

## СИНТЕЗ ПИГМЕНТОВ НА ОСНОВЕ ПРОДУКТОВ ФТОРАММОНИЙНОЙ ОБРАБОТКИ ЦИРКОНА

Ш.М. Шарафеев

Научный руководитель – д.т.н., профессор В.М. Погребенков

Национальный исследовательский Томский политехнический университет  
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, sms4@tpu.ru

В настоящее время наблюдается значительный интерес к керамическим жаростойким пигментам на основе фазы силиката циркония  $ZrSiO_4$  из-за их химической устойчивости к действию силикатных расплавов, а также высокой огнеупорности. В настоящее время цирконовые пигменты получают в основном на основе синтетического сырья, в связи с этим исследуются процессы синтеза фазы циркона при помощи золь-гель методов [1], а также твердофазного синтеза из оксидов [2]. Недостатком данных методов является их значительная дороговизна.

Альтернативой данным методам является использование в качестве исходного сырья расплавленного в плазме природного цирконового концентрата [3], при этом происходит очищение его от легколетучих примесей, а также диссоциация минерала циркона на оксид циркония и оксид кремния [4]. Образующийся при этом кремнезем может быть легко удален из системы при помощи фтораммонийной обработки, что обеспечит дополнительную активацию минеральной системы в твердофазных реакциях и процессах массопереноса. Подобная активация структуры плазменнодиссоциированного циркона (ПДЦ) позволит интенсифицировать процессы синтеза керамических пигментов на основе фазы силиката циркония, что значительно снизит себестоимость выпуска продукции.

В качестве исходного материала использовался плазмообработанный цирконовый концентрат марки КЦЗ, в качестве фторирующего агента – гидродифторид аммония (ГДФА). В основе расчета компонентных составов шихт для фторирования ПДЦ лежит реакция взаимодействия между ГДФА и оксидом кремния по реакции:



Взаимодействие ПДЦ с ГДФА проводилось с участием расплавленного фторирующего агента при температуре 180 °С. Сублимационная очистка продуктов реакции от гексафторосиликата аммония проводилась при 400 °С. В ка-

честве солей хромофоров были использованы реагенты – кобальт азотнокислый шестиводный и железо серноокислое семиводное (соли вводились в расчете на  $CoO$  и  $Fe_2O_3$  в количестве 1–3%), которые осаждались водным раствором аммиака в суспензии минеральных порошков с последующей отмывкой осадков и сушкой. Образцы пигментов формовались методом полусухого прессования и обжигались при температурах 1300–1500 °С с выдержкой 4 часа. Вещества анализировались методами рентгеновской дифрактометрии (ДРОН-3М), растровой электронной микроскопии (JEOL JSM 6000), а также методом синхронного термического анализа (NETZSCH STA 449 F3 Jupiter).

Голубая окраска пигментов на основе кобальта характеризуется слабой интенсивностью и значительной неоднородностью. Это обусловлено тем, что при обжиге данных пигментов даже при 1500 °С не происходит значительного образования фазы циркона, что затрудняет вхождение хромофора в решетку-акцептор из-за большого количества остаточного моноклинного оксида циркония, растворимость оксида кобальта в котором весьма незначительная.

Цирконовые пигменты с оксидом железа имеют интенсивную коричневую окраску, при этом наблюдается высокий выход фазы циркона. Частично обескремненные с помощью ГДФА образцы имеют двухфазный состав – моноклинный диоксид циркония и силикат циркония. Вероятно, присутствие оксида железа в системе приводит к дополнительной интенсификации реакции образования циркона из соответствующих оксидов, что подтверждается в [5].

Синтез пигментов на основе продуктов фтораммонийной обработки ПДЦ может протекать по-разному в зависимости от используемого хромофора. Предпочтение при выборе ионов хромофоров следует отдавать тем соединениям, присутствие которых в системе  $ZrO_2-SiO_2$  будет способствовать образованию фазы силиката циркония.

## Список литературы

1. Veytizou C, Quinson J.F., Jorand Y. // *J. Europ. Ceram. Soc.*, 2002.– №22.– P.2901–2909.
2. Spearing D.R., Huang J.Y. // *J. Am. Ceram. Soc.*, 1998.– V.81.– №7.– C.1964–1966.
3. Rendtorff N.M., Suarez G., Conconi M.S. et al. // *Procedia Materials Science*, 2012.– V.1.– №1.– P.337–342.
4. Попов А.В., Сергеев В.Н. Худайбергенов Г.Ж. // *Вестник Омского ун-та*, 2010.– №4.– С.66–69.
5. Cappeletti G., Ardizzone S., Fermo P., Gilarioni S. // *J. Europ. Ceram. Soc.*, 2005.– №25.– P.911–917.

