

**С.Ю. САЕНКО**, д-р техн. наук, нач. отдела, ИФТТМТ ННЦ «ХФТИ»,  
**В.А. ШКУРОПАТЕНКО**, канд. физ.-мат. наук, ст. науч. сотр., ИФТТМТ  
ННЦ «ХФТИ»,  
**Р.В. ТАРАСОВ**, науч. сотр., ИФТТМТ ННЦ «ХФТИ»,  
**С.А. САВИНА**, инж.-исслед. 2 кат., ИФТТМТ ННЦ «ХФТИ»,  
**Е.А. УЛЫБКИНА**, мл. науч. сотр., ИФТТМТ ННЦ «ХФТИ»,  
**Ф.В. БЕЛКИН**, вед. инж.-исслед., ИФТТМТ ННЦ «ХФТИ»,  
**Д.А. КОЛЕСНИКОВ**, нач. лаб., НИУ «БелГУ», Белгород, Россия,  
**М.Г. КОВАЛЕВА**, ст. науч. сотр., НИУ «БелГУ», Белгород, Россия

## ПОЛУЧЕНИЕ ФТОРАПАТИТА ОСАЖДЕНИЕМ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

В данной работе исследовалась возможность получения фторапатита двух составов  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$  и  $\text{Ca}_9\text{Sr}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$  методом химического осаждения растворов исходных компонентов. С помощью рентгенофазового анализа (РФА) показано, что образование фторапатита происходит в результате реакции между растворами исходных компонентов. При термообработке полученных порошков методом РФА установлено, что по сравнению с фторапатитом полученным с помощью твердофазной реакции, фторапатит, полученный осаждением из водных растворов содержит меньшее количество ТКФ. Максимальное значение плотности (~92 % от теоретической) достигнуто для образцов термообработанных при температуре 1250 °С и времени выдержки 6 часов.

**Ключевые слова:** радиоактивные отходы, иммобилизация, фторапатит, рентгенофазовый анализ, дифференциально-термический анализ.

**Введение.** Минералы и синтетические соединения со структурным типом апатита образуют большое семейство:  $\text{A}_{10}(\text{BO}_4)_6\text{X}_2$  (А – Ca, Sr, Ba, Pb, Na, Cd, Fe, K, Li, редкоземельные элементы; В – P, Si, As, Cr, V, S; X – F, Cl, OH, O, Br,  $\text{CO}_3$ ). Апатиты нашли свое применение во многих сферах, в том числе, биологии, медицине, электронике и др. [1]. Активированные редкоземельными элементами, они используются как люминесцентный и лазерный материалы. Апатиты – это катализаторы и ионообменники в химической технологии. Так как апатиты являются неорганической составляющей костей и зубов человека, они нашли широкое применение в стоматологии и ортопедии. Благодаря широкому спектру изо- и гетеровалентных замещений, высокой химической и радиационной стойкости апатиты рассматриваются как

© С.Ю. Саенко, В.А. Шкуропатенко, Р.В. Тарасов, С.А. Савина, Е.А. Улыбкина,  
Ф.В. Белкин, Д.А. Колесников, М.Г. Ковалева, 2014

перспективные материалы для иммобилизации высокоактивных отходов (ВАО).

Основной составляющий минерал группы апатита – это фторапатит  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ . Материал для иммобилизационной матрицы должен отвечать определенным требованиям, например, обладать необходимыми теплофизическими свойствами, отсутствием фазовых превращений, радиационной стабильностью, высокими механическими свойствами, устойчивостью к агрессивным средам. Этими качествами в полной мере обладают соединения с кристаллической структурой фторапатита. Кроме того, эта матрица интересна тем, что в ее структуре возможны многочисленные замещения. В частности, атомы кальция могут быть замещены некоторыми металлами, в том числе стронцием.

Существуют различные технологии синтеза фторапатита, такие как твердофазные реакции, золь–гель, гидротермальные методы и другие. Целью данной работы является получение кальциевого фторапатита и фторапатита со стронцием совместным осаждением растворов исходных компонентов.

**Экспериментальная часть.** Для получения фторапатита  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$  использовали такие компоненты: нитрат кальция  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , двухзамещенный фосфат аммония  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ , фторид аммония  $\text{NH}_4\text{F}$ , которые были взяты в необходимой стехиометрии.

Получение  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$  осуществляли по следующей реакции:



Процесс получения кальциевого фторапатита методом химического осаждения включал следующие стадии [2]:

- приготовление водных растворов исходных компонентов необходимой концентрации. В дистиллированной воде растворили навеску  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . Отдельно в дистиллированной воде растворили навески  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  и  $\text{NH}_4\text{F}$ .

