

December 2019

## Phase changes in crystallization of some glasses synthesized in the RO-CaF<sub>2</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> system

ARIPOVA Mastura Khikmatovna

*Tashkent Chemical-Technological Institute, Tashkent, Uzbekistan, aripova1957@yandex.ru*

RAU Julietta V.

*Institute of the Structure of Matter of the Italian National Research Council, Rome, Italy,*

*giulietta.rau@artov.ism.cnr.it*

MKRTCHYAN Ripsime Vachaganovna

*Tashkent Chemical-Technological Institute, Tashkent, Uzbekistan, mk\_hripsime@mail.ru*

Follow this and additional works at: <https://uzjournals.edu.uz/cce>

 Part of the [Materials Science and Engineering Commons](#)

---

### Recommended Citation

Mastura Khikmatovna, ARIPOVA; Julietta V., RAU; and Ripsime Vachaganovna, MKRTCHYAN (2019) "Phase changes in crystallization of some glasses synthesized in the RO-CaF<sub>2</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> system," *CHEMISTRY AND CHEMICAL ENGINEERING*: Vol. 2019 : No. 4 , Article 15.  
Available at: <https://uzjournals.edu.uz/cce/vol2019/iss4/15>

This Article is brought to you for free and open access by 2030 Uzbekistan Research Online. It has been accepted for inclusion in CHEMISTRY AND CHEMICAL ENGINEERING by an authorized editor of 2030 Uzbekistan Research Online. For more information, please contact [sh.erkinov@edu.uz](mailto:sh.erkinov@edu.uz).

## PHASE CHANGES IN CRYSTALLIZATION OF SOME GLASSES SYNTHESIZED IN THE RO-CaF<sub>2</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> SYSTEM

Mastura Khikmatovna ARIPOVA<sup>1</sup> (aripova1957@yandex.ru), Julietta V. RAU<sup>2</sup> (giulietta.rau@artov.ism.cnr.it), Ripsime Vachaganovna MKRTCHYAN<sup>1</sup> (mk\_hripsime@mail.ru)

<sup>1</sup>Tashkent Chemical-Technological Institute, Tashkent, Uzbekistan

<sup>2</sup>Institute of the Structure of Matter of the Italian National Research Council, Rome, Italy

The aim of the relearn was to study the phase changes during crystallization of some compositions of biocompatible glasses obtained in the RO-CaF<sub>2</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> (R=Zn, Mg) system. For this purpose, crystallization of glasses in the range of 700-1000 °C was carried out and X-ray analysis was carried out. A change in the phase composition of crystallized glass with a change in crystallization temperature and composition has been established. During crystallization, the phases of whitlockite, zinc-substituted fluorapatite, fluorapatite, anorthite, and gahnite were identified.

Keywords: biocompatible glasses, crystallization, phase composition, fluorapatite, anorthite

## ФАЗОВЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ ПРИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ НЕКОТОРЫХ СТЕКОЛ, СИНТЕЗИРОВАННЫХ В СИСТЕМЕ RO-CaF<sub>2</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>

Мастура Хикматовна АРИПОВА<sup>1</sup> (aripova1957@yandex.ru), Джульетта В. РАУ<sup>2</sup> (giulietta.rau@artov.ism.cnr.it), Рипсимэ Вачагановна МКРТЧЯН<sup>1</sup> (mk\_hripsime@mail.ru)

<sup>1</sup>Ташкентский химико-технологический институт, Ташкент, Узбекистан

<sup>2</sup>Итальянский национальный исследовательский Институт структуры материи, Рим, Италия

Целью исследования являлось изучение фазовых изменений при кристаллизации некоторых составов биосовместимых стекол, полученных в системе RO-CaF<sub>2</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> (R=Zn, Mg). С этой целью была осуществлена кристаллизация стекол в интервале 700-1000 °C и осуществлен рентгенографический анализ. Установлено изменение фазового состава закристаллизованного стекла при изменении температуры кристаллизации и состава. В процессе кристаллизации идентифицированы фазы витлокита, цинкзамещенного фторапатита, фторапатита, анортита, ганита.

