения дефектов костной ткани методами регенеративной медицины.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Возможность получения цементно-солевого камня в результате протекания реакции химического связывания при незавершенном фазообразовании из водных ВКТС (паст) на основе порошковых смесей, включающих компоненты основного и кислого характера.
2. Последовательность превращений, приводящих к формированию заданного фазового состава керамических материалов в системах $\text{CaO-P}_2\text{O}_5$, $\text{Na}_2\text{O-CaO-P}_2\text{O}_5$ и $\text{K}_2\text{O-CaO-P}_2\text{O}_5$ при обжиге цементно-солевого камня.
3. Условия получения ультрапористой, субмикронной и биорезорбируемой керамики на основе $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ обжигом цементно-солевого камня.
4. Закономерности изменения фазового состава, микроструктуры, механических характеристик (прочность на сжатие и изгиб) керамических материалов в системах $\text{CaO-P}_2\text{O}_5$, $\text{Na}_2\text{O-CaO-P}_2\text{O}_5$ и $\text{K}_2\text{O-CaO-P}_2\text{O}_5$ с фазовым составом, включающим $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, $\beta\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$, $\beta\text{-CaNaPO}_4$, $\alpha\text{-CaKPO}_4$, $\text{Ca}_{10}\text{Na}(\text{PO}_4)_7$ и $\text{Ca}_{10}\text{K}(\text{PO}_4)_7$ в зависимости от условий получения.

Достоверность полученных результатов обеспечивается использованием комплекса взаимодополняющих методов физико-химического анализа и

воспроизводимостью экспериментальных данных, а также их согласованностью с литературными данными.

Апробация работы. Материалы диссертационной работы были представлены на 14 различных российских и международных конференциях:

- ✓ Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых "Ломоносов" (Москва, 2018, 2019, 2021, 2022, 2025 годы);
- ✓ Всероссийская конференция молодых ученых "Актуальные проблемы неорганической химии" (Звенигород, 2019; online, 2020; Красновидово, 2021 и 2022 годы);
- ✓ XIX Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов "Физико-химия и технология неорганических материалов" (Москва, 2022 г.);
- ✓ The XII International Conference on Chemistry for Young Scientists, "Mendeleev 2021" (Saint-Petersburg, Russia, 2021);
- ✓ XI Всероссийская конференция молодых учёных по общей и неорганической химии (Москва, 2021 г.);
- ✓ ySAM 2020 (young Ceramists Additive Manufacturing Forum) (Online conference, Berlin, Germany, 2020);
- ✓ Всероссийское совещание "Биоматериалы в медицине" (Москва, 2017 г.).

Публикации.

По теме работы опубликовано 6 статей в рецензируемых научных изданиях, рекомендованных для защиты в диссертационном совете МГУ по специальности 1.4.15 «Химия твердого тела».

Результаты работы были использованы при выполнении проектов, поддержанных Российским Фондом Фундаментальных Исследований (гранты № 20-03-00550 А, № 18-53-00034 и № 18-29-11079).

Личный вклад автора. В основу работы положены результаты научных исследований, проведённых непосредственно автором в период с 2017 по 2025 гг. в лаборатории неорганического материаловедения химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова. Вклад автора в представленную работу заключается в: 1) критической оценке литературных данных; 2) получении и подготовке образцов для исследований; 3) самостоятельном проведении анализов с помощью растровой электронной микроскопии, ионометрии, измерения пластической прочности, кажущейся и истинной плотности образцов цементно-солевого камня и керамики, определении прочностных характеристик керамических материалов. Часть инструментальных исследований выполнена при участии инж. Филипповой Т.В. (рентгеновская порошковая дифракция); к.х.н. доц. Шаталовой Т.Б. (термический анализ); к.ф.-м.н., с.н.с. Селезнёвой И.И. (испытания *in vitro*); к.т.н., доц. Лукиной Ю.С. (испытания *in vivo*).

Объем и структура диссертации. Работа состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов, списка литературы и приложений. Работа изложена на 158 печатной

странице машинописного текста и содержит 79 рисунков, 17 таблиц и 6 приложений. Список литературы содержит 259 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Работа состоит из списка сокращений и терминов, введения, литературного обзора, экспериментальной части, результатов и их обсуждения, выводов, списка литературы, приложений и благодарностей.

Во введении обоснована актуальность темы диссертации, сформулированы цель, задачи и объекты исследования, научная новизна и практическая значимость результатов работы, перечислены положения, выносимые на защиту, список конференций, на которых была проведена апробация работы. Кроме того, описаны личный вклад автора, достоверность полученных результатов, объем и структура работы.

Обзор литературы включает в себя **десять разделов**. В *первом разделе* рассмотрен биологический и химический состав костной ткани, приведена кристаллическая структура $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ как основного неорганического компонента костной ткани, а также описаны методы его получения. Во *втором разделе* подробно описаны эволюции взглядов на создание материалов для костных имплантатов. В *третьем разделе* приведена классификация биоматериалов по использованию, структуре, происхождению и источнику получения, а также описаны основные требования, предъявляемые к керамике для биомедицинских применений. *Четвёртый раздел* посвящён многообразию фосфатов кальция, в этом разделе также приведён список основных фосфатов кальция, которые представляют интерес для биомедицинских применений. В *пятом разделе* подробно описана фазовая диаграмма $\text{CaO-P}_2\text{O}_5$: представлена кристаллическая структура $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ и $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$, описаны методы их синтеза и получение керамики на их основе. *Шестой раздел* посвящён керамическим материалам в системах $\text{Na}_2\text{O-CaO-P}_2\text{O}_5$ и $\text{K}_2\text{O-CaO-P}_2\text{O}_5$; рассмотрены основные фазы, существующие в данных системах; описаны кристаллохимия натриевого CaNaPO_4 и калиевого CaKPO_4 ренанитов, Na- и K-замещённых ТКФ ($\text{Ca}_{10}\text{Na}(\text{PO}_4)_7$, $\text{Ca}_{10}\text{K}(\text{PO}_4)_7$), приведены методы их синтеза и получение керамических материалов, которые включают CaNaPO_4 , CaKPO_4 , $\text{Ca}_{10}\text{Na}(\text{PO}_4)_7$ и $\text{Ca}_{10}\text{K}(\text{PO}_4)_7$. В *седьмом разделе* описано получение керамических изделий сложной формы: представлены методы пластического и экструзионного послойного формования, описаны их преимущества и недостатки. В *восьмом разделе* приведены примеры использования цементного камня в качестве исходного для получения биокерамики. Описаны преимущества и недостатки данного подхода, предполагающего использование цементного камня в качестве исходного для получения керамики. В *девятом разделе* рассматриваются цементы на основе фосфатов кальция, описаны основные методы их получения, а также показаны их преимущества и недостатки. В *заключительном десятом разделе* сформулированы выводы из проведенного обзора литературы.

Экспериментальная часть состоит из *трёх разделов*. В *первом разделе* представлена характеристика исходных компонентов и промежуточных

продуктов. Во *втором разделе* описано получение цементно-солевого камня и получение керамических материалов на основе $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$, $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$, CaNaPO_4 , CaKPO_4 , а также керамических композитов в квазибинарных системах $\text{CaNaPO}_4 - \text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ и $\text{CaKPO}_4 - \text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$. Кроме того в данном разделе описаны основные методы формования прекерамических образцов: пластическое формование и экструзионная 3D-печать из ВКТС. В *третьем разделе* описаны основные методы исследования образцов.

Формование прекерамических образцов осуществляли из ВКТС, приготовленных из порошковых смесей. Каждый компонент исходной порошковой смеси предварительно обрабатывали в планетарной мельнице в среде ацетона в течение 15 мин. Затем готовили исходные смеси, состоящие из порошков $\text{Ca}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, NaH_2PO_4 и KH_2PO_4 , в мольных соотношениях, соответствующих уравнениям (1) - (6), использованных для расчета состава исходных порошковых смесей и отражающих возможность получения керамических материалов заданного фазового состава (таблицы 1 и 2).

Таблица 1. Заданный фазовый состав керамических материалов в системе $\text{CaO-P}_2\text{O}_5$ и соответствующий состав образцов после формования.

Маркировка образцов керамики	Ожидаемый фазовый состав керамики, (г)		Мольное соотношение компонентов $\text{Ca}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} / \text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ в составе порошковой смеси (маркировка образцов цементно-солевого камня)
	$\beta\text{-Ca}(\text{PO}_3)_2$	$\beta\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$	
0/100	0	100	1/3,0
5/95	5	95	1/3,3
10/90	10	90	1/3,6
2080	20	80	1/4,1

Таблица 2. Реакции для расчёта состава порошковых смесей для получения керамических материалов.