- смешивание исходных растворов. Раствор  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  (0,3 М) и  $\text{NH}_4\text{F}$  по капле, при постоянном перемешивании, переливали в подогретый раствор  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (0,5 М) (50 °С). pH = 9 – 9,5 регулировали добавлением гидроксида аммония  $\text{NH}_4\text{OH}$ .

- получение порошка кальциевого фторапатита. Промывку осадка, сушку на воздухе, измельчение и термообработку полученного порошка проводили в интервале температур 900 – 1250 °С, в течение 1 часа.

Для введения стронция в структуру фторапатита использовали азотно-кислый стронций  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ .  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  добавляли к раствору  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ .

Получение стронцийсодержащего фторапатита осуществляли аналогично получению кальциевого фторапатита:



Термообработку порошка проводили на воздухе в электропечи СУОЛ-0,25.1/12-М1.

Дифференциально-термический анализ и термогравиметрический анализ (ДТА/ТГА) выполняли на термоанализаторе SDT Q600 V20.9 Build 20 в интервале температур 50 – 1300 °С, скорость нагрева 10 °С/мин.

Исследование фаз проводили методом рентгенофазового анализа (РФА) на установке ДРОН-1,5, в медном излучении с применением никелевого селективного фильтра.

Исследование распределения по размерам микрочастиц проводили с помощью лазерного дифракционного анализатора размера частиц «Analysette 22 NanoТес».

Образцы формовали в виде таблеток диаметром 14 мм и высотой 5 – 7 мм методом холодного двухстороннего осевого прессования на гидравлическом прессе при давлении прессования 240 МПа.

Кажущуюся плотность ( $\rho_{\text{каж}}$ ) образцов после спекания определяли гидростатически по ГОСТ 2409 – 95.

**Результаты и их обсуждение.** На рис.1 представлены данные РФА порошков, полученных совместным осаждением растворов исходных компонентов, кальциевого  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$  и стронцийсодержащего  $\text{Ca}_9\text{Sr}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$  фторапатита.

На данных дифрактограммах присутствуют линии только одной фазы –  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$  (рис. 1а) и  $\text{Ca}_9\text{Sr}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$  (рис. 1б), соответственно. В отличие от фторапатитов, полученных реакцией в твердой фазе [3], образование фторапатитов при химическом соосаждении происходит непосредственно в результате реакции между растворами исходных компонентов. Дифференциально-термический и термогравиметрический анализ (ДТА/ТГА) полученных при химическом осаждении порошков  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$  и  $\text{Ca}_9\text{Sr}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$  показал наличие эндотермических пиков с минимумами при 100°С, которые соответ-

ствуют удалению сорбированной воды (рис.2).

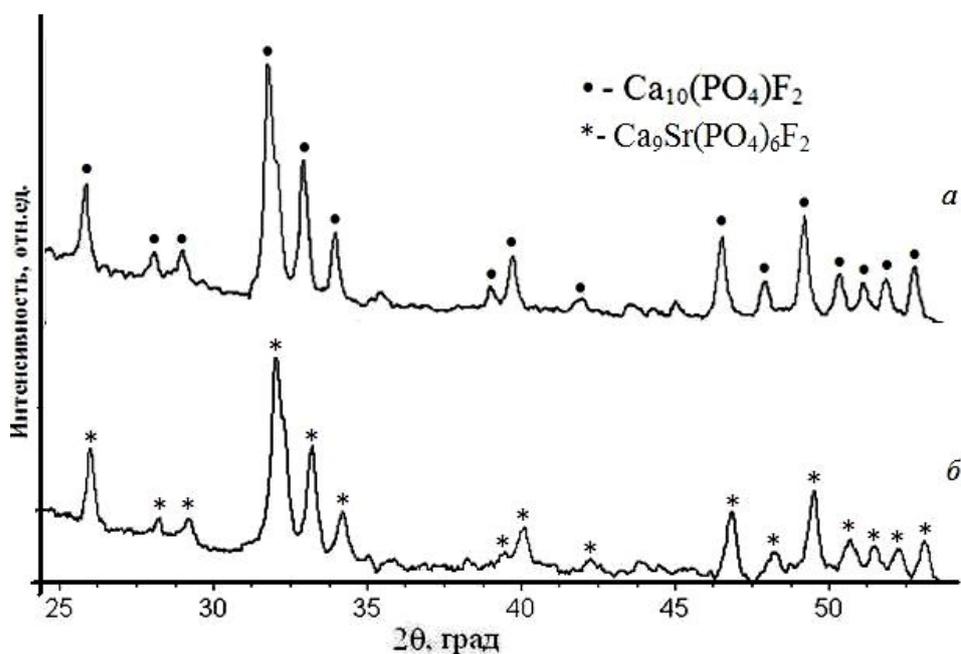


Рис. 1 – Дифрактограммы исходных порошков: а –  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ , б –  $\text{Ca}_9\text{Sr}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ .

Небольшой эндотермический пик в интервале температур 900–1000 °С на рис. 2, вероятно, связан с началом термического разложения фторапатита по реакции [4]:

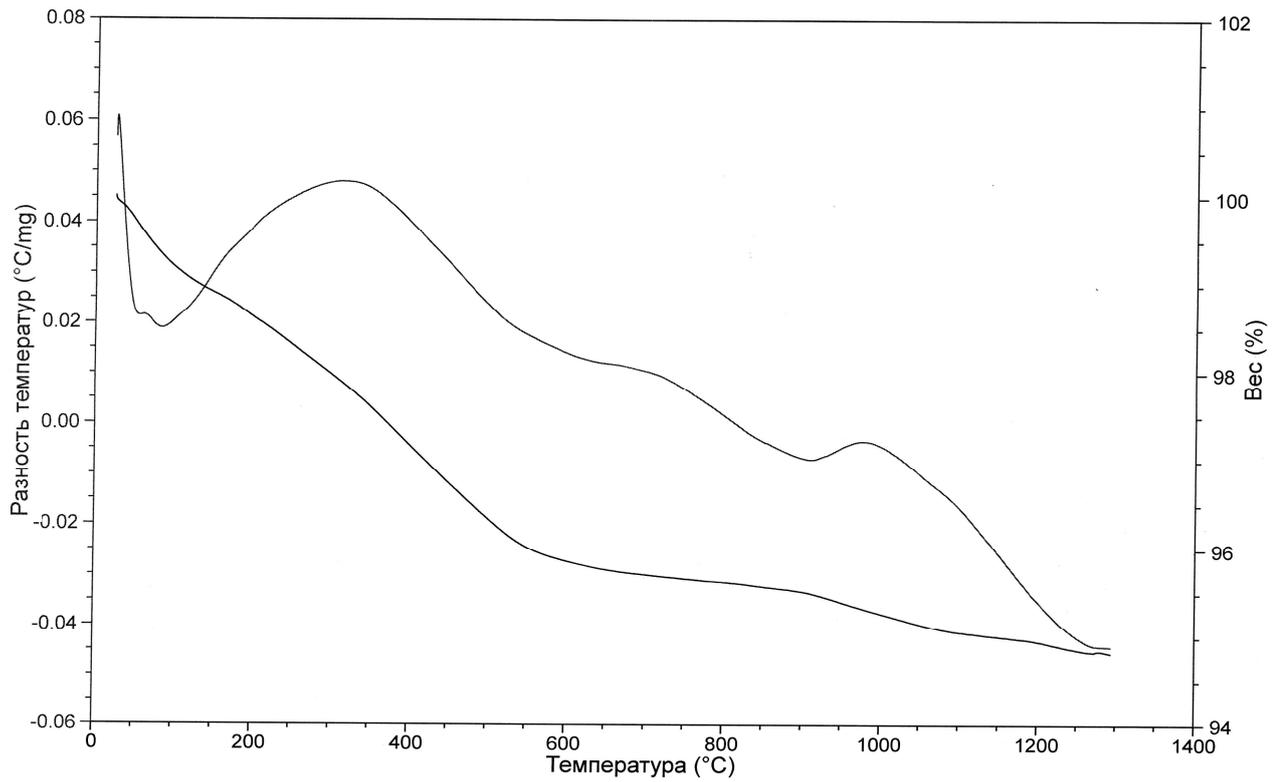


Результаты РФА термообработанных порошков фторапатита, полученных при химическом осаждении из растворов, подтверждают термическое разложение синтезированных фторапатитов в указанной области температур.

