

К. Т. Н. Т. В. Сафронова¹ (✉), к. х. н. В. И. Путляев¹, д. х. н. В. К. Иванов²,
д. х. н. А. В. Кнотько¹, к. х. н. Т. Б. Шаталова¹

¹ ФГБОУ ВПО «Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова»,
Москва, Россия

² ФГБУН «Институт общей и неорганической химии РАН имени Н. С. Курнакова»,
Москва, Россия

УДК 666.3-127.001.5

ПОРОШКОВЫЕ СМЕСИ НА ОСНОВЕ ГИДРОФОСФАТА АММОНИЯ И КАРБОНАТА КАЛЬЦИЯ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ БИОСОВМЕСТИМОЙ ПОРИСТОЙ КЕРАМИКИ В СИСТЕМЕ $\text{CaO-P}_2\text{O}_5$

Рассмотрены порошковые смеси, содержащие гидрофосфат аммония и карбонат кальция, предназначенные для получения биосовместимой пористой керамики в системе $\text{CaO-P}_2\text{O}_5$. Порообразование в заготовках на основе рассмотренных порошковых смесей при нагревании происходит благодаря протеканию процессов газовой выделения в присутствии расплава в системах $\text{NH}_3\text{-H}_2\text{O-CO}_2\text{-CaO-P}_2\text{O}_5$ или $\text{CO}_2\text{-CaO-P}_2\text{O}_5$. Образование газовой фазы обусловлено выделением газообразной воды и аммиака, термогидролизом полифосфата кальция, разложением карбоната кальция, окислением карбонизованных органических соединений, оставшихся в порошковой смеси в виде сопутствующего продукта реакции синтеза карбоната кальция.

Ключевые слова: биосовместимая пористая керамика, система $\text{CaO-P}_2\text{O}_5$, гидроксипатит, трикальцийфосфат, пирофосфат кальция, полифосфат кальция, гетерогенная реакция, пористость.

ВВЕДЕНИЕ

Технология керамики предполагает использование однофазных порошков и многокомпонентных смесей, гомогенизация которых осуществляется смешиванием порошков, различающихся фазовым и гранулометрическим составами. Такое смешивание компонентов называют физической гомогенизацией, которая позволяет достичь уровня гомогенизации, ограниченного размером частиц. Обычно свойства смешиваемых компонентов таковы, что на стадии подготовки исходных порошковых смесей невозможно или не предусматривается протекание химических реакций.

Твердофазный синтез как вариант гетерофазного синтеза, протекающий при высоких температурах из физически гомогенизированных порошковых смесей, используют для получения различных фосфатов кальция. Синтезированные таким образом фосфаты кальция применяют для создания материалов медицинского назначения, материалов, обладающих специфическими люминесцентными или электрофизическими свойствами, а также при получении минераль-

ных удобрений. При высокой температуре с использованием гетерофазного синтеза из физически гомогенизированных порошковых смесей могут быть получены порошки гидроксипатита (ГАП, $\text{Ca/P} = 1,67$), трикальцийфосфата (ТКФ, $\text{Ca/P} = 1,5$), пирофосфата кальция (ПФК, $\text{Ca/P} = 1$) и полифосфата кальция (ПолиФК, $\text{Ca/P} = 0,5$). Получение таких фосфатов кальция в системе $\text{CaO-P}_2\text{O}_5$ возможно из оксидов, образующих систему. Однако работа с этими оксидами не слишком удобна из-за их химических свойств. Оксид кальция при хранении преобразуется в карбонат. Для сохранения стехиометрического соотношения, задаваемого реакцией, необходима предварительная термообработка CaO при высокой температуре. Предпочтительным представляется подход, при котором для подготовки исходной смеси используют устойчивые при хранении и безопасные в работе прекурсоры оксидов кальция и фосфора, например карбонат кальция и гидрофосфат аммония.