Реакции для расчёта состава порошковой смеси	Маркировка образцов	Целевой фазовый состав керамики
$\text{Ca}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + 3\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + 9\text{O}_2 \rightarrow 3\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7 + 12\text{CO}_2\uparrow + 18\text{H}_2\text{O}$ (1)	Ca	$\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ и $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$
$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2 + \text{Ca}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + 2\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + 9\text{O}_2 \rightarrow 5\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + 12\text{CO}_2\uparrow + 16\text{H}_2\text{O}$ (2)	CaCa	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$
$\text{Ca}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + 3\text{NaH}_2\text{PO}_4 + 9\text{O}_2 \rightarrow 3\text{CaNaPO}_4 + 12\text{CO}_2\uparrow + 12\text{H}_2\text{O}$ (3)	Na	CaNaPO_4
$2\text{Ca}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + 3\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + 3\text{NaH}_2\text{PO}_4 + 18\text{O}_2 \rightarrow 3\text{CaNaPO}_4 + 3\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7 + 24\text{CO}_2\uparrow + 30\text{H}_2\text{O}$ (4)	CaNa	$\text{CaNaPO}_4 / \text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$
$\text{Ca}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + 3\text{KH}_2\text{PO}_4 + 9\text{O}_2 \rightarrow 3\text{CaKPO}_4 + 12\text{CO}_2\uparrow + 12\text{H}_2\text{O}$ (5)	K	CaKPO_4
$2\text{Ca}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + 3\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + 3\text{KH}_2\text{PO}_4 + 18\text{O}_2 \rightarrow 3\text{CaKPO}_4 + 3\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7 + 24\text{CO}_2\uparrow + 30\text{H}_2\text{O}$ (6)	CaK	$\text{CaKPO}_4 / \text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$

Механическую гомогенизацию порошковых смесей осуществляли, многократно просеивая их через сито с размером ячеек 200 мкм. К полученным порошковым смесям добавляли жидкость затворения (дистиллированную воду) при соотношении вода/твердое вещество (В/Т) = 0,5 по массе. Полученные пасты перемешивали в фарфоровой чашке в течение 30 с. Латексную форму размером 10 × 10 × 30 мм заполняли приготовленной массой и оставляли затвердевать на воздухе при комнатной температуре в течение недели.

Для тестовой послойной печати образца в форме колодца использовали 3D-принтер Prusa_i3. Скорость движения печатающего узла составляла 20-40 мм/с. Скорость подачи смеси составляла 30-80 мм³/с. Объёмные образцы в форме уложенных порошковых кордов получали с помощью пластмассовых шприцов с диаметром фильеры 2 мм, прилагая равномерные усилия к поршню. Для осуществления экструзионной 3D-печати исходные соли смешивали при мольном соотношении $\text{Ca}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} / \text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} = 1/3$, $\text{Ca}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} / \text{NaH}_2\text{PO}_4 = 1/3$, а также $\text{Ca}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} / \text{KH}_2\text{PO}_4 = 1/3$; в качестве жидкости затворения использовали 3%-ный раствор натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы (Na-КМЦ), с соотношением «раствор Na-КМЦ / порошковая смесь солей» = 4/5 по массе.

Образцы керамики, включающие фазы $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, $\beta\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$, $\beta\text{-CaNaPO}_4$, $\alpha\text{-CaKPO}_4$, $\text{Ca}_{10}\text{Na}(\text{PO}_4)_7$ и $\text{Ca}_{10}\text{K}(\text{PO}_4)_7$, а также образцы керамических композитов в квазибинарных системах $\text{CaNaPO}_4 - \text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ и $\text{CaKPO}_4 - \text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ получали обжигом цементно-солевого камня. Образцы цементно-солевого камня после формования, твердения и сушки обжигали в интервале температур 500 - 1100 °С, с выдержкой при заданной температуре продолжительностью 2 часа. Скорость нагрева составляла 5 °С/мин, охлаждение с печью.

Для характеристики полученных материалов в работе был использован комплекс взаимодополняющих физико-химических методов исследования: 1) рентгенофазовый анализ (РФА), 2) растровая электронная микроскопия (РЭМ), 3) термогравиметрический (ТГ) и масс-спектрометрический анализы, 4) определение пластической прочности ВКТС, 5) определение прочностных характеристик (прочность на сжатие и изгиб) керамических образцов, 6) определение геометрической и истинной плотностей образцов керамики, 6) ионометрия растворов, 7) биологические испытания (in vitro, in vivo) образцов керамики на основе $\beta\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$.

Результаты и их обсуждение включают 7 разделов, посвященных получению и исследованию свойств биосовместимых однофазных и композиционных керамических материалов в системах $\text{CaO-P}_2\text{O}_5$, $\text{Na}_2\text{O-CaO-P}_2\text{O}_5$ и $\text{K}_2\text{O-CaO-P}_2\text{O}_5$.

Формирование фазового состава и микроструктуры образцов цементно-солевого камня для получения керамики в системах CaO-P₂O₅, Na₂O-CaO-P₂O₅ и K₂O-CaO-P₂O₅

Фазовый состав образцов цементно-солевого камня для получения керамики в системе CaO-P₂O₅

По данным РФА фазовый состав цементно-солевого камня с различным соотношением дигидрофосфата кальция и цитрата кальция тетрагидрата (рис. 1) представлен брушитом (CaHPO₄·2H₂O), монетитом (CaHPO₄) и не вступившими в реакцию Ca₃(C₆H₅O₇)₂·4H₂O и Ca(H₂PO₄)₂·H₂O.

Уравнения (7) и (8) отражают реакции химического связывания, протекающие при формировании фазового состава цементно-солевого камня на основе порошковой смеси, включающей Ca₃(C₆H₅O₇)₂·4H₂O и Ca(H₂PO₄)₂·H₂O (рис. 1) и порошковой смеси, включающей Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂, Ca₃(C₆H₅O₇)₂·4H₂O и Ca(H₂PO₄)₂·H₂O (рис. 2).

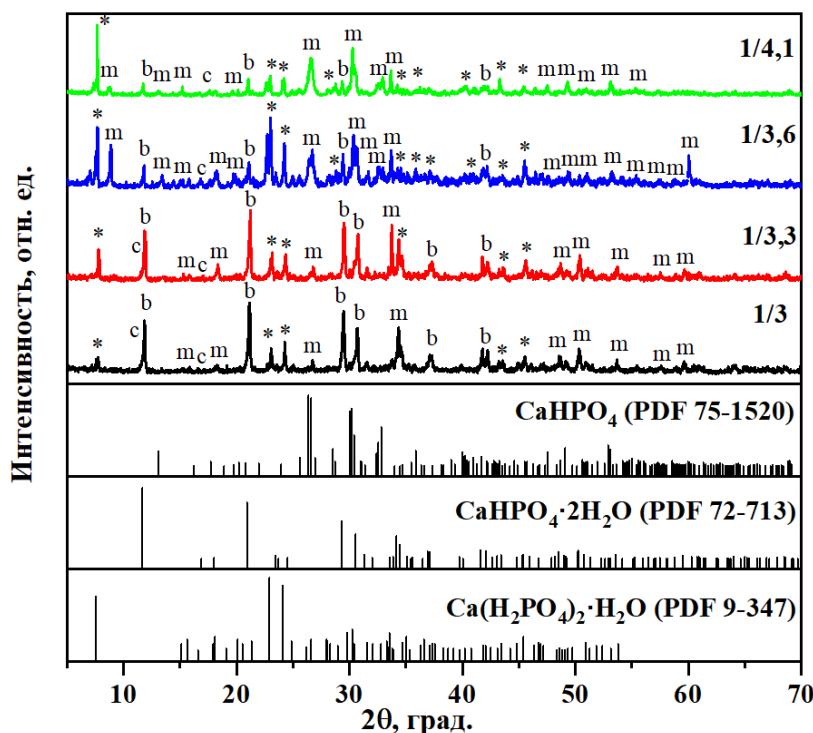
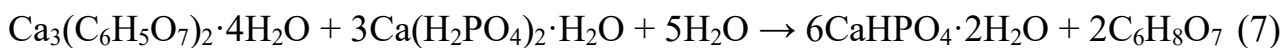
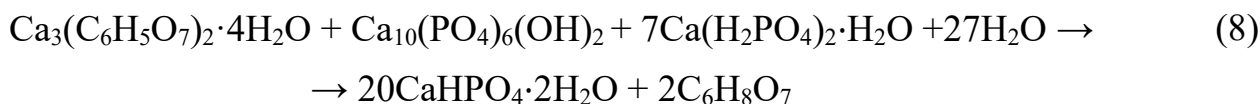


Рисунок 1. Дифрактограммы образцов цементно-солевого камня, полученных из порошковых смесей: Ca₃(C₆H₅O₇)₂·4H₂O и Ca(H₂PO₄)₂·H₂O с мольным соотношением Ca₃(C₆H₅O₇)₂·4H₂O/ Ca(H₂PO₄)₂·H₂O 1/3,0; 1/3,3; 1/3,6; 1/4,1 (указаны на рисунке). Обозначения фаз: ‘*’ - Ca(H₂PO₄)₂·H₂O (PDF 9-347); ‘b’ - CaHPO₄·2H₂O (PDF 72-713); ‘m’ - CaHPO₄ (PDF 75-1520), ‘c’ - Ca₃(C₆H₅O₇)₂·4H₂O (PDF 28-2003)

Преобладающей фазой в образцах цементно-солевого камня на основе Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂, Ca₃(C₆H₅O₇)₂·4H₂O и Ca(H₂PO₄)₂·H₂O после формования и сушки являлся брушит CaHPO₄·2H₂O (рис. 2):



Присутствие непрореагировавших компонентов связано с тем, что реакции (7) и (8) прошли не до конца. Неполнота протекания реакций связана с несколькими причинами: 1) невысокой растворимостью исходных солей [$\text{Ca}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0,85 г/л) и $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (2г/л)]; 2) способностью цитрат-иона образовывать хелатные комплексы с ионами Ca^{2+} ; 3) уменьшением количества жидкости затворения (H_2O) в процессе сушки цементно-солевого камня; 4) образованием на поверхности частиц исходных компонентов прекерамического образца слоя кристаллов новых фаз (брушита и монетита), препятствующих проникновению воды и дальнейшему протеканию реакции.