Ключевые слова: биосовместимые стекла, кристаллизация, фазовый состав, фторапатит, анортит

## RO-CaF<sub>2</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> TIZIMDA SINTEZLANGAN BA'ZI SHISHALARNI KRISTALLANISH JARAYONIDA FAZAVIY O'ZGARISHLAR

Mastura Hikmatovna ARIPOVA<sup>1</sup> (aripova1957@yandex.ru), Julietta V. RAU<sup>2</sup> (giulietta.rau@artov.ism.cnr.it), Ripsime Vachaganovna MKRTCHYAN<sup>1</sup> (mk\_hripsime@mail.ru)

<sup>1</sup>Toshkent kimyo-technologiya instituti, Toshkent, O'zbekiston

<sup>2</sup>Italiya Milliy tadqiqot kengashining Modalar tarkibi instituti, Rim, Italiya

Tadqiqotning maqsadi RO-CaF<sub>2</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> (R=Zn, Mg) tizimda olingan biomas shishalarning ba'zi tarkibiy qismlarini kristallashtirish jarayonida fazaviy o'zgarishlarni o'rganish edi. Ushbu maqsadda shishani 700-1000°C haroratda kristallashtirish jarayoni amalga oshirildi va rentgenografik tahlil o'tqazildi. Kristallanish harorati va tarkibining o'zgarishi natijasida kristallangan shishalarning fazali tarkibidagi o'zgarish aniqlandi. Kristallanish jarayonida vitlokrit, rux o'rni bosadigan fitorapatit, anortit, ganining fazalari aniqlanadi.

Kalit so'zlar: biomas oynalar, kristallanish, fazalartarkibi, fitorapatit, anortit

### Введение

Перспективы в области разработки биоматериалов связаны с развитием всего спектра имеющихся на сегодня биокерамики, стекла, полимеров.

Особый интерес представляют исследования, нацеленные на «регенерационный» подход [1], в котором акцент делается не на замещение дефекта имплантатом с подходящими механическими характеристиками, а на быструю биодеградацию материала и замену его костной тканью (т. е. на первое место у таких материалов выходят биологические и коррозионные свойства).

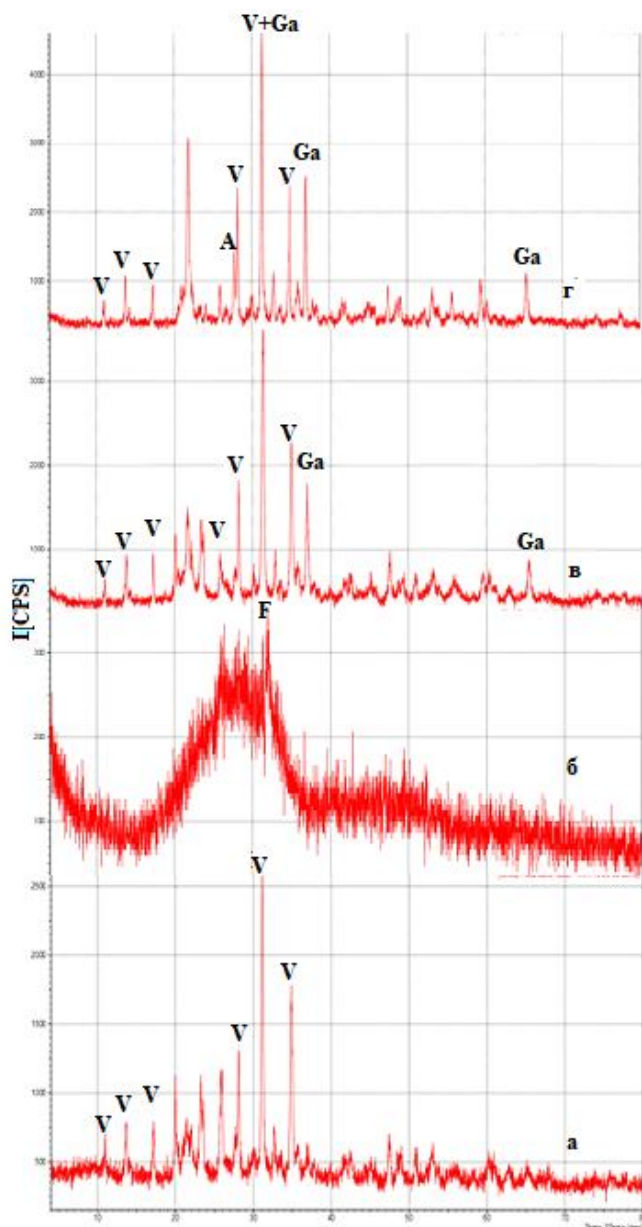
Активное развитие работы в области биосовместимых материалов из стекол, керамики, стеклокерамики получили в США, Финляндии, Японии, Германии, Китае, а также такие исследования проводятся в Латвии, России, Беларуси, Казахстане, Узбекистане [2—11]. Работы по созданию биоактивных стекол, ситаллов, керамики и композиционных материалов с их участием проводятся довольно интенсивно. Тем не менее следует при-