Так, для получения тетракальциевого фосфата при высокой температуре использовали порошковые смеси, содержащие дигидрофосфат аммония и ацетат кальция [1]. Эти соединения при термическом разложении можно рассматривать как прекурсоры оксидов фосфора и кальция. Таким образом, для получения фосфатов кальция следует использовать стехиометрические смеси порошков, в которых



Т. В. Сафронова
E-mail: t3470641@yandex.ru

Таблица 1. Примеры двухкомпонентных порошковых смесей для получения в результате гетерофазной реакции фосфатов кальция с заданным соотношением Са/Р

Целевая фаза в порошке или в керамике		Примеры порошковых смесей	
Са/Р	обозначение, формула целевого фосфата кальция	вещество с соотношением Са/Р большим, чем в заданной фазе	вещество с соотношением Са/Р меньшим, чем в заданной фазе
1,67	ГАП, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	CaCO_3 $\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_2\text{O}$	ПФК, $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ Порошок измельченного метафосфатного стекла
1,5	β -ТКФ, $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	CaCO_3 ГАП ГАП CaCO_3	β -ТКФ, $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ПФК, $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ ПФК, $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$
1,0	β -ПФК, $\beta\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$	β -ТКФ, $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	Порошок измельченного метафосфатного стекла
0,5	ПолиФК, $(\text{Ca}(\text{PO}_3)_2)_n$	β -ТКФ, $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ CaCO_3 β -ПФК, $\beta\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$

компоненты имеют соотношения Са/Р, отличающиеся от заданного в большую и меньшую сторону.

Примеры двухкомпонентных порошковых смесей для получения фосфатов кальция с заданным соотношением Са/Р в результате гетерофазной реакции представлены в табл. 1. Все фосфаты кальция рассматриваются как перспективные для использования в качестве материалов для костных имплантатов, или носителей лекарственных средств (β -ПФК — $\beta\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$, ПолиФК — $(\text{Ca}(\text{PO}_3)_2)_n$), или как лекарственные препараты, широко представленные в настоящее время на рынке (ГАП — $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, β -ТКФ — $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$). Например, для получения ГАП (Са/Р = 1,67) может быть использована смесь, состоящая из ТКФ (Са/Р = 1,5) и карбоната кальция (Са/Р = ∞), а для получения ТКФ (Са/Р = 1,5) — смесь, состоящая из ПФК (Са/Р = 1) и карбоната кальция (Са/Р = ∞). Стехиометрические порошковые смеси, содержащие компоненты с отличающимися от заданного соотношениями Са/Р, могут быть использованы для получения не только порошков, но и керамических материалов. Керамика с фазовым составом, включающим ТКФ, была получена из порошковых смесей ГАП (Са/Р = 1,67) и монетита $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Са/Р = 1) [2]. Состав такой смеси предполагает протекание спекания, сопровождающегося гетерогенной реакцией, а также выделение вещества (H_2O) в газообразной форме, что способствует формированию пористой, шероховатой поверхности материала.

Гетерофазные реакции были использованы для получения пористых материалов для костных имплантатов при дублировании по-

ристой матрицы природного коралла, который обрабатывают растворимыми соединениями, содержащими фосфат-ион, такими как фосфорная кислота или гидрофосфат аммония. При термообработке коралл (карбонат кальция CaCO_3 , Са/Р = ∞) взаимодействует с H_3PO_4 или $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ (Са/Р = 0), образуя однофазный (гидроксиапатит, Са/Р = 1,67), двухфазный (гидроксиапатит/трикальцийфосфат или трикальцийфосфат/пирофосфат) или трехфазный (гидроксиапатит/трикальцийфосфат/пирофосфат) материал [3]. Недостатками этого метода являются ограниченная доступность такого сырьевого материала, как коралл, а также трудность контролирования процесса формирования микроструктуры.