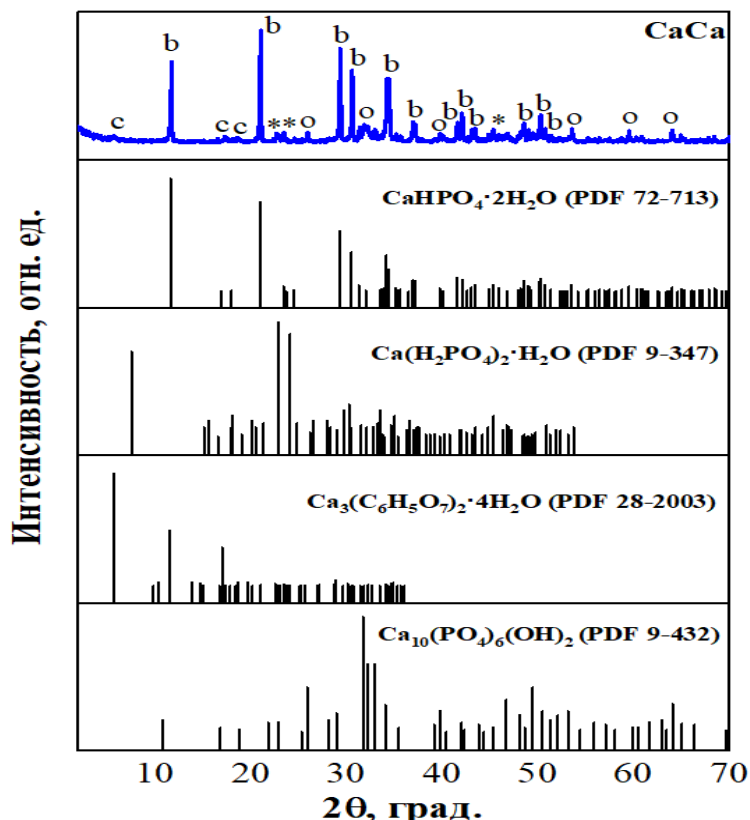


Рисунок 2. Дифрактограммы образца цементно-солевого камня (**CaCa**), полученного из порошковой смеси, включающей $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, $\text{Ca}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Обозначения фаз: 'o' - $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ (PDF 9-432), 'c' - $\text{Ca}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (PDF 28-2003), '*' - $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (PDF 9-347), 'b' - $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (PDF 9-77)

Фазовый состав образцов цементно-солевого камня для получения керамики в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5$

По данным РФА фазовый состав цементно-солевого камня на основе $\text{Ca}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (рис. 3, **Ca**) представлен $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и непрореагировавшими фазами $\text{Ca}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (уравнение (7)). Основными фазами в цементно-солевом камне на основе $\text{Ca}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и NaH_2PO_4 (рис. 3, **Na**) были CaHPO_4 , непрореагировавший NaH_2PO_4 и $\text{Ca}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (уравнение (9)). Фазовый состав полученных образцов цементно-солевого камня на основе $\text{Ca}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и

NaH₂PO₄ (рис. 3, CaNa) включал CaHPO₄·2H₂O, CaHPO₄, непрореагировавший Ca₃(C₆H₅O₇)₂·4H₂O, Ca(H₂PO₄)₂·H₂O и NaH₂PO₄ (уравнение (10)).

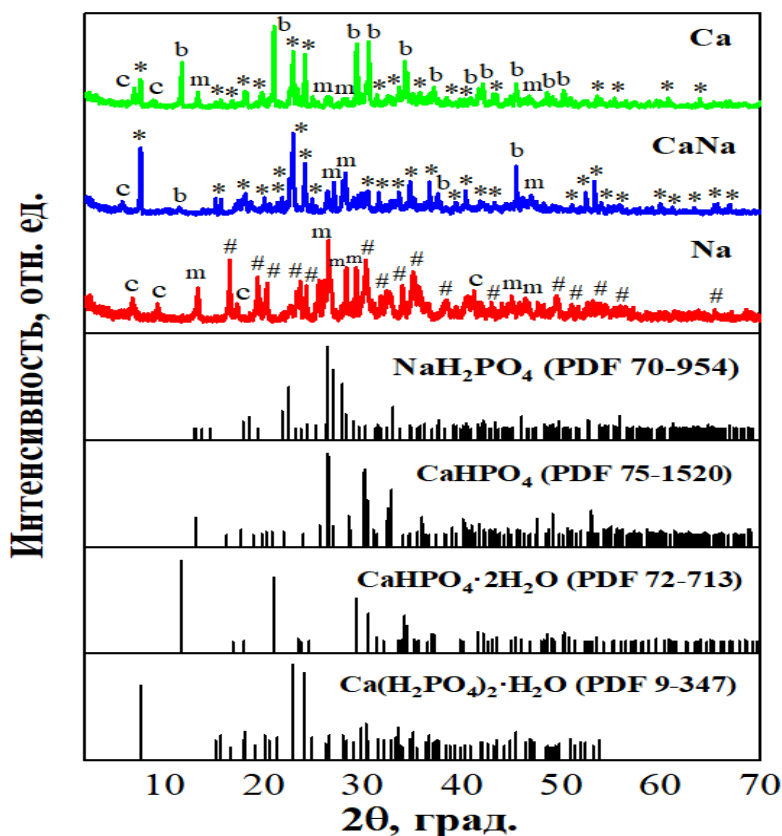
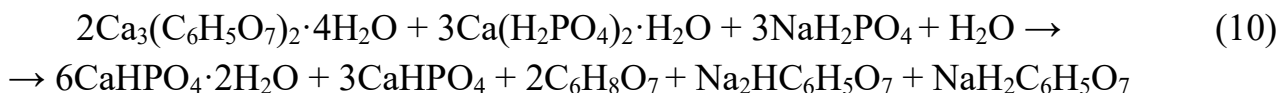
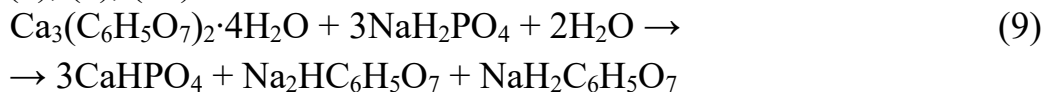


Рисунок 3. Дифрактограммы образцов цементно-солевого камня на основе Ca₃(C₆H₅O₇)₂·4H₂O, Ca(H₂PO₄)₂·H₂O и NaH₂PO₄. Обозначения фаз: '#' - NaH₂PO₄ (PDF 70-954); '*' - Ca(H₂PO₄)₂·H₂O (PDF 9-347); 'm' - CaHPO₄ (PDF 75-1520); 'b' - CaHPO₄·2H₂O (PDF 72-713); 'c' - Ca₃(C₆H₅O₇)₂·4H₂O (PDF 28-2003)

Реакции, отражающие формирование фазового состава образцов **Ca**, **CaNa**, **Na** (таблица 2) цементно-солевого камня, включающего CaHPO₄·2H₂O и CaHPO₄, в результате кислотно-основного взаимодействия, представлены уравнениями (7), (9), (10) соответственно:



Дигидрофосфат натрия NaH₂PO₄ (85,2 г/л) имеет более высокую растворимость, чем Ca(H₂PO₄)₂·H₂O (18 г/л), поэтому концентрация ионов водорода H⁺ возрастает в ряду; Ca (pH=2), Na (pH=3), CaNa (pH=4,6). Такой уровень pH способствует образованию CaHPO₄.

На дифрактограммах образцов **Na** и **CaNa** также присутствуют пики, которые, вероятно, соответствуют кислым солям цитрата натрия, таким как Na₂HC₆H₅O₇ и NaH₂C₆H₅O₇. Можно предположить, что в прекерамическом образце присутствуют фазы кислого цитрата натрия (Na₂HC₆H₅O₇ и NaH₂C₆H₅O₇), поскольку они являются побочными продуктами реакции

образования брушита, пики которого присутствуют на дифрактограмме образца **Na**, представленной на **рис. 3**.