знать, что пока еще не разработаны оптимальные составы для имплантатов, адекватные костной ткани в различных частях опорно-двигательного аппарата человека.

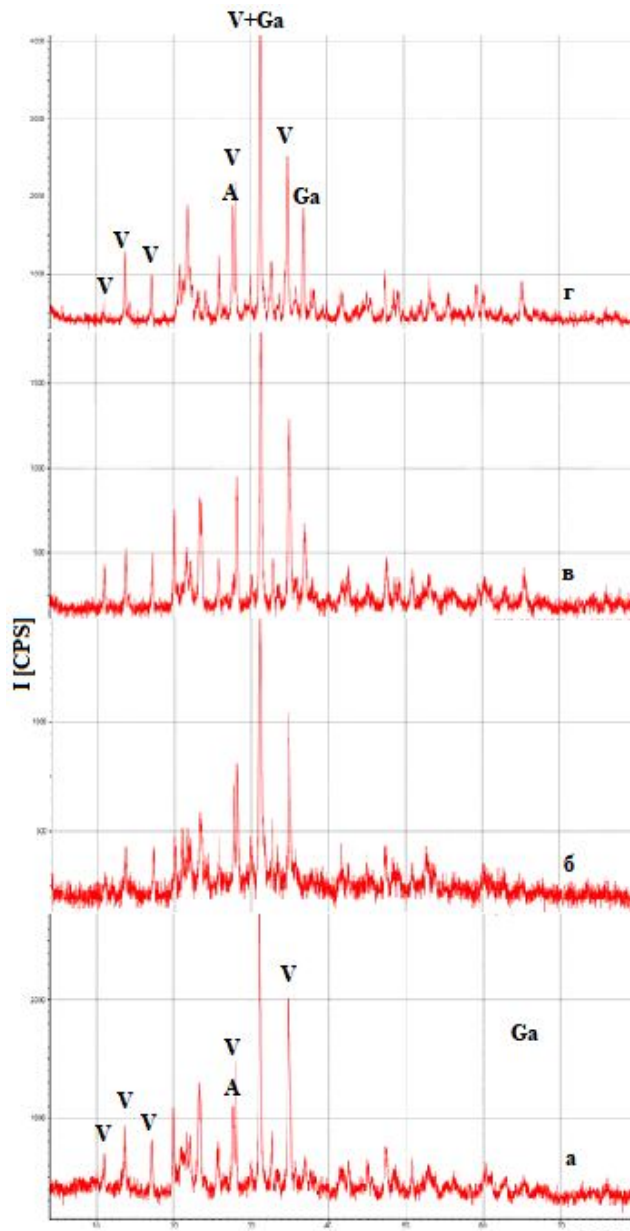
Как известно силикатные стекла, содержащие фосфаты относятся к биосовместимым. Целью исследования являлось изучение фазовых изменений при кристаллизации некоторых составов биосовместимых стекол, полученных в системе RO-CaF<sub>2</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>, где R – Zn и Mg, в некоторых случаях с добавлением В<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

### Исходные вещества и методы исследования

Для составления шихты стекол использовали реактивы (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>, MgO, CaCO<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, ZnO, В<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaF<sub>2</sub> марки ч.д.а. Синтез стекол осуществляли методом плавления в корундовых тиглях в электрической печи с силитовыми нагревателями при температуре 1450 °C. Синтезированные стекла кристаллизовали в муфельной печи, на воздухе в интервале температур 700-1000 °C. Рентгенографический анализ закри-



V - витлокит, А - анортит, F - фторапатит, Ga - ганит  
Рисунок 1 – Дифрактограмма закристаллизованного стекла состава С-1 при температуре: а – 700; б – 800; в – 900; г – 1000 °С.