Фосфаты кальция и фосфаты магния получали при термообработке порошковых смесей карбоната кальция, карбоната магния и гидрофосфата аммония, взятых в стехиометрических соотношениях, при 900 °С [4]. Состав полученных в результате гетерофазной реакции порошков характеризуется молярным соотношением Me/P (где $\text{Me} = \text{Ca}, \text{Mg}$), близким к 1,5. Данный способ предложен для получения порошков, содержащих одновременно фосфаты кальция и магния. Кроме того, эти материалы получены из природных компонентов (карбонатов кальция и магния) и не предназначены для использования в медицине.

Для получения обжигом при 1150 °С керамики на основе β -ПФК использовали порошок $\beta\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$, предварительно синтезированный в результате протекания гетерофазной реакции в стехиометрической смеси порошков карбоната кальция CaCO_3 и гидрофосфата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ при молярном соотношении Са/Р,

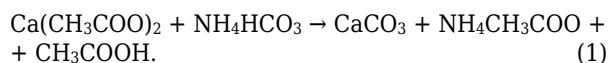
равном 1 [5]. Использование для получения керамики на основе ТКФ (Са/Р = 1,5) спекания, сопровождающегося гетерогенной (твердофазной) реакцией в порошковой системе, состоящей из ГАП (Са/Р = 1,67) и ПФК (Са/Р = 1), приводит к формированию микроструктуры материала с размерами зерен 200–400 нм [6]. Бифазный материал, содержащий ГАП и ТКФ, был получен термообработкой кальцинированной кости животных (фазовый состав соответствует ГАП), обработанной водными растворами $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ различной концентрации [7].

Традиционной стадией в технологии высокотехнологичной керамики специального назначения является прокаливание порошков гидроксидов или оксалатов для получения оксидов [8]. Данная стадия служит для предотвращения нежелательного порообразования вследствие выделения газообразных продуктов. Такая стадия необходима при получении высокоплотной и прочной керамики. Керамические материалы для костных имплантатов должны быть остеокондуктивными и остеиндуктивными, т. е. обладать свойствами, способствующими остеогенезу. Известно, что костные клетки положительно воспринимают поверхность, обладающую шероховатостью порядка 1–10 мкм. Формирование такой поверхности может быть обусловлено термическим разложением намеренно внесенных соединений, способных к образованию газообразных продуктов. Именно поэтому использование в качестве исходных порошков для получения керамики медицинского назначения на основе фосфатов кальция смеси компонентов, способных к выделению газообразных продуктов при термообработке, допустимо и даже желательно.

Приведенные выше рассуждения и примеры получения фосфатов кальция в результате гетерогенной реакции явились основой для настоящего исследования, цель которого — получение керамических материалов с различным соотношением Са/Р из порошковых, физически гомогенизированных смесей карбоната кальция и гидрофосфата аммония.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для подготовки модельных смесей использовали коммерчески доступный реактив гидрофосфата аммония (предварительно измельченный) и синтетический карбонат кальция. Карбонат кальция получали методом осаждения из раствора по реакции



При проведении синтеза были использованы водные растворы ацетата кальция и гидрокарбоната аммония концентрацией 0,5 М. Синтезированный порошок карбоната кальция, содержащий сопутствующий продукт реакции, после сушки дезагрегировали в ацетоне, затем после удаления среды дезагрегации пропускали через сито с размером ячеек 200 мкм. Механическое измельчение гидрофосфата аммония и дезагрегацию синтезированного порошка карбоната кальция проводили при добавлении ацетона в планетарную мельницу «FritschAnalysette 5» (модель 05.32) (материал помольных барабанов ZrO_2 , объем 80 мл, радиус 3,5 см) с использованием мелющих тел из ZrO_2 (диаметр 0,8 см, масса 1 г). Дезагрегацию и измельчение проводили при массовом соотношении мелющие тела : порошок : ацетон = 5 : 1 : 1. После помола или дезагрегации и испарения ацетона порошки протирали через сито с размером ячеек 200 мкм.