Фазовый состав образцов цементно-солевого камня для получения керамики в системе $K_2O-CaO-P_2O_5$

Основными фазами в цементно-солевом камне (**К**) на основе $Ca_3(C_6H_5O_7)_2 \cdot 4H_2O$ и KH_2PO_4 (**рис. 4**) были $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$ и непрореагировавшие KH_2PO_4 и $Ca_3(C_6H_5O_7)_2 \cdot 4H_2O$ (уравнение (11)). Фазовый состав полученных образцов цементно-солевого камня на основе $Ca_3(C_6H_5O_7)_2 \cdot 4H_2O$, $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$ и KH_2PO_4 (**рис. 4, CaK**) включал $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$, $CaHPO_4$, непрореагировавшие $Ca_3(C_6H_5O_7)_2 \cdot 4H_2O$, $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$ и KH_2PO_4 .

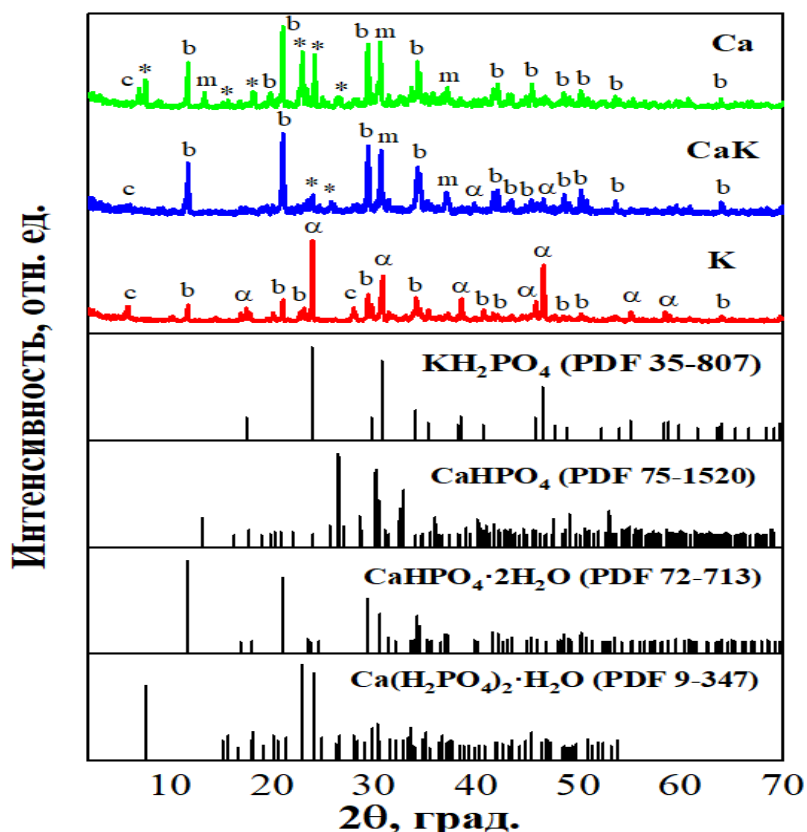
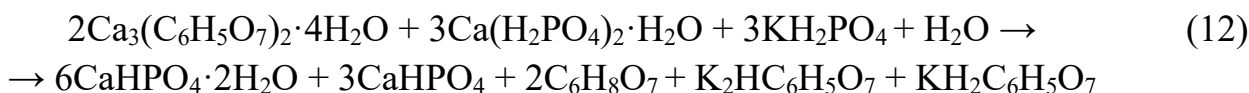
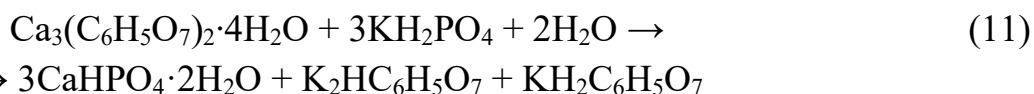


Рисунок 4. Дифрактограммы образцов цементно-солевого камня на основе $Ca_3(C_6H_5O_7)_2 \cdot 4H_2O$, $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$ и KH_2PO_4 . Обозначения фаз: 'α' - KH_2PO_4 (PDF 35-807); 'm' - $CaHPO_4$ (PDF 75-1520); 'b' - $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$ (PDF 9-77); '' - $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$ (PDF 9-347); 'c' - $Ca_3(C_6H_5O_7)_2 \cdot 4H_2O$ (PDF 28-2003)*

Реакции, отражающие получение цементно-солевого камня представлены уравнениями (7), (11), (12), маркировка образцов **Ca**, **CaK**, **K** соответственно (таблица 2):



Микроструктура образцов цементно-солевого камня для получения керамики в системах $\text{CaO-P}_2\text{O}_5$, $\text{Na}_2\text{O-CaO-P}_2\text{O}_5$ и $\text{K}_2\text{O-CaO-P}_2\text{O}_5$

На **рис. 5** представлены микрофотографии полученных образцов цементно-солевого камня, полученных из порошковой смеси $\text{Ca}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

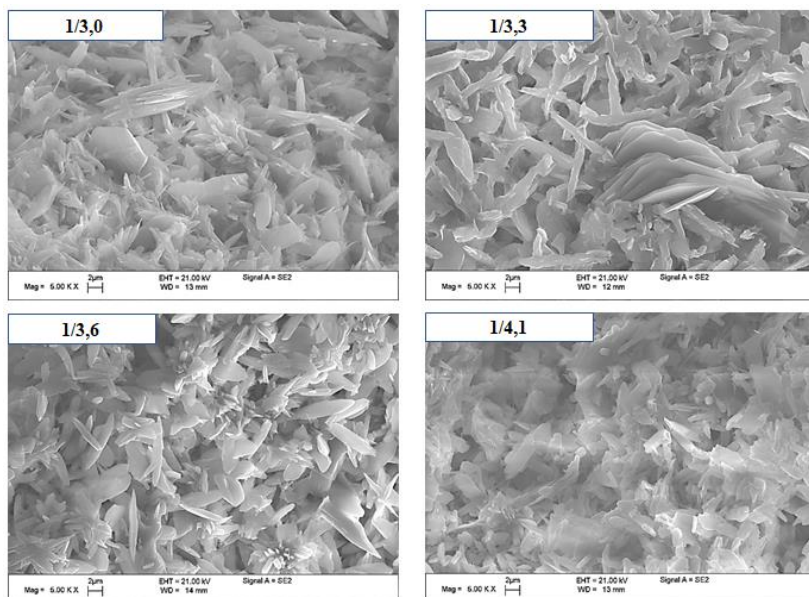


Рисунок 5. Микрофотографии образцов цементно-солевого камня, полученных из порошковой смеси $\text{Ca}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ с молярным соотношением $\text{Ca}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} / \text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$: 1/3,0; 1/3,3; 1/3,6; 1/4,1

Частицы в микроструктуре образцов 1/3,3 и 1/3,6 имеют столбчатую структуру, в отличие от частиц в микроструктуре образцов 1/3,0 и 1/4,1 имеющих пластинчатую структуру. Увеличение содержания дигидрофосфата кальция в исходной порошковой смеси приводило к увеличению содержания пластинчатых кристаллов разного размера в микроструктуре цементно-солевого камня, что, скорее всего, связано с условиями пересыщения и быстрого формирования кристаллов вновь образовавшихся фаз. На микрофотографиях (**рис. 5**) видно, что длина кристаллов в среднем составляла 2-20 мкм, а толщина 0,1–0,3 мкм.

Уменьшение молярного отношения $\text{Ca}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} / \text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ приводило к увеличению содержания фазы монетита и уменьшению содержания фазы брушита (**рис. 6**). Увеличение содержания монетита было связано с его более высокой термодинамической устойчивостью при более низких значениях pH, обусловленных увеличением количества дигидрофосфата кальция в составе исходной порошковой (цементной) смеси.

Кристаллы $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и CaHPO_4 , скорее всего, образуются на поверхности менее растворимых по сравнению с другими исходными компонентами порошковой смеси частиц цитрата кальция.

Кристаллы $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и CaHPO_4 имеют размер менее 2 мкм, вероятно, из-за действия аниона $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7^{3-}$, который замедляет реакцию и ингибирует рост кристаллов гидрофосфатов кальция.