V - витлокит, А - анортит, F - фторапатит, Ga - ганит  
Рисунок 2 – Дифрактограмма закристаллизованного стекла состава С-2 при температуре: а – 700; б – 800; в – 900; г – 1000 °С.

сталлизованных стекол осуществляли порошковым методом на дифрактометре XRD-6100 (Shimadzu, Japan).

### Результаты и обсуждение

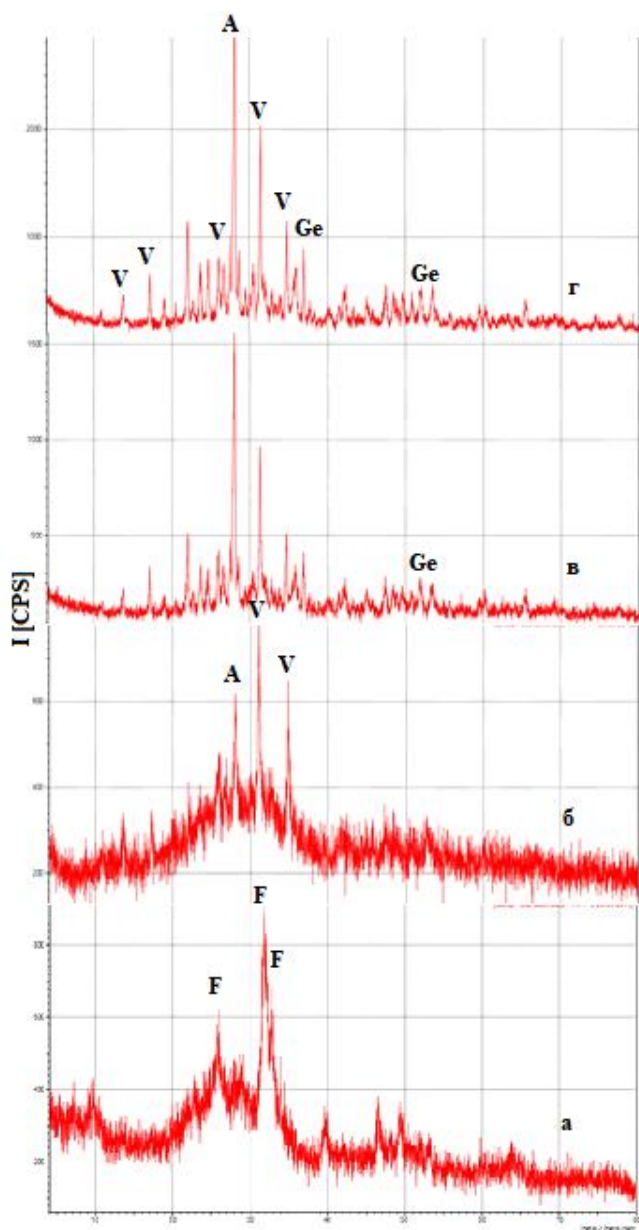
Исходный химический состав стекол, подвергшихся кристаллизации при температу-

ре 700-1000 °С, представлен в таблице 1. Фазовый состав закристаллизованных стекол определяли рентгенографическим методом. Полученные результаты рентгеновского анализа стекол после термообработки при соответствующей температуре представлены на рисунках 1-4.