Порошковые смеси, включающие карбонат кальция и гидрофосфат аммония, взятые в стехиометрических соотношениях для ГАП, ТКФ, ПФК и ПолиФК (табл. 2), готовили пересыпанием компонентов, пропуская смесь через сито 5 раз. Образцы в виде таблеток диаметром 12 мм прессовали из подготовленных смесей под давлением 50 МПа. Для исследования изменения фазового состава порошкового материала образцы обжигали в интервале 700–1100 °С с шагом в 100 °С и с выдержкой при конечной температуре 2 ч при скорости нагрева 5 °С/мин. Расчет количества исходных веществ для получения целевых фосфатов кальция выполняли по следующим реакциям, которые номинально отражают протекание синтеза и формально могут иметь вид:

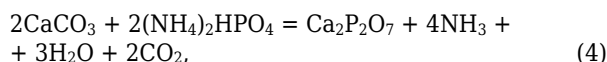
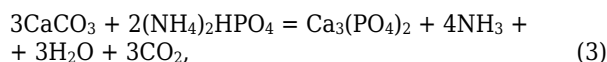
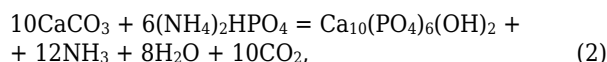


Таблица 2. Состав исходных смесей для получения керамики с различным соотношением Са/Р

Номер смеси	Обозначение	Са/Р	Состав исходных смесей, мол. % / мас. %	
			CaCO_3	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$
1	ГАП	1,67	62,5/55,8	37,5/44,2
2	ТКФ	1,5	60,0/53,2	40,0/46,8
3	ПФК	1	50,0/43,1	50,0/56,9
4	ПолиФК	0,5	33,3/27,4	66,7/72,6

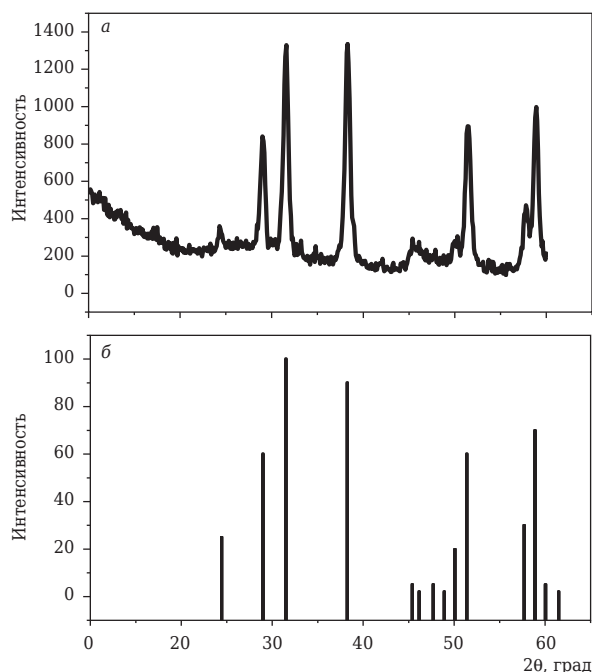
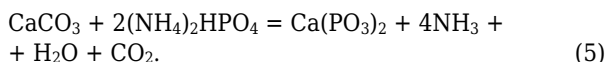


Рис. 1. Данные РФА синтезированного карбоната кальция (а) и данные для карточки 33-286, соответствующей CaCO_3 в виде ватерита (б)