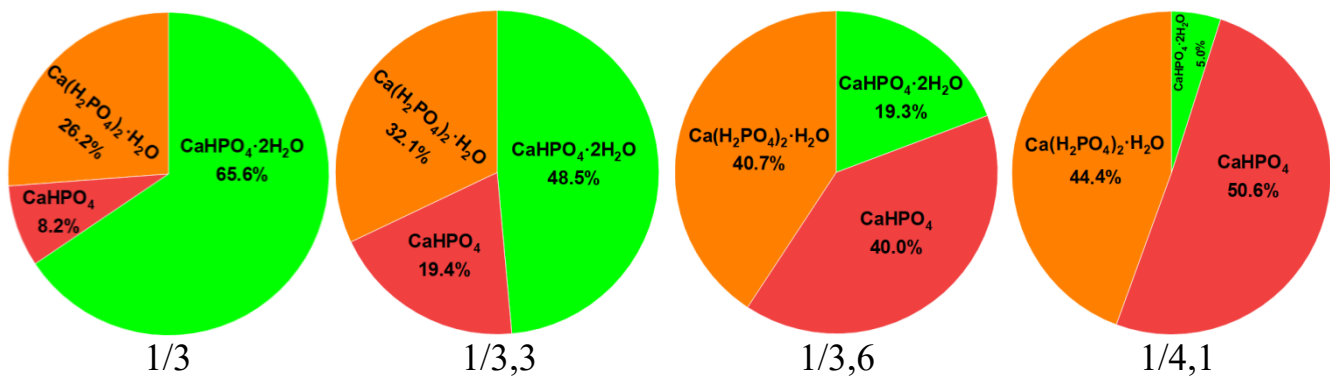


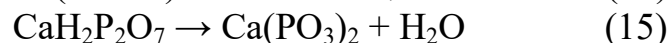
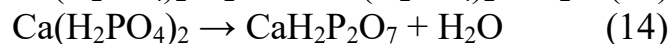
Рисунок 6. Влияние соотношения исходных компонентов $\text{Ca}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ на количественный фазовый состав образцов цементно-солевого камня

Характерная для брушита и монетита пластинчатая форма частиц в микроструктуре образцов цементно-солевого камня для получения керамики в системах $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5$ и $\text{K}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5$ согласуются с результатами данных РФА (рис. 3-4).

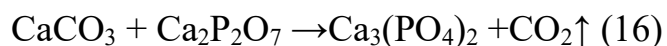
Эволюция фазового состава керамики на основе цементно-солевого камня

Фазовый состав образцов керамики в системах $\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5$, $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5$ и $\text{K}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5$ после обжига при 500-1100 °С цементно-солевого камня

В интервале температур 480-705 °С наблюдаются следующие процессы: дигидрофосфат кальция $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, присутствующая во всех образцах, претерпевает ряд превращений, образуя $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$:



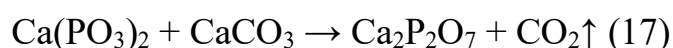
Фазовый состав образцов керамики на основе $\text{Ca}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Рис. 7), после обжига при температуре 600 °С в образцах присутствовали фазы $\beta\text{-Ca}(\text{PO}_3)_2$ и $\gamma\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$, которые не были обнаружены в образцах после обжига при более высоких температурах. Образцы следует считать обогащенными целевой фазой, но содержащими примеси. После обжига при температурах в интервале 700-1100 °С в образцах целевая фаза — β -пирофосфата кальция $\beta\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ (PDF 71-2123) преобладает, что подтверждается совпадением положения и интенсивности большинства рефлексов с карточкой $\beta\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ в программе WinXrow. Наблюдаемые дополнительные пики соответствуют следующим примесным фазам: пики в положениях ($2\theta = 34,37^\circ$ и $17,01^\circ$) относятся к фазе трикальциевого фосфата $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ (PDF 9-169), а пики ($2\theta = 25,14^\circ$; $40,86^\circ$ и $50,61^\circ$) относятся к фазе $\beta\text{-Ca}(\text{PO}_3)_2$ (PDF 9-363). Наличие этих фаз связано с тем, что возможно протекание гетерофазного взаимодействия между продуктами термической деструкции компонентов цементно-солевого камня, а именно между CaCO_3 и $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ с образованием $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$:



	$CaO-P_2O_5$ (Ca)	$(CaCa)$	$Na_2O-CaO-P_2O_5$ (Na)	$K_2O-CaO-P_2O_5$ (CaK)
	$Ca_3(C_6H_5O_7)_2 \cdot 4H_2O$ $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$ (Ca/P=1)	$Ca_3(C_6H_5O_7)_2 \cdot 4H_2O$ $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2, Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$ (Ca/P=1,5)	$Ca_3(C_6H_5O_7)_2 \cdot 4H_2O$ NaH_2PO_4 (Na/Ca/P=1/1/1)	$Ca_3(C_6H_5O_7)_2 \cdot 4H_2O$ $KH_2PO_4, Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$ (K/Ca/P=0,33/1/1)
	Исходные соли			
	Фазовый состав предкерамического образца			
	$Ca_3(C_6H_5O_7)_2 \cdot 4H_2O$ $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$ $CaHPO_4 \cdot 2H_2O, CaHPO_4$ ($H_2C_2H_3O_7$)	$Ca_3(C_6H_5O_7)_2 \cdot 4H_2O$ $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$ ($H_2C_2H_3O_7$)	$Ca_3(C_6H_5O_7)_2 \cdot 4H_2O$ NaH_2PO_4 $CaHPO_4 \cdot 2H_2O, CaHPO_4$ ($Na_2HC_2H_3O_7$), ($NaH_2C_2H_3O_7$)	$Ca_3(C_6H_5O_7)_2 \cdot 4H_2O$ $KH_2PO_4, Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$ $CaHPO_4 \cdot 2H_2O, CaHPO_4$ ($K_2HC_2H_3O_7$), ($KH_2C_2H_3O_7$)
	Фазовый состав керамического материала			
500 °C			$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2, \beta-CaNaPO_4,$ $\gamma-Ca_2P_2O_7$	$\gamma-Ca_2P_2O_7, \beta-Ca_3(PO_4)_2,$ $K_2CaP_2O_7, \beta-CaKPO_4$
600 °C	$\beta-Ca_3(PO_4)_2,$ $\gamma-Ca_2P_2O_7$	$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2,$ $\gamma-Ca_2P_2O_7$		
700 °C			$\beta-Ca_2P_2O_7, Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2,$ $Na_2CaP_2O_7, \beta-CaNaPO_4$	$\beta-Ca_2P_2O_7, Ca_{10}K(PO_4)_7,$ $K_2CaP_2O_7, \alpha-CaKPO_4$
800 °C	$\beta-Ca_2P_2O_7$	$\beta-Ca_2P_2O_7,$ $\beta-Ca_3(PO_4)_2, CaO$		
900 °C			$\beta-CaNaPO_4$	$\beta-Ca_2P_2O_7, Ca_{10}K(PO_4)_7,$ $K_2CaP_2O_7, \alpha-CaKPO_4$
1000 °C	$\beta-Ca_2P_2O_7$	$\beta-Ca_3(PO_4)_2$	$\beta-CaNaPO_4$	$\beta-Ca_2P_2O_7, Ca_{10}K(PO_4)_7,$ $K_2CaP_2O_7, \alpha-CaKPO_4$
1100 °C	$\beta-Ca_2P_2O_7$	$\beta-Ca_3(PO_4)_2$	$\beta-CaNaPO_4$	$\beta-Ca_2P_2O_7, Ca_{10}K(PO_4)_7,$ $K_2CaP_2O_7, \alpha-CaKPO_4$

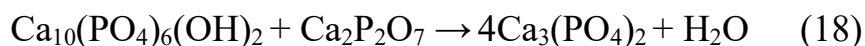
Рисунок 7. Эволюция фазового состава при получении керамических материалов в системах $CaO-P_2O_5$, $Na_2O-CaO-P_2O_5$ и $K_2O-CaO-P_2O_5$. (Курсивом – выделены предполагаемые фазы (рентгеноаморфные), **зелёным** – фазы, обнаруженные во всех системах, **синим** – фазы, обнаруженные в некоторых системах по данным РФА)

При повышении температуры до 1000 °C в результате взаимодействия продуктов термической деструкции компонентов цементно-солевого камня, а именно в результате взаимодействия $Ca(PO_3)_2$ и $CaCO_3$ образуется фаза $\beta-Ca_2P_2O_7$ (уравнение 17):



При рассмотрении фазового состава керамики, полученной обжигом цементно-солевого камня **CaCa**, на основе порошковой смеси $Ca_3(C_6H_5O_7)_2 \cdot 4H_2O$, $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$ и $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ можно обнаружить, что в температурном интервале 800 – 900 °C, присутствовали фазы: β -ТКФ, β -ПФК и CaO (Рис. 7).

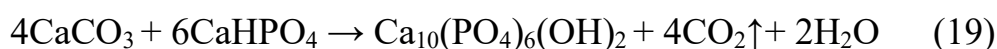
С ростом температуры обжига от 800 до 1000 °C содержание β -ТКФ в образцах керамики **CaCa** увеличивалось, а содержание $\beta-Ca_2P_2O_7$ и $CaCO_3$ уменьшалось. Образование $\beta-Ca_2P_2O_7$ происходило в результате фазового перехода из $\gamma-Ca_2P_2O_7$, который протекает при температуре ~700 °C. Фаза $\beta-Ca_3(PO_4)_2$ в интервале 800 – 1000 °C формировалась в результате взаимодействия продуктов термической деструкции компонентов цементного камня, а именно, в результате взаимодействия $CaCO_3$ и $\beta-Ca_2P_2O_7$. Образование β -ТКФ происходило в соответствии с реакциями (16) и (18):



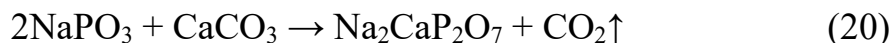
В диапазоне температур 1000 – 1100 °С фазовый состав образцов керамики, полученных обжигом цементно-солевого камня, был представлен только β -ТКФ.