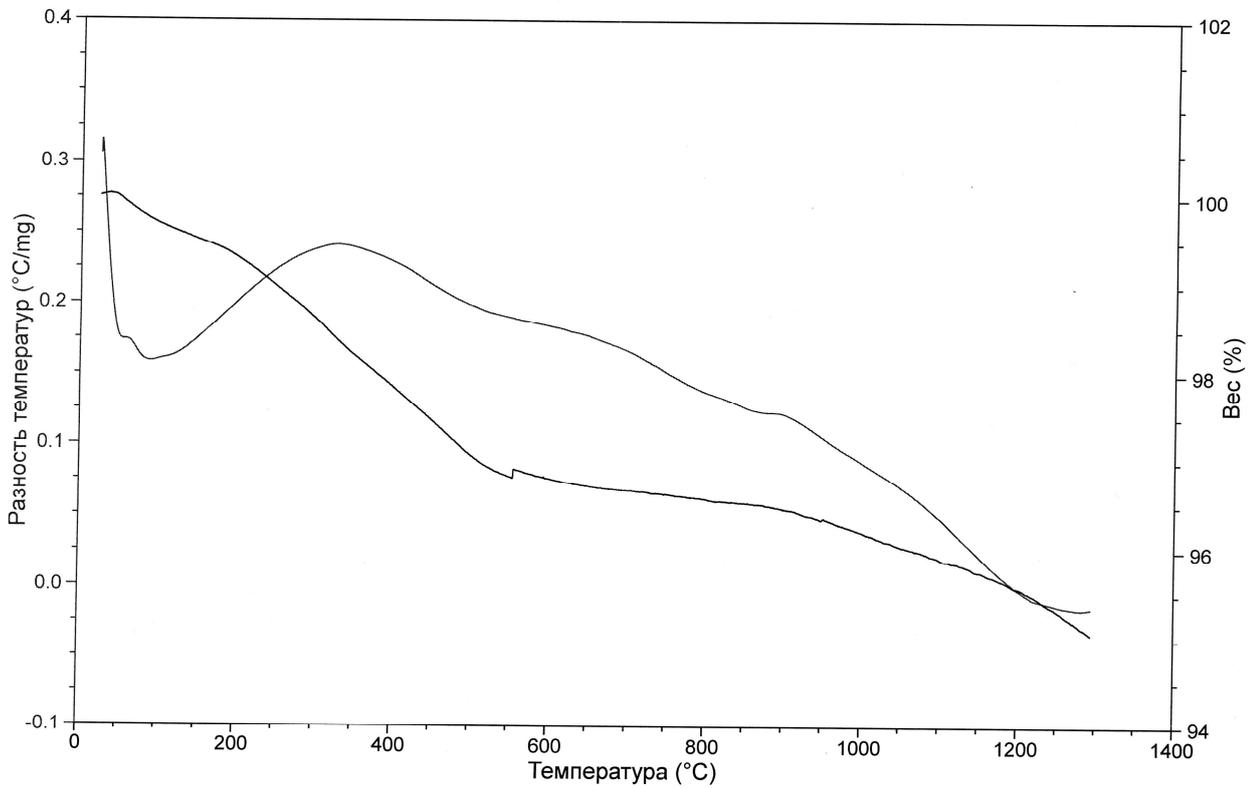
После термообработки при 900 °С порошка кальциевого фторапатита (рис. 3а) наблюдается одна линия трикальцийфосфата малой интенсивности.

Повышение температуры термообработки до 1150 °С не влияет на фазовый состав кальциевого фторапатита, в то время как на дифрактограмме стронцийсодержащего фторапатита наблюдается увеличение количества линий  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  по сравнению с  $\text{Ca}_9\text{Sr}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$  термообработанным при 900 °С (рис. 4).

Увеличение температуры до 1250 °С приводит к исчезновению линии данного фосфата на дифрактограмме кальциевого фторапатита (рис. 5 а) и уменьшению интенсивности и количества линий на дифрактограмме стронцийсодержащего фторапатита (рис. 5 б).



а



б

Рис. 2 – ДТА/ТГА: а –  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ , б –  $\text{Ca}_9\text{Sr}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ .

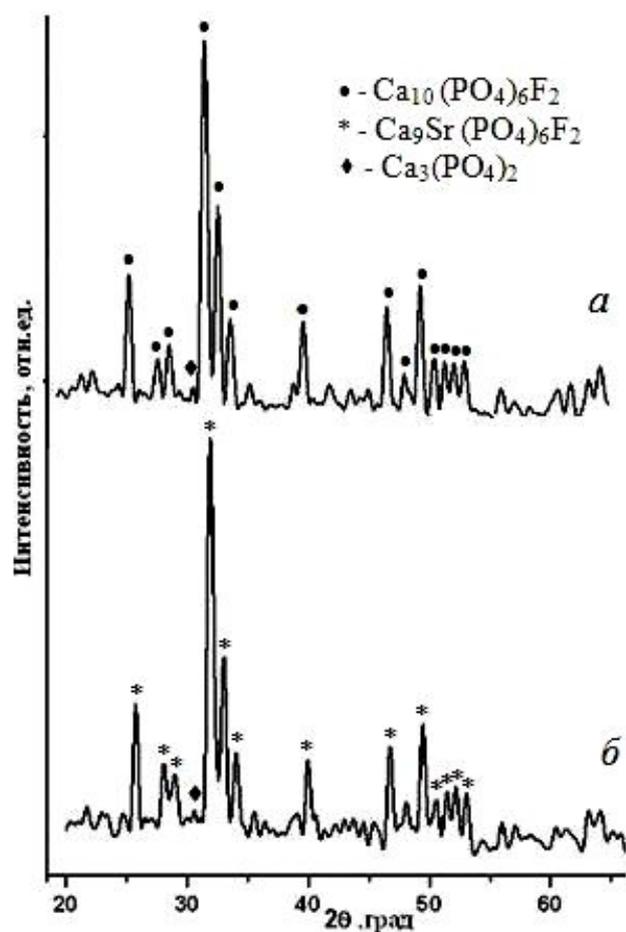


Рис. 3 – Дифрактограммы после термообработки при 900 °С, в течение 1 часа:  
а –  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ , б –  $\text{Ca}_9\text{Sr}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ .

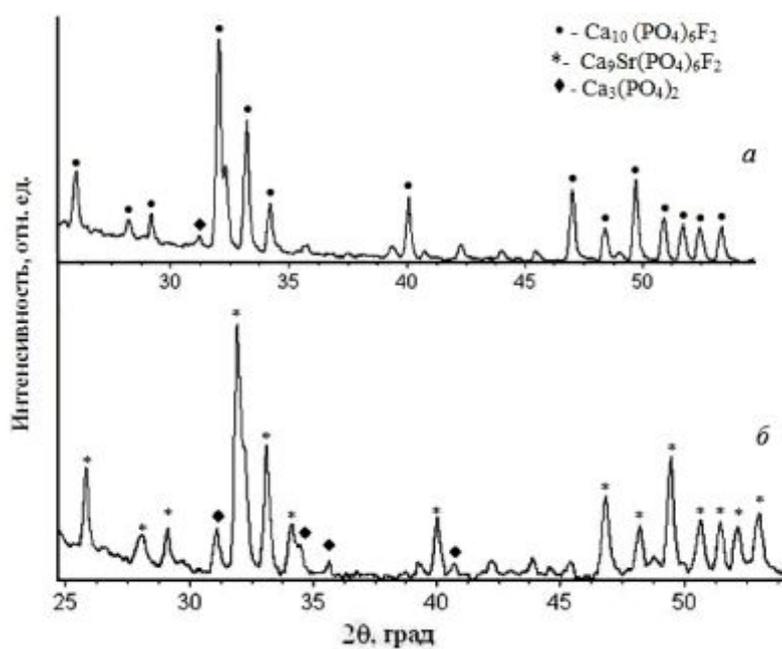


Рис. 4 – Дифрактограммы после термообработки при 1150 °С, в течение 1 часа:  
а –  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ , б –  $\text{Ca}_9\text{Sr}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ .

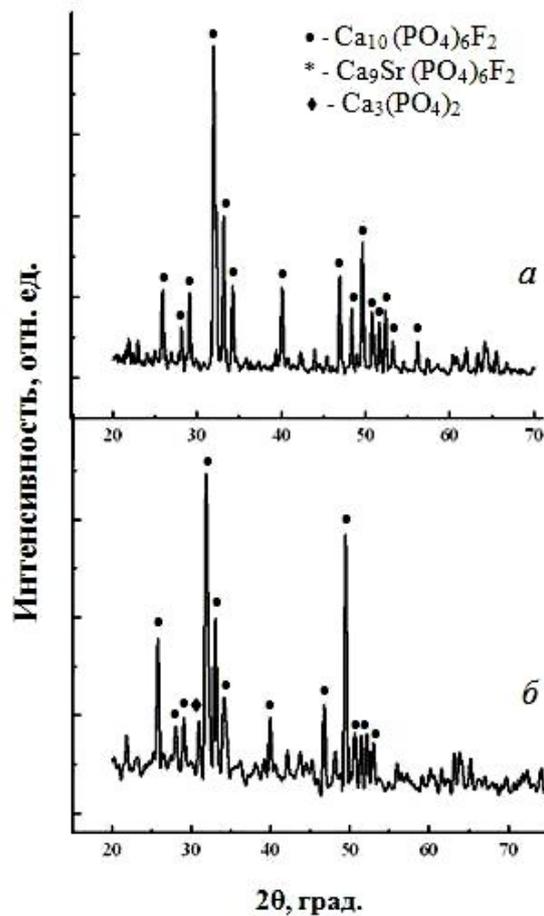


Рис. 5 – Дифрактограммы после термообработки при 1250°C, в течение 1 часа: а –  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ , б –  $\text{Ca}_9\text{Sr}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ .

Установлено, что средний размер частиц  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$  составляет 16,91 мкм, удельная площадь поверхности –  $15949,51 \text{ см}^2/\text{см}^3$ . Средний размер частиц  $\text{Ca}_9\text{Sr}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$  составляет 26,22 мкм, удельная площадь поверхности –  $9864,82 \text{ см}^2/\text{см}^3$ .

Кривая распределения частиц порошка  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$  представлена тремя участками (рис. 6а).

Первый участок представляют частицы порошка с узким распределением по размерам в диапазоне 0,12 – 5 мкм.

Второй участок – частицы порошка с размерами от 5 и до 16 мкм.