Рис. 2. Микрофотография порошка синтезированного карбоната кальция



Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили на дифрактометре «Rigaku D/Max-2500», Япония, с вращающимся анодом. Съемку проводили в режиме на отражение с использованием $\text{Cu K}\alpha$ -излучения ($2\theta = 2 \div 60$ град с шагом по 0,02 град, скорость регистрации спектров в непрерывном режиме съемки 5 град/мин). Для качественного определения фаз использовали базу данных ICDD PDF2. Термический анализ (ТА) проводили на термоанализаторе «Netzsch 1200». Скорость нагрева 10 °С/мин, интервал температур 30–1150 °С. Масса образца составляла не менее 10 мг. Состав образующейся при разложении образцов газовой фазы исследовали при помощи квадрупольного масс-спектрометра «QMS 403C Aëolos», совмещен-

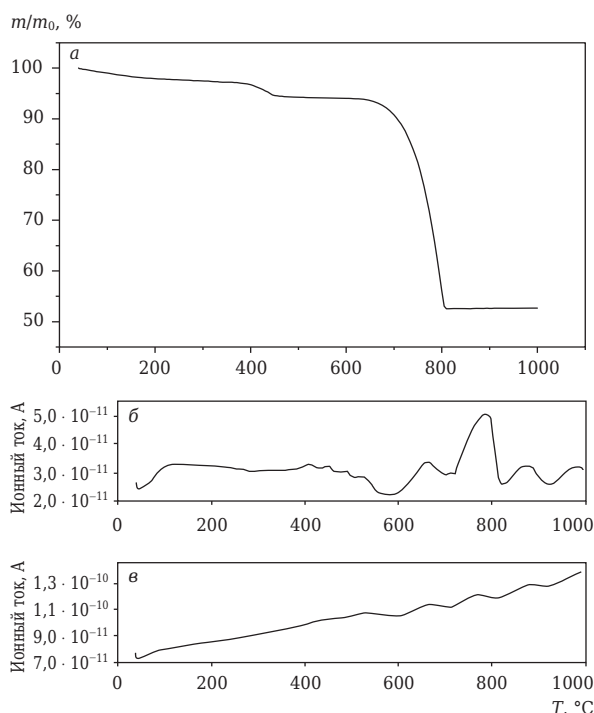
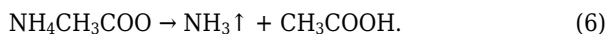


Рис. 3. Данные ТА порошка CaCO_3 (ватерит), синтезированного из гидрокарбоната аммония и ацетата кальция: а — зависимость массы от температуры; б, в — зависимости ионного тока от температуры для ионов с массовым числом 44 (б) и 18 (в)

ного с термоанализатором «STA 409 PC Luxx» (Netzsch, Германия). Масс-спектры записывали для массовых чисел 18 (H_2O), 44 (CO_2), 17 (NH_3 , OH^-), 15 (NH_4^+). Микроструктуру образцов изучали на растровом электронном микроскопе (РЭМ) «LEO Supra 50VP» (CarlZeiss, Германия). Съемку проводили в режиме низкого вакуума при ускоряющем напряжении 20 кВ.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Порошок, полученный по реакции (1), после синтеза содержал карбонат кальция в форме ватерита (рис. 1) и сопутствующий продукт реакции — ацетат аммония. Микрофотография синтезированного порошка (рис. 2), на которой все частицы имеют сферическую форму, подтверждает данные РФА. При сушке и хранении синтезированного порошка карбоната кальция происходит разложение ацетата аммония по реакции

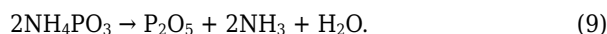
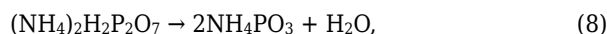
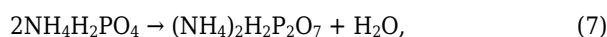


Синтезированный порошок обладал характерным запахом. При этом методом РФА ацетат аммония обнаружен не был. Данные термического анализа (рис. 3) свидетельствуют о том, что общая потеря массы порошка составляет около 50 %, а процесс потери массы протекает

в две ступени, которым соответствуют интервалы 380–460 и 640–810 °С. При этом первый этап, скорее всего, соответствует разложению сопутствующего продукта реакции, а второй этап отражает разложение карбоната кальция на оксид кальция и углекислый газ. Масс-спектрометрический контроль подтверждает присутствие в газовой фазе ионов с массовым числом 44, соответствующим CO_2 , во всем интервале от 40 до 1000 °С; при этом следует отметить пики при 650, 780 и 880 °С в обоих интервалах.