При рассмотрении фазового состава керамики **Na** на основе $\text{Ca}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и NaH_2PO_4 можно наблюдать следующую тенденцию: при термической обработке компоненты в составе цементно-солевого камня подвергались термической деструкции, а продукты термического разложения взаимодействовали друг с другом с образованием фазового состава керамики.

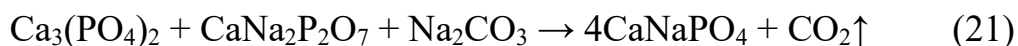
При термообработке цементно-солевого камня **Na** на основе $\text{Ca}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и NaH_2PO_4 при температурах 500 и 700 °С (**Рис. 7**) помимо целевой фазы β - CaNaPO_4 образовались фазы γ - $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ и $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$. Фаза $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ образовалась в результате взаимодействия CaHPO_4 с CaCO_3 , являющимся продуктом разложения $\text{Ca}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2$:



После термообработки при 700 °С помимо β - CaNaPO_4 и $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ были обнаружены фазы $\text{Na}_2\text{CaP}_2\text{O}_7$ и β - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$. Образование фазы $\text{Na}_2\text{CaP}_2\text{O}_7$ обусловлено взаимодействием расплава NaPO_3 ($T_{\text{пл.}} = 619$ °С) с CaCO_3 (уравнение (20)):



Фаза β - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ образовалась в результате взаимодействия CaCO_3 с $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ (уравнение (16)). В диапазоне температур 900 – 1100 °С обнаружена только целевая фаза β - CaNaPO_4 (уравнения 21-22):

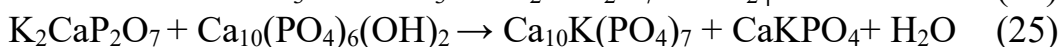
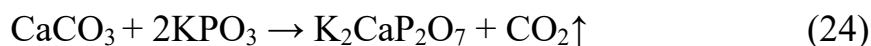


Следует отметить, что при рассмотрении фазового состава керамики **K** на основе $\text{Ca}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и KH_2PO_4 после обжига в интервале температур 500 – 900 °С образцы теряли свою форму и рассыпались. Поэтому, в дальнейшем, данные образцы были исключены из рассмотрения.

После обжига при температуре 500 °С фазовый состав образцов керамики **CaK** на основе $\text{Ca}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и KH_2PO_4 (**Рис. 7**), включал фазы γ - $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$, β - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{K}_2\text{CaP}_2\text{O}_7$ и β - CaKPO_4 (реакция (23)).



После обжига в интервале температур 700-1100 °С фазовый состав образцов керамики **CaK** включал α - CaKPO_4 , а также фазы β - $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$, $\text{K}_2\text{CaP}_2\text{O}_7$ и $\text{Ca}_{10}\text{K}(\text{PO}_4)_7$ (реакции (24)-(25)):



Микроструктура образцов керамики в системе CaO-P₂O₅ после обжига при 1000 °С цементно-солевого камня

В микроструктуре керамического материала 0/100 после обжига при 1000 °С (рис. 8) обнаружены призматические зерна ПФК разного размера. В образце керамического материала 5/95 обнаружены призматические зерна ПФК со сглаженными краями, что, вероятно, связано с присутствием расплава метафосфата кальция ($T_{пл} = 980$ °С), образующегося при нагревании дигидрофосфата кальция (реакции 13-15), присутствующего в прекерамических образцах цементно-солевого камня выше 500 °С.

С ростом содержания Ca(PO₃)₂, а следовательно, расплава в системе, размер зёрен в керамике увеличивается незначительно. Увеличение размера зёрен можно объяснить присутствием расплава, который способствует протеканию процессов растворения и кристаллизации.

Микроструктура керамического образца (CaCa), фазовый состав которого представлен β-Ca₃(PO₄)₂, обожженного при 1000 °С (рис. 9), состояла из поликристаллических, пластинчатых и изогнутых листов толщиной 1.5–2 мкм, образованных плотно спеченными зёрнами с размером 200–600 нм.

Ажурная структура керамики содержала поры размером 4–10 мкм. Некоторые слои и пластины содержали незначительное количество пор размером ~200 нм.

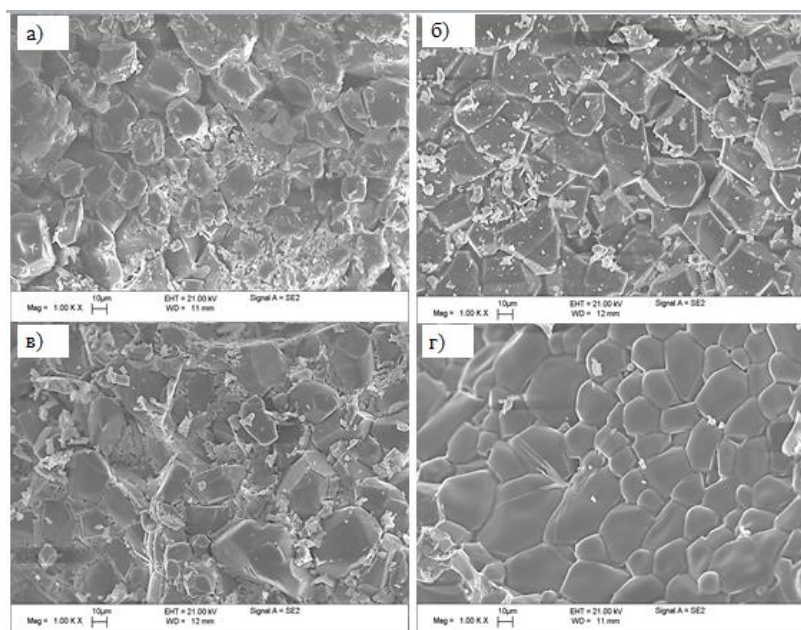


Рисунок 8. Микрофотографии керамических материалов с фазовым составом: а) Ca(PO₃)₂/Ca₂P₂O₇ = 0/100; б) Ca(PO₃)₂/Ca₂P₂O₇ = 5/95; в) Ca(PO₃)₂/Ca₂P₂O₇ = 10/90; г) Ca(PO₃)₂/Ca₂P₂O₇ = 20/80 после обжига при 1000 °С

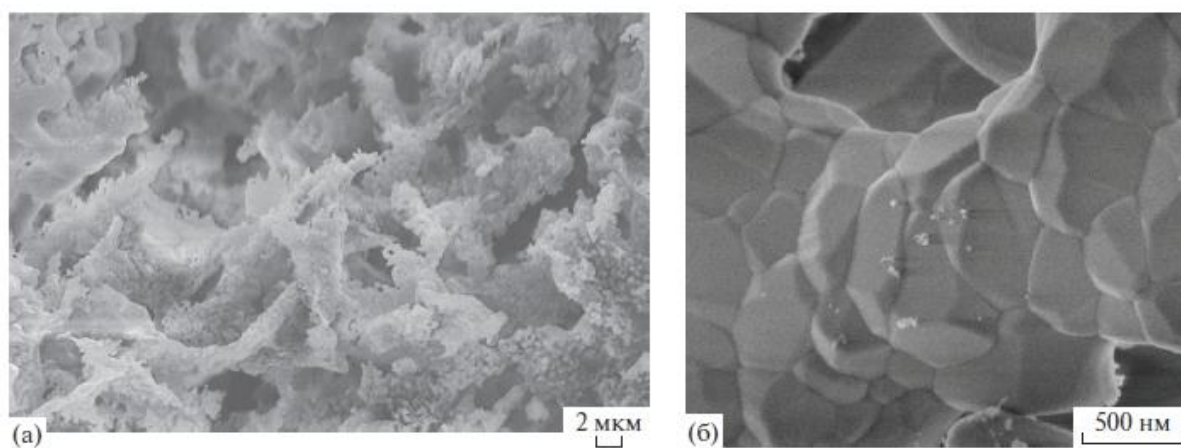


Рисунок 9. Микрофотографии скола образца керамики, фазовый состав которой представлен $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, после обжига при 1000°C

Формирование субмикронной микроструктуры стало возможным благодаря сдерживанию роста зерен из-за гетерофазных взаимодействий между компонентами, имеющими разное мольное соотношение Ca/P, а именно: CaCO_3 (Ca/P = ∞), ГАП (Ca/P = 1,67) и β -ПФК (Ca/P = 1), приводящих к формированию β -ТКФ (Ca/P = 1,5). Присутствие пластинчатых частиц брушита $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и монетита CaHPO_4 в структуре цементно-солевого камня, а также протекание гетерофазных реакций образования β -ТКФ сдерживали уплотнение керамики в обжиге. Можно предположить, что образование фазы β -ТКФ осуществлялось на поверхности микроразмерных пластинчатых частиц брушита $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ /монетита CaHPO_4 /ПФК $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$.