Таблица 1

Химический состав стекол

Индекс стекла	Массовое содержание оксидов, %							
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	ZnO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaF <sub>2</sub>
С-1	4,32	3,67	17,01	-	37,87	34,81	-	2,32
С-2	4,32	3,67	27,04		25,20	35,9		3,87
С-3	37,0	6,0	32,0	7,0		15,0	2,0	1,0
С-4	19,60	16,69	27,36	4,18		20,26	9,09	2,82



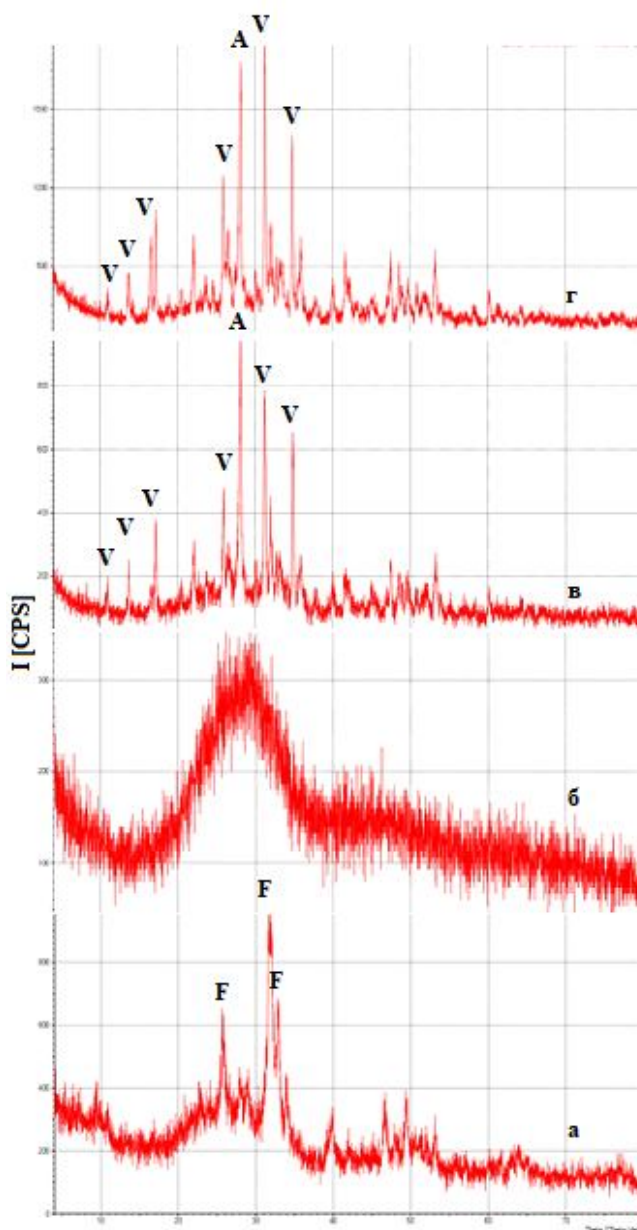
V - витлокит, А - анортит, F - фторапатит, Ge - геленит  
Рисунок 3 – Дифрактограмма закристаллизованного стекла состава С-3 при температуре: а – 700; б – 800; в – 900; г – 1000 °С.

Результаты определения фазового состава по данным дифрактограмм приведены в таблице 2.

В стекле состава С-1 после обжига при 700 °С в течение 1 часа образуются витлокит –  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  ( $d = 8,1; 6,5; 6,3; 5,2; 4,44; 4,03; 3,44; 3,17; 2,87; 2,74; 2,57 \text{ \AA}$ ) [14], с предположительно вошедшим изоморфно в структуру цинком. Температура 800 °С способствует образованию фторапатита –  $\beta\text{-Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$  ( $d = 2,80; 2,72; 1,84 \text{ \AA}$ ).

Вхождение в состав кристаллов фторапатита цинка снижает термическую стабильность структуры [12, 13].

Нестабильность этого соединения ввиду температурной неустойчивости при 800 °С приводит к частичной аморфизации



V - витлокит, А - анортит, F - фторапатит  
Рисунок 4 – Дифрактограммы закристаллизованного стекла состава С-4 при температурах: а – 700; б – 800; в – 900; г – 1000 °С.

структуры. Дальнейшее повышение температуры до 900 °С приводит к образованию более устойчивой структуры, содержащей цинк – образуется ганит –  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  ( $d = 2,86; 2,44; 1,43 \text{ \AA}$ ), а также стабилизируется витлокит. При температуре 1000 °С появляется основной рефлекс анортита –  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  ( $3,21 \text{ \AA}$ ).