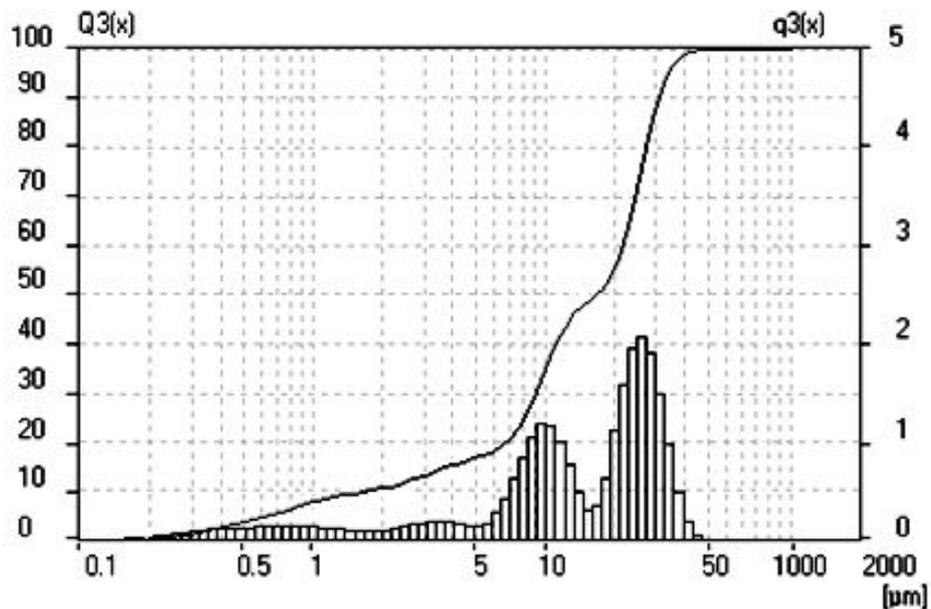
И третий – в диапазоне 16 – 50 мкм.

Частицы порошка стронцийсодержащего фторапатита распределены в более широком диапазоне и имеют два участка на кривой распределения: от 0,1 и до 10 мкм и от 10 и до 100 мкм (рис. 6б).

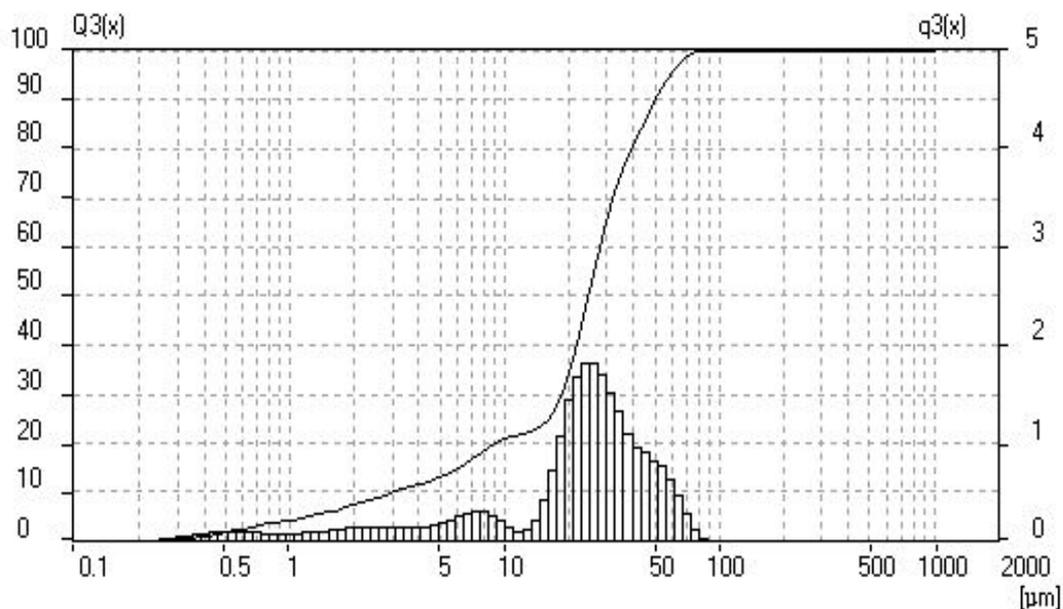
При этом наблюдается увеличение среднего размера частиц порошка по сравнению с кальциевым фторапатитом. Увеличение среднего размера час-

тиц порошка фторапатита было отмечено и авторами работы [5] при частичной замене кальция магнием.

Гистограммы порошков кальциевого и стронцийсодержащего фторапатита, обработанных при температурах 1000 °С и 900 °С, соответственно, приведены на рис. 6.



а



б

Рис. 6 – Распределение по размерам микрочастиц образцов: а –  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ ,  $T_{\text{синт.}} = 1000 \text{ }^\circ\text{C}$ , 1 час; б –  $\text{Ca}_9\text{Sr}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ ,  $T_{\text{синт.}} = 900 \text{ }^\circ\text{C}$ , 1 час.