По всей видимости, формирование субмикронной микроструктуры стало возможным благодаря сдерживанию роста зерен из-за гетерофазных взаимодействий между компонентами, имеющими разное мольное соотношение Ca/P, а именно: CaCO_3 (Ca/P = ∞), ГАП (Ca/P = 1,67) и β -ПФК (Ca/P = 1), приводящих к формированию β -ТКФ (Ca/P = 1,5). Присутствие пластинчатых частиц брушита $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и монетита CaHPO_4 в структуре цементно-солевого камня, а также протекание гетерофазных реакций образования β -ТКФ сдерживали уплотнение керамики в обжиге. Можно предположить, что образование фазы β -ТКФ осуществлялось на поверхности микроразмерных пластинчатых частиц брушита $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ /монетита CaHPO_4 /ПФК $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$.

Микроструктура образцов керамики в системах $\text{Na}_2\text{O-CaO-P}_2\text{O}_5$ и $\text{K}_2\text{O-CaO-P}_2\text{O}_5$ после обжига при $500\text{-}900^\circ\text{C}$ цементно-солевого камня

С повышением температуры обжига увеличивается размер зерна и изменяется микроструктура керамики. Кристаллы натриевого ренанита существенно увеличиваются от 1 до 5 мкм при повышении температуры обжига с 700°C до 900°C . В образце керамического материала **CaNa**, обожженном при температуре 500°C , обнаружены сферические зерна размером 0,5-2 мкм. При спекании образцов образуется пористая микроструктура. Микроструктура керамического материала **CaNa**, обожженного при 700°C , представлена

зернами размером в диапазоне 1-2 мкм. Образец **CaNa**, обожженный при 900°C, отличался более крупными кристаллами с размером в диапазоне 1-5 мкм.

Микроструктура керамического образца **CaK**, полученного после обжига при 500 °С, была сложена зёрнами с размером 1-3 мкм. С увеличением температуры обжига с 500 °С до 900 °С размер зёрен увеличивался до 5 мкм. В микроструктуре образцов керамики, полученной после обжига при 700 °С и 900°C, присутствовало значительное количество пор с размерами 1 - 3 мкм и 4 - 8 мкм соответственно.

Свойства образцов керамики в системах CaO-P₂O₅, Na₂O-CaO-P₂O₅ и K₂O-CaO-P₂O₅, полученной обжигом цементно-солевого камня в диапазоне температур 500-1100 °С

С ростом температуры обжига наблюдалось увеличение плотности и линейной усадки керамических материалов, которое в большинстве случаев было обеспечено спеканием, протекающим с участием расплава. В образцах при нагревании присутствовали Na₂CO₃, K₂CO₃, NaPO₃, KPO₃, обладающие пониженной температурой плавления и существовала возможность формирования эвтектических расплавов, включающих эти компоненты. Процесс спекания приводил к уменьшению пористости и увеличению плотности.

Плотность образцов керамических материалов, полученных обжигом цементно-солевого камня, на основе Ca (Ca₃(C₆H₅O₇)₂·4H₂O и Ca(H₂PO₄)₂·H₂O) увеличивалась с 0,52 г/см³ до 0,67 г/см³ при повышении температуры обжига с 500 °С до 1100 °С. Линейная усадка образцов Ca составила 2,5 % и 9,7 % при 500 °С и 1100 °С соответственно.

Плотность образцов керамики на основе Na (Ca₃(C₆H₅O₇)₂·4H₂O и NaH₂PO₄) после обжига при 500 °С составила 0,56 г/см³. При повышении температуры обжига с 700 °С до 1100 °С плотность керамики увеличилась с 0,68 г/см³ до 0,98 г/см³. При переходе 900-1000 °С плотность и усадка образцов уменьшается. Наибольшая усадка достигается при 900 °С (21,6 %), что можно связать с образованием расплава NaPO₃. Уменьшение усадки при температурах 900-1100 °С связано с тем, что наличие расплава прекращается после 900 °С, следовательно прекращается потеря массы. Дальнейшее увеличение плотности и усадки можно связать с прохождением процесса спекания образцов. Линейная усадка образцов Na при 1000 °С и 1100 °С составила 13,5 % и 14,8 % соответственно.

Плотность образцов керамики CaNa (Ca₃(C₆H₅O₇)₂·4H₂O, Ca(H₂PO₄)₂·H₂O и NaH₂PO₄) увеличивалась с 0,9 г/см³ до 1,8 г/см³ при повышении температуры обжига с 500 °С до 1100 °С. При переходе 900-1000 °С плотность и усадка образцов также уменьшается, аналогично образцам керамики на основе Na. Линейная усадка образцов CaNa при 900 °С и 1000 °С уменьшилась от 25,6 % до 15,8 %, а при температурах 1000 - 1100 °С составила 15,8 % и 38 % соответственно.

Плотность образцов керамики СаК ($\text{Ca}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и KH_2PO_4) увеличивалась с $0,6 \text{ г/см}^3$ до $1,3 \text{ г/см}^3$ при повышении температуры обжига с $500 \text{ }^\circ\text{C}$ до $1100 \text{ }^\circ\text{C}$. Линейная усадка образцов СаК составила 2% и $29,1 \%$ при $500 \text{ }^\circ\text{C}$ и $1100 \text{ }^\circ\text{C}$ соответственно.

Свойства керамических материалов

Прочностные испытания керамики в системах $\text{CaO-P}_2\text{O}_5$, $\text{Na}_2\text{O-CaO-P}_2\text{O}_5$ и $\text{K}_2\text{O-CaO-P}_2\text{O}_5$ показали, что наибольшей прочностью на сжатие и изгиб характеризуется образец на основе СаНа. Меньшими значениями прочности на сжатие и изгиб характеризуются образцы на основе СаК. Возможной причиной более высокой прочности на сжатие и изгиб керамики на основе СаНа может быть связано с процессом жидкофазного спекания, приводящего к образованию более прочных контактов между зёрнами. Полученные результаты соответствуют нижнему пределу прочности губчатой кости ($2\text{-}12\text{МПа}$), а также пределу прочности трабекулярной кости нижней челюсти человека на сжатие ($0,2\text{-}10,4 \text{ МПа}$), полученному у людей в возрасте от 56 до 90 лет.

Наибольшими значениями прочности после обжига при $1100 \text{ }^\circ\text{C}$, как и в испытаниях при $1000 \text{ }^\circ\text{C}$, характеризуются образцы керамики на основе СаНа. Следует отметить, что для всех образцов наблюдается повышение значений прочности на сжатие и изгиб при повышении температуры термообработки до $1100 \text{ }^\circ\text{C}$. Наименьшие значения прочности характерны для керамики на основе СаК, что можно объяснить образованием трещин при термообработке при температурах 1000 и $1100 \text{ }^\circ\text{C}$, которые существенно влияют на механические характеристики.

По результатам рН-метрии можно сделать вывод о том, что уровень рН полученных материалов приемлем для человеческого организма.

Биологические испытания образцов керамики на основе $\beta\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ *in vitro* подтвердили, что исследованные материалы поддерживают адгезию и пролиферацию клеток, и не оказывают цитотоксического и угнетающего воздействия. Таким образом, данные материалы могут быть признаны биосовместимыми.

Сравнительный анализ процессов и продуктов обжига разных составов в системах $\text{CaO-P}_2\text{O}_5$, $\text{Na}_2\text{O-CaO-P}_2\text{O}_5$ и $\text{K}_2\text{O-CaO-P}_2\text{O}_5$

В настоящей работе был проведён сравнительный анализ процессов формирования цементно-солевого камня и образцов керамики в системах $\text{CaO-P}_2\text{O}_5$, $\text{Na}_2\text{O-CaO-P}_2\text{O}_5$ и $\text{K}_2\text{O-CaO-P}_2\text{O}_5$ (рис. 8).

В результате протекания реакции химического связывания образуются два родственные между собой минерала (брушит или монетит), которые обеспечивают прочность необожжённого образца – это общее для всех систем. При нагревании образцов цементно-солевого камня сначала из этих гидрофосфатов кальция с мольным соотношением $\text{Ca/P}=1$ образуется фаза $\gamma\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$, а затем $\beta\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$. Для получения образцов керамики в системах $\text{CaO-P}_2\text{O}_5$, $\text{Na}_2\text{O-CaO-P}_2\text{O}_5$ и $\text{K}_2\text{O-CaO-P}_2\text{O}_5$ в качестве исходного компонента цементных порошковых смесей был использован $\text{Ca}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Не

вступивший при формировании цементно-солевого камня в реакцию химического связывания тетрагидрат цитрата кальция, присутствующий во всех образцах, при нагревании сначала преобразуется в CaCO_3 , а потом он или взаимодействует с другими компонентами или преобразуется в CaO .