Кристаллические вещества, присутствующие при температуре 900 °С сохраняются при температуре 1000 °С и, если судить по интенсивностям рефлексов, увеличиваются в количестве.

Аналогичные процессы можно констатировать в процессе температурных воздействий на стекло состава С-2. Вместе с тем, ввиду меньшего содержания цинка в составе

Таблица 2

Фазовый состав закристаллизованных стекол в зависимости от температуры кристаллизации

T, °C	Основные фазы закристаллизованных стекол							
	СК-1	I/I <sub>0</sub> основного пика	СК-2	I/I <sub>0</sub> основного пика	СК-3	I/I <sub>0</sub> основного пика	СК-4	I/I <sub>0</sub> основного пика
700	витлокит	100	витлокит	100	фторапатит	100	фторапатит	100
	анортит	36	анортит	32				
800	фторапатит	100	витлокит	100	витлокит	100	-	
			анортит	39	анортит	68		
900	витлокит	100	витлокит	100	витлокит	100	анортит	100
	анортит	38	ганит	24	анортит	58	витлокит	83
	ганит	37						
1000	витлокит	100	витлокит	100	анортит	100	витлокит	100
	ганит	53	анортит	44	витлокит	60	анортит	89
	анортит	42	ганит	35	геленит	9		

шихты процесс аморфизации при повышении температуры выше 700 °C происходит в существенно меньшей степени. Можно также отметить более раннее появление более четких рефлексов анортита, свидетельствующих о раннем появлении более четко сформированных кристаллов анортита, что можно связать с большим количеством кальция в составе стекла С-2. В остальном образовавшиеся кристаллические фазы идентичны тем, которые образовались в процессе термического воздействия на стекло состава С-1.

Вид дифрактограммы образца С-3, полученного после кристаллизации при температуре 700 °C, свидетельствует о большом остаточном содержании стеклофазы, образуется преимущественно фторапатит ( $d = 3,46; 2,80; 2,72; 1,95; 1,84 \text{ \AA}$ ) и небольшое количество анортита. В образцах кристаллизованных при 800 °C отсутствуют рефлексы фторапатита и присутствуют рефлексы, которые могут быть отнесены витлокиту и анортиту. В образцах, кристаллизованных при 900 °C возрастает интенсивность пиков витлокита и анортита, а также появляются рефлексы, отнесенные гелениту –  $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$  (2,43; 1,76 Å). После воздействия 1000 °C сохраняются фазовый состав закристаллизованного стекла не меняется.

Дифрактограмма закристаллизованного стекла состава С-4, полученного при температуре 700 °C, свидетельствует об образовании кристаллов фторапатита и наличии остаточной стеклофазы. Под воздействием 800 °C произошла аморфизация структуры. При 900

°C образовались кристаллы анортита и витлокита.

В образцах закристаллизованных при 1000 °C процессы кристаллизации тех же фаз усиливаются.

В таблице 2 обобщены результаты рентгенографических исследований закристаллизованных при разных температурах составов стекол С-1, С-2, С-3 и С-4.

Из полученных данных видно, что высокотемпературная обработка при температуре выше 900 °C способствует образованию витлокита, анортита и ганита для стекол состава С-1 и С-2. При 700 °C образуется наибольшее количество фторапатита.

Вид и количество образовавшихся дополнительных фаз зависит от состава первичного стекла и температуры кристаллизации.

### Заключение

Определен фазовый состав закристаллизованных биосовместимых стекол, полученных при температурных воздействиях в интервале 700-1000 °C. Установлено изменение фазового состава закристаллизованного стекла при изменении температуры кристаллизации и состава. Оба параметра существенно влияют на фазовый состав закристаллизованных стекол. В процессе кристаллизации идентифицированы фазы витлокита, фторапатита, анортита, ганита и геленита.

Работа выполнена при финансовой поддержке Государственного фонда фундаментальных исследований (грант ОТ-Ф-7-02).