Общая потеря массы гидрофосфата аммония (рис. 4) при нагревании до 1000 °С составила 70 %. При этом могут быть выделены три заметные ступени в интервалах 120–180 °С (13 %), 200–580 °С (27 %) и 580–630 °С (30 %). Между первой и второй ступенью, а также после третьей ступени наблюдается монотонная потеря массы, характеризующаяся незначительной скоростью изменения массы. Данные масс-спектрометрии позволяют объяснить потерю массы на первом этапе преимущественно удалением аммонийных групп (пик на зависимости ионного тока для частиц с массой 15 а.е.м.). Зависимость ионного тока для ионов с массовым числом 18 от температуры свидетельствует о выделении воды в интервале от 130 до 640 °С с пиком при 210 °С. Потеря массы для третьей ступени обусловлена продуктами, ионный ток от которых зафиксирован не был. Предположительно, это продукты, которые не могут быть зафиксированы используемым масс-спектрометрическим оборудованием, рабочая камера которого прогревается до 300 °С. Среди таких продуктов — оксид фосфора, полифосфорные кислоты и/или полифосфат аммония.

Полагают, что разложению дигидрофосфата на воздухе предшествует плавление при 200 °С, затем в интервале 450–650 °С образуется оксид фосфора, который возгоняется выше 650 °С [1]. Другие исследователи [9] относят эндотермический пик в области 200 °С не к плавлению, а к процессам разложения, которые могут быть формально отражены реакциями, протекающими в интервале 140–500 °С, разделить температурные интервалы для которых не представляется возможным:



В результате проведенного авторами настоящей статьи визуального политермического анализа гидрофосфата аммония было обнаружено формирование расплава при 180 °С. Та-

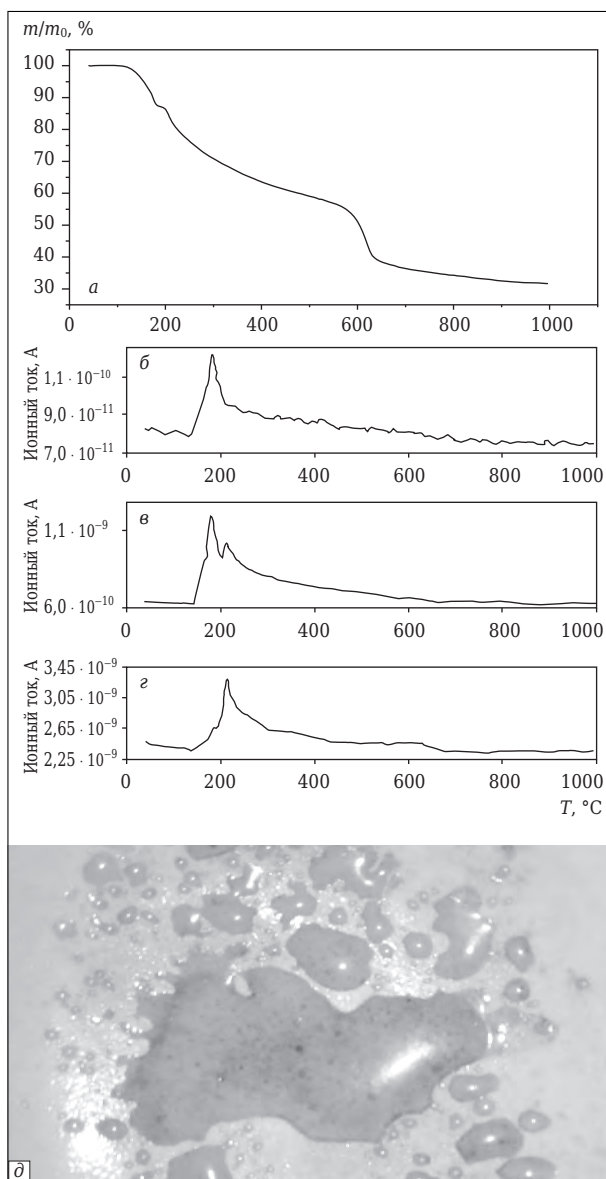
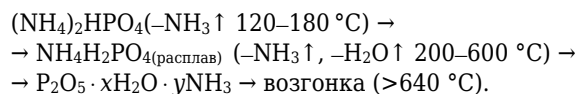