Для исследования спекания полученных порошков фторапатита были подготовлены образцы методом холодного двухстороннего осевого прессования на гидравлическом прессе.

Спекание образцов проводили в интервале температур 1000 – 1250 °С, в течение 6 часов на воздухе.

На рис.7 представлена зависимость относительной плотности фторапатитов  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$  (а) и  $\text{Ca}_9\text{Sr}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$  от температуры спекания.

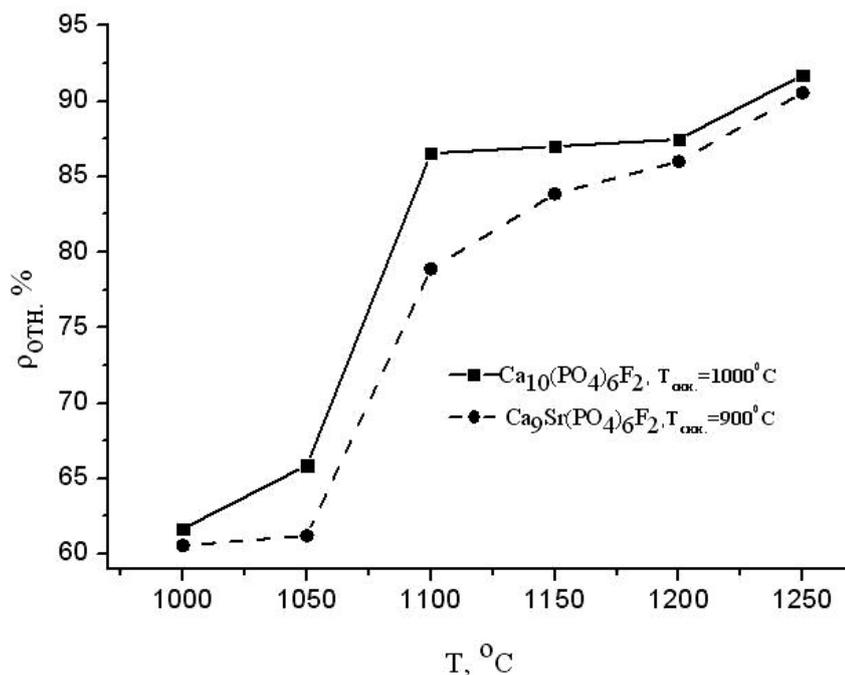


Рис. 7. – Зависимость относительной плотности  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$  и  $\text{Ca}_9\text{Sr}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$  от температуры спекания

По результатам измерения плотностей было установлено, что при температуре 1250 °С наблюдается максимальное значение относительной плотности для кальциевого фторапатита и фторапатита, содержащего стронций (90 – 92 %). Известно, что химическая стойкость фосфатных материалов уменьшается при переходе от фторапатита → гидроксилapatит → трикальцийфосфат [6]. Поэтому количество трикальцийфосфата в материале матрицы на основе фторапатита для иммобилизации ВАО должно быть минимальным.

Термообработка фторапатита, полученного химическим осаждением растворов исходных компонентов, приводит к образованию незначительного количества ТКФ, содержание которого уменьшается с увеличением температуры обработки до 1250 °С.

## Выводы.

Методом химического соосаждения получен фторапатит составов  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$  и  $\text{Ca}_9\text{Sr}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ .

Установлено, что, в отличие от твердофазного синтеза, образование фторапатита при химическом осаждении происходит непосредственно в результате реакции между растворами исходных компонентов.

С помощью РФА и ДТА/ТГА показано, что термообработка при температурах выше  $900^\circ\text{C}$  кальциевого и стронцийсодержащего фторапатитов, полученных химическим осаждением, приводит к образованию небольшого количества ТКФ.

Спеканием на воздухе при температуре  $1250^\circ\text{C}$  получены образцы кальциевого и стронцийсодержащего фторапатита с относительной плотностью (91 – 92 %).

**Список литературы:** 1. Шпак А.П. Апатиты / А.П. Шпак, В.Л. Карбовский, В.В. Трачевский. – К.: Академперіодика, 2002. – 414 с. 2. Eslami H. Synthesis and characterization of nanocrystalline fluorinated hydroxyapatite powder by a modified wet-chemical process / H. Eslami, M. Solati-Hashjin, M. Tahriri // Journal of Ceramic Processing Research. – 2008. – Vol. 9. – P. 224 – 229. 3. Шкуропатенко В.А. Синтез стронциевого фторапатита на основе пирофосфата кальция / [В.А. Шкуропатенко, Р.В. Тарасов, Е.А. Прудывус и др.] // Вопросы атомной науки и техники. – 2012. – Вып. 5 (81). – Серия: Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение. – С. 98 – 105. 4. Чайкина М.В. Механохимические процессы и механизм преобразования энергии при индентировании монокристаллов / М.В. Чайкина // Химия в интересах устойчивого развития. – 2009. – Вып. 17. – С. 653 – 666. 5. Nasr S. Sintering Behavior of Magnesium-Substituted Fluorapatite Powders Prepared by Hydrothermal Method / S. Nasr, K. Bouzouita // Bioinorganic Chemistry and Applications. – 2011. – Vol. 2011. – P. 35 – 44. 6. Каназава Т. Неорганические фосфатные материалы / Т. Каназава. – К.: – Наукова думка, 1998. – 296 с.