**REFERENCES**

1. Hench L.L. The story of Bioglass. *J. Mater. Sci. Mater. Med.*, 2011, vol. 17, no.11, pp. 967-978.
2. Stroganova Ye. Ye., Mikhaylenko N. Yu., Moroz O. A. Biomaterialy na osnovestekla: nastoyashcheye i budushcheye [Glass-based biomaterials: present and future]. *Steklokeramika*, 2003, no. 5, pp. 23-24.
3. Malokov M. A., Lipochkin S. V., Mosin YU. M., Pimneva L. N. Keramika iz gidroksiapatitadlyameditsinskikh tseley [Hydroxyapatite ceramics for medical purposes]. *Steklokeramika*, 1991, no. 7, pp. 28-29.
4. Barinov S. M. Biokeramika na osnovefosfatovkal'tsiya [Calcium phosphate bioceramics]. Moscow, Nauka Publ., 2005. 204 p.
5. Solunin V. L., Shapovalov A. B., Vlasova Ye. B., Topilina L. A., Nikitin A. A., Nikitin D. A., Kedrov A. V. Novyye otchestvennyye implantatsionnyye materialy i ikh primeneniye v klinicheskoy praktike [New domestic implant materials and their application in clinical practice]. *Steklokeramika*, 2010, no. 12, pp. 27-30.
6. Safronova T. V., Putlyayev V. I., Avramenko O. A., Shekhirev M. A., Veresov A. G. Poroshok Sa-defitsitnog gidroksiapatitadlyapolucheniya keramik na osnovetrikal'tsiyfosfata [Powder of Ca-deficient hydroxyapatite for tricalcium phosphate-based ceramics]. *Steklokeramika*, 2011, no. 1, pp. 27-31.
7. Filippov YA. YU., Larionov D. S., Putlyayev V. I., Sokolov A. V., Koval'kov V. K., Agakhi K. A., Selezneva I. I., Nikonova YU. A. Reaktsionno-svyazannyye rezorbiruyemye fosfatnyye biomaterialy: polucheniye i ispytaniye invitro [Reaction-bound resorbable phosphate biomaterials: preparation and testing of invitro]. *Steklokeramika*, 2013, no. 8, pp. 35-40.
8. Silich L. M., Zayats N. I., Chudakov O. P., Shandyukova M. A. i dr. Sitally – bioimplantaty [Sitally – bioimplants]. *Steklokeramika*, 1992, no. 4, pp. 26-28.
9. Suleymenov S. T., Mirzakhodzhayev A. A., Yumankov A. P., Kravchenko V. V. Formirovaniye kristallicheskoystroyeniya biositallov pri termoradiatsionnoy obrabotke [The formation of the crystalline structure of biositall during thermal radiation treatment]. *Steklokeramika*, 1992, no. 5, pp. 26-27.
10. Hench L.L. Bioceramics. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1998, vol. 81, no. 7, pp. 1705-1728.
11. Aripova M. KH. Teoreticheskiye i tekhnologicheskiye osnovy sinteza biositallov, sodержashchikh ortofosfatmagniya, fluorapatit i anortit. Diss. dokt. tekhn. nauk [Theoretical and technological foundations of the synthesis of biocrystals containing magnesium orthophosphate, fluorapatite and anorthite. Dr. tech. sci. diss.]. Tashkent, 2005. 264 p.
12. Chinthaka Silva G. W., Hemmers O., Czerwinski K. R., Lindle D. W. Investigation of Nanostructure and Thermal Behavior of Zinc-Substituted Fluorapatite. *Inorganic Chemistry*, 2008, vol. 47, no. 17, pp. 7757-7767.
13. Jenifer A., Senthilarasan K., Sakthivel P. Synthesis And Characterization Of Zinc Doped Fluorapatite Nanoparticles Using Modified Wet Chemical Method. *International Journal of Advance Engineering and Research Development (IJAERD)* IC MNRE-2018, vol. 5, Special no. 07, April-2018, pp. 1-7.
14. Hafezi M., Abbasi-shahni M., Zamanian A., Hesaraki S. *Preparation and characterization of Whitlockite-merwinite nanocomposite*. January 2013. <https://www.researchgate.net/publication/276882046>