Рис. 4. Данные ТА порошка гидрофосфата аммония, предварительно измельченного в ацетоне: *a* — зависимость массы от температуры; *б–г* — зависимость ионного тока от температуры для ионов с массовым числом 15 (*б*), 17 (*в*) и 18 (*г*); *д* — визуальный ТА порошка $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ (компонента исходных порошковых смесей) после нагревания до 180 °С

ким образом, термолиз гидрофосфата аммония можно представить следующей схемой:



Важно отметить, что образующийся около 200 °С расплав обладает кислотными свойствами и способен реагировать с CaCO_3 .

Исходные компоненты для модельных порошковых смесей были взяты в количествах, обеспечивающих молярное соотношение Ca/P в модельных смесях 1–4 (см. табл. 2), как в

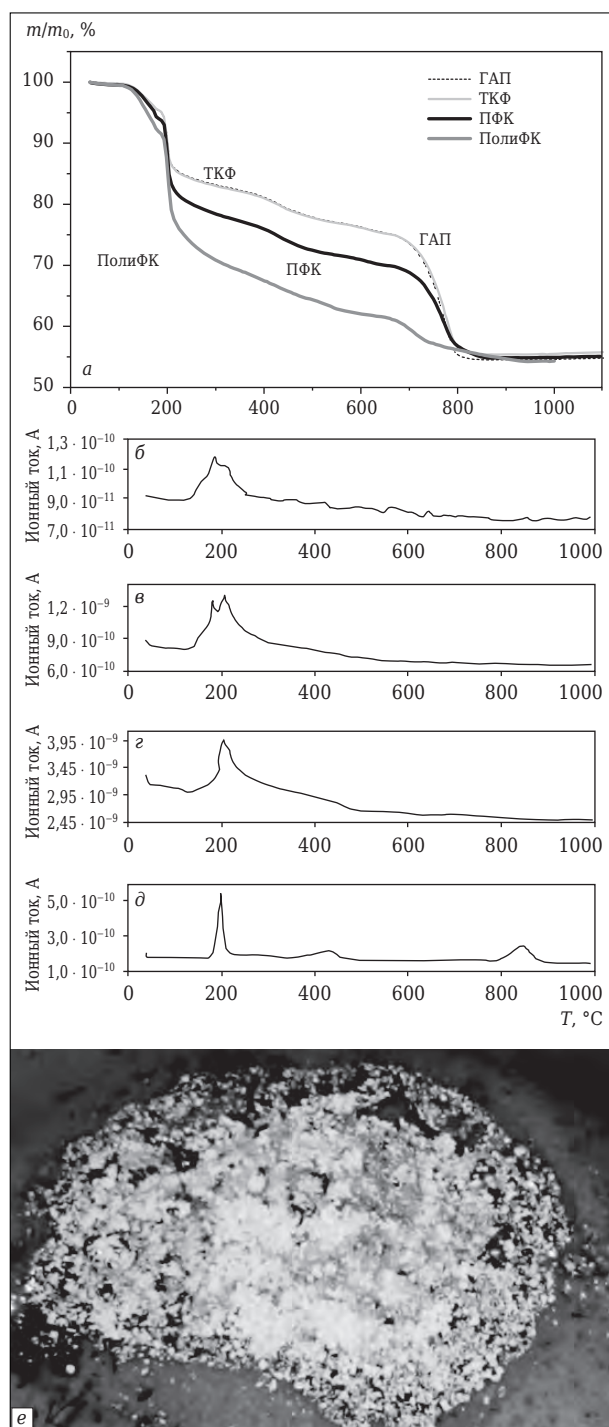
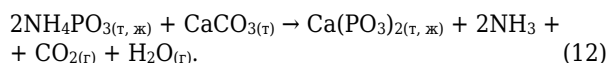
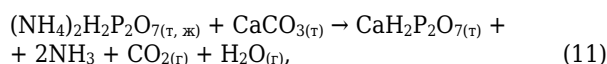
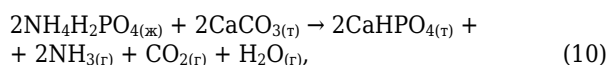