После обжига в интервале температур 700 – 1100 °С в системах $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5$ и $\text{K}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5$ были получены образцы керамических материалов, фазовый состав которых включал натриевый и калиевый ренаниты ($\beta\text{-CaNaPO}_4$ и $\alpha\text{-CaKPO}_4$), двойные пирофосфаты натрия-кальция и калия-кальция ($\text{Na}_2\text{CaP}_2\text{O}_7$, $\text{K}_2\text{CaP}_2\text{O}_7$), а также фазы Na- и K-замещённых ТКФ ($\text{Ca}_{10}\text{Na}(\text{PO}_4)_7$, $\text{Ca}_{10}\text{K}(\text{PO}_4)_7$).

Таким образом, полученные в рамках данной работы керамические материалы, включающие биосовместимые фазы $\beta\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$, $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, $\beta\text{-CaNaPO}_4$ и $\alpha\text{-CaKPO}_4$, а также фазы $\text{Ca}_{10}\text{Na}(\text{PO}_4)_7$ и $\text{Ca}_{10}\text{K}(\text{PO}_4)_7$ могут быть рекомендованы для применения в регенеративной медицине для лечения дефектов костной ткани.

Заключение

Керамика на основе фосфатов кальция на сегодняшний день широко применяется в регенеративной медицине при лечении дефектов костной ткани. В рамках данного исследования впервые предложен новый метод получения однофазных и композитных керамических материалов в системах $\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5$, $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5$ и $\text{K}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5$ обжигом цементно-солевого камня, а также определена последовательность превращений, приводящих к формированию заданного фазового состава керамических материалов. А также в ходе данной работы впервые получена ультрапористая, субмикронная, биосовместимая и биорезорбируемая керамика на основе $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ с достаточной для медицинских манипуляций прочностью на сжатие (1,6 - 1,8 МПа). Кроме того, в работе было показано, что полученные керамические материалы на основе $\beta\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$, $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, $\beta\text{-CaNaPO}_4$ и $\alpha\text{-CaKPO}_4$ являются биосовместимыми и могут быть рекомендованы для биомедицинских применений.

Таким образом, основные результаты и выводы данной работы заключаются в следующем:

1. Впервые установлено, что присутствие цитрат-ионов $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7^{3-}$ в составе высококонцентрированных твердеющих суспензий (ВКТС), образующихся в результате протекания кислотно-основного взаимодействия, приводит к существенному (до 30 мин) увеличению продолжительности процесса твердения брушитного/монетитного цементно-солевого камня, и обеспечивает возможность пластического формования изделий сложной формы, в том числе с использованием экструзионной 3D-печати.
2. Изменение соотношения $\text{Ca}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} / \text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ в исходной порошковой смеси оказывает существенное влияние на фазовый состав и микроструктуру образцов цементно-солевого камня, а в дальнейшем и на

микроструктуру образцов керамики после обжига цементно-солевого камня при 1000 °С.

3. Показано, что целевые фазы керамических материалов [β - $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$, β - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, CaKPO_4 , CaNaPO_4 , $\text{Ca}_{10}\text{Na}(\text{PO}_4)_7$, $\text{Ca}_{10}\text{K}(\text{PO}_4)_7$, $\text{Na}_2\text{CaP}_2\text{O}_7$, $\text{K}_2\text{CaP}_2\text{O}_7$] формируются как в результате термического разложения компонентов цементно-солевого камня, так и в результате протекания твердофазных взаимодействий между продуктами термического разложения компонентов цементно-солевого камня при высокотемпературной обработке.
4. Впервые установлено, что формированию ультрапористой керамики β - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ с субмикронным размером зерен (200-600 нм), полученной на основе порошковой смеси, включающей $\text{Ca}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ и $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, способствует гетерофазное взаимодействие продуктов, образовавшихся при нагревании цементно-солевого камня ($\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, CaCO_3 , CaO).
5. Полученные в рамках данной работы керамические материалы на основе β - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, β - $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$, β - CaNaPO_4 и α - CaKPO_4 являются биосовместимыми, обладают способностью к биорезорбции, и могут быть рекомендованы для применения в регенеративной медицине для лечения дефектов костной ткани.

Список публикаций по теме работы

Статьи, опубликованные в рецензируемых научных изданиях, рекомендованных для защиты в диссертационном совете МГУ по специальности и отрасли наук:

1. **Toshev O.U.**, Safronova T.V., Shatalova T.B., Lukina Y.S. Ceramic materials in $\text{Na}_2\text{O-CaO-P}_2\text{O}_5$ system, obtained via heat treatment of cement-salt stone based on powder mixture of $\text{Ca}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ and NaH_2PO_4 // *Ceramics*. 2023. Vol. 6. № 1. pp. 600-618. – EDN: GBEWKN. Импакт фактор 2.000 (JIF). Объем: 2,19 п.л. / вклад автора 70%.
2. **Тошев О.У.**, Сафронова Т.В., Миронова Ю.С., Матвеева А.С., Шаталова Т.Б., Филиппов Я.Ю., Кнотько А.В., Ахмедов М.Р., Кукуева Е.В., Лукина Ю.С. Ультрапористая субмикронная керамика на основе β - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ // *Неорганические материалы*. 2022. Т. 58. С. 1249-1260. – EDN: SSPNTY. Импакт фактор 1.244 (РИНЦ). Объем: 1,39 п.л. / вклад автора 50%.
3. **Toshev O.U.**, Safronova T.V., Kaimonov M.R., Shatalova T.B., Klimashina E.C., Lukina Y.S., Malyutin K.V., Sivkov S.P. Biocompatibility of ceramic materials in $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7\text{-Ca}(\text{PO}_3)_2$ system obtained via heat treatment of cement-salt stone // *Ceramics*. 2022. Vol. 5. № 3. pp. 516-532. – EDN: TZEIRM. Импакт фактор 2.000 (JIF). Объем: 1,96 п.л. / вклад автора 60%.
4. **Toshev O.U.**, Safronova T.V., Kazakova G.K., Shatalova T.B., Boytsova O.V., Lukina Yu.S., Sivkov S.P. Ceramics based on sodium rhenanite CaNaPO_4 , obtained via firing of composite cement-salt stone // *Journal of Composites Science*. 2022.

Vol. 6. № 10. pp. 314. – EDN: FIUNPE. Импакт фактор 3.700 (JIF). Объём: 1,15 п.л. / вклад автора 50%.

5. Сафронова Т.В., Лукина Ю.С., Сивков С.П., **Тошев О.У.**, Казакова Г.К., Шаталова Т.Б., Филиппов Я.Ю., Малютин К.В., Азизян-Каландараг Я. Керамика на основе пирофосфата кальция, полученная обжигом цементного камня // Техника и технология силикатов. 2020. Т. 27. С. 17-20. – EDN: XADVDE. Импакт фактор 0.531 (РИНЦ). Объём: 1,15 п.л. / вклад автора 20%.

6. Сафронова Т.В., Шаталова Т.Б., Филиппов Я.Ю., Крутько В.К., Мусская О.Н., Сафронов А.С., **Тошев О.У.** Керамика в системе $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7\text{-Ca}(\text{PO}_3)_2$, полученная обжигом образцов из твердеющих смесей на основе цитрата кальция и монокальцийфосфата моногидрата // Материаловедение. 2019. №9, С. 31-40. – EDN: BRCVOG. Импакт фактор 0.424 (РИНЦ). Объём: 1,15 п.л. / вклад автора 20%.

Благодарности

Автор выражает огромную благодарность своему научному руководителю к.т.н., с.н.с. **Сафроновой Татьяне Викторовне** за всестороннюю поддержку и постоянную помощь в обсуждении результатов работы.

Автор крайне признателен заведующему НИЛ неорганического материаловедения д.х.н., член-корр. **Гудилину Е.А.**, и сотрудникам группы электронной микроскопии к.х.н., доц. **Путляеву В.И.** и д.х.н., доц. **Кнотько А.В.** за постоянную поддержку и ценные советы при проведении экспериментов.

Отдельные слова благодарности автор адресует сотрудникам химического факультета и факультета наук о материалах МГУ: инж. **Филипповой Т.В.**; к.х.н. **Шаталовой Т.Б.**; к.х.н. **Климашиной Е.С.**; к.х.н. **Филиппову Я.Ю.**; к.х.н. **Лиханову М.С.**; заведующей НИЛ Роста Клеток и Тканей ИТЭБ РАН к.ф.-м.н. **Селезневой И.И.**; сотруднице ЦИТО им. Н.Н. Приорова к.т.н., доц. **Лукиной Ю.С.**; сотруднику Сколковского института науки и технологий **Малютину К.В.**; сотруднице НИЦ «Курчатовский институт» к.х.н. **Кукуевой Е.В.**, а также сотруднику Факультета космических исследований к.т.н. **Ахмедову М.Р.**

Автор также хотел поблагодарить студентов, аспирантов и выпускников факультета наук о материалах **Ашурова М.С.**, **Саиджонова Б.М.**, **Каймонова М.Р.**, **Преображенского И.И.**, **Мурашко А.М.**, **Голубчикова Д.О.** за помощь в проведении исследований и поддержании рабочей атмосферы в стенах лаборатории.

Особую благодарность автор также выражает родителям, родным и близким за неоценимую помощь, веру и всестороннюю поддержку.