**Referens:** 1. Shpak A.P. Apatite / A.P. Shpak, V.L. Karbovskiy, V.V. Trachevskiy. – Kyev: Academperiodika, 2002. – 414 p. 2. Eslami H. Synthesis and characterization of nanocrystalline fluorinated hydroxyapatite powder by a modified wet-chemical process / H. Eslami, M. Solati-Hashjin, M. Tahriri // Journal of Ceramic Processing Research. – 2008. – Vol. 9. – P. 224 – 229. 3. Shkuropatenko V.A. Synthesis strontium fluorapatite on a basis calcium pyrophosphate / [V.A. Shkuropatenko, R.V. Tarasov, K.A. Prudyvus et. all] // Problems of atomic science and technology. – 2012. – Vol. 5 (81). – Series: Physics of radiation effect and radiation materials science. – P. 98 – 105. 4. Chaikina M. V. Mechanochemical processes and the mechanism of energy conversion during indentation of single crystals / M.V. Chaikina // Chemistry for Sustainable Development, 2009. – Vol. 17. – P. 653 – 666. 5. Nasr S. Sintering Behavior of Magnesium-Substituted Fluorapatite Powders Prepared by Hydrothermal Method / S. Nasr, K. Bouzouita // Bioinorganic Chemistry and Applications. – 2011. – Vol. 2011. – P. 35 – 44. 6. Kanazawa T. Inorganic phosphate materials / T. Kanazawa. – Kyev: – Naukova Dumka, 1998. – 296 p.

Поступила в редколлегию (Received by the editorial board) 24.03.2014

**Получение фторапатита осаждением из водных растворов / С.Ю. САЕНКО, В.А. ШКУРОПАТЕНКО, Р.В. ТАРАСОВ, С.А. САВИНА, Е.А. УЛЫБКИНА, Ф.В. БЕЛКИН, Д.А. КОЛЕСНИКОВ, М.Г. КОВАЛЕВА // Вісник НТУ «ХПІ». – 2014. – № 28 (1071). – (Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія). – С. 117 – 127. – Бібліогр.: 6 назв. – ISSN 2079-0821.**

У даній роботі досліджувалася можливість здобуття фторапатиту двох складів  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$  та  $\text{Ca}_9\text{Sr}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$  методом хімічного осадження розчинів вихідних компонентів. За допомогою рентгенофазового аналізу (РФА) показано, що утворення фторапатита відбувається в результаті реакції між розчинами вихідних компонентів. При термообробці отриманих порошків методом РФА встановлено, що в порівнянні з фторапатитом отриманим реакцією в твердій фазі, фторапатит, отриманий осадженням містить меншу кількість ТКФ. Максимальне значення щільності (~ 92 % від теоретичної) досягнуте для зразків термооброблених при температурі 1250 °С і часі витримки 6 годин.

**Ключові слова:** радіоактивні відходи, іммобілізація, фторапатит, рентгенофазовий аналіз, диференціально-термічний аналіз.

**Receipt fluorapatite by the method of the chemical besieging of water solutions / S.YU. SAYENKO, V.A. SHKUROPATENKO, R.V. TARASOV, S.A. SAVINA, K.A. ULYBKINA, F.V. BELKIN, D.A. KOLESNIKOV, M.G. KOVALEVA // Visnik NTU “KhPI”. – 2014. – № 28 (1071). – (Seriya: Khimiya, khimichna tekhnolohiya ta ekolohiya). – P. 117 – 127. – Bibliogr.: 6 names. – ISSN 2079-0821.**

In this work possibility of receipt of fluorapatite of two compositions of  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$  and  $\text{Ca}_9\text{Sr}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$  was probed by the method of the chemical besieging of solutions of initial components. It is set by x-ray diffraction (XRD), that formation of fluorapatite takes place as a result of reaction between solutions of initial components. At heat treatment of the got powders it is set the method of RFA, that as compared to a fluorapatite got a reaction in a solid phase, fluorapatite, got besieging contains less of TKF. The maximal value of closeness (~ 92 % from theoretical) is attained for standards heat-treated at the temperature of 1250 °C and time of self-control 6 hours.

**Keywords:** radioactive wastes, immobilization, fluorapatite, X-ray diffraction, differential thermal analysis.