## БИОКЕРАМИКА КОМПОЗИТНОГО $ZrO_2$ /ГАП СОСТАВА СИНТЕЗИРОВАННАЯ РЕАКЦИОННЫМ ИСКРОВОМ ПЛАЗМЕННЫМ СПЕКАНИЕМ

О.О. Шичалин<sup>1,2</sup>, А.А. Белов<sup>1,2</sup>, А.Д. Номеровский<sup>1</sup>, В.О. Главинская<sup>1</sup>  
 Научный руководитель – к.х.н., с.н.с. Е.К. Папынов

<sup>1</sup>Дальневосточный федеральный университет  
 690091, Россия, г. Владивосток, ул. Суханова 8

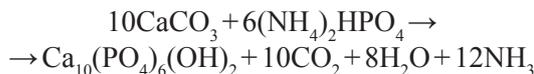
<sup>2</sup>Институт химии ДВО РАН

690022, Россия, г. Владивосток, пр. 100-лет Владивостоку 159, oleg\_shich@mail.ru

Инертность к биологической среде, химическая и коррозионная стойкость, а также высокие прочностные характеристики  $ZrO_2$  керамики позволяют успешно использовать ее в качестве биокерамических имплантатов инертного типа. Однако, в виду существенного различия физико-химических свойств  $ZrO_2$  биокерамики и костной ткани, в биоорганической среде происходит экранирование процессов остеоинтеграции, которые отвечают за анатомическую взаимосвязь между живой костью и поверхностью имплантата. Решение указанной проблемы предусматривает настоящее исследование за счет придания биосвойств  $ZrO_2$  керамики, путем допирования гидроксиапатитом (ГАП), а также за счет формирования ее развитой микроструктуры, что стимулирует адаптацию костно-керамического имплантата на ее основе.

В работе предложен оригинальный способ реакционного искрового плазменного спекания (р-ИПС) биосовместимой с живыми тканями

керамики композитного состава  $ZrO_2$ /ГАП различной пористости (в диапазоне размера пор от 1–100 мкм и более) и высокой конструкционной прочности (прочность при сжатии ~400 МПа). Уникальность подхода заключается в формировании биоактивной фазы (гидроксиапатита) в составе керамики за счет химической реакции «*in situ*» инициируемой в момент ИПС консолидации порошка  $ZrO_2$ , предварительно допированного реакционной смесью различного количественного соотношения (15 и 50 масс. %). Уравнение реакции между компонентами реакционной смеси, протекающей («*in situ*») в момент ИПС консолидации порошка  $ZrO_2$ :



При этом в работе изучен эффект деструкции кристаллического ГАП, образующегося «*in situ*» в объеме  $ZrO_2$  керамики при р-ИПС, определены продукты разложения и представлены

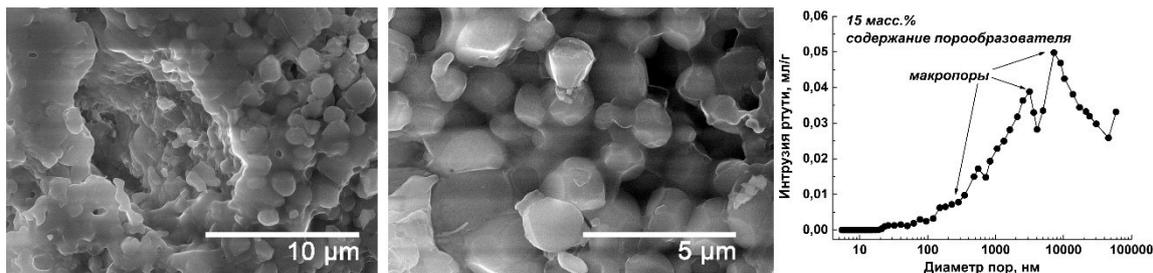


Рис. 1. РЭМ-изображения и порограмма образца пористой композитной  $ZrO_2$ /ГАП биокерамики (допированной 15 масс. % ГАП и 15 масс. % порообразователя), полученной р-ИПС «*in situ*» способом