Рис. 5. Зависимость массы от температуры для порошковых смесей из гидрофосфата аммония и карбоната кальция (а); зависимости ионного тока от температуры для ионов с массовым числом 15 (б), 17 (в), 18 (г) и 44 (д); визуальный ТА порошковой смеси на ПолиФК после нагревания до 180 °С (е)

гидроксиапатите (ГАП), трикальцийфосфате (β-ТКФ), пирофосфате кальция (β-ПФК) и полифосфате кальция (ПолиФК) соответственно. В результате протекания гетерогенных реакций (2)–(5) при нагревании из этих смесей планировали получить ГАП, ТКФ, ПФК и ПолиФК.

На рис. 5 показаны данные ТА порошковых смесей, состав которых представлен в табл. 2. Общая потеря массы всех порошковых смесей составляет около 45 %, что соответствует расчету по реакциям (2)–(5): 44 % для реакции (2) (ГАП), 45,0 % для реакции (3) (ТКФ), 45,2 % для реакции (4) (ПФК) и 45,6 % для реакции (5) (ПолиФК). Каждый образец теряет массу в интервале от 100 до 200 °С, при этом потеря массы тем больше, чем больше содержание гидрофосфата аммония в исходной порошковой смеси. Затем от 200 до 700 °С наблюдается плавное снижение массы, которое не может быть отнесено ни к разложению гидрофосфата кальция, ни к разложению карбоната кальция, а может лишь отражать взаимодействие продуктов термического разложения гидрофосфата аммония и карбоната кальция по реакциям (10)–(12):



Данные масс-спектрометрических исследований индивидуального карбоната кальция (см. рис. 3) и порошковой смеси карбоната кальция и гидрофосфата аммония (см. рис. 5) содержат сигналы от ионов с массовым числом 44 (соответствует CO_2). Следует отметить, что интенсивное выделение CO_2 при температурах около 200 °С для индивидуального карбоната кальция не наблюдается. Следовательно, пик на зависимости ионного тока для ионов с массовым числом 44 от температуры может быть обусловлен лишь взаимодействием исходных компонентов порошковой смеси при относительно низких температурах (до 300 °С). Можно предположить как взаимодействие расплава дигидрофосфата аммония с карбонатом кальция, так и взаимодействие продуктов термического разложения дигидрофосфата аммония с карбонатом кальция. Для состава 4 (см. табл. 2) выделение CO_2 завершается до 750 °С, что позволяет предполагать взаимодействие карбоната кальция и фосфорсодержащих компонентов в широком интервале температур, которое завершается до температуры начала разложения карбоната кальция как индивидуального соединения.

Для составов 1–3 характерный для индивидуального карбоната кальция этап потери массы на кривых потери массы присутствует. При этом потеря массы в интервале 700–800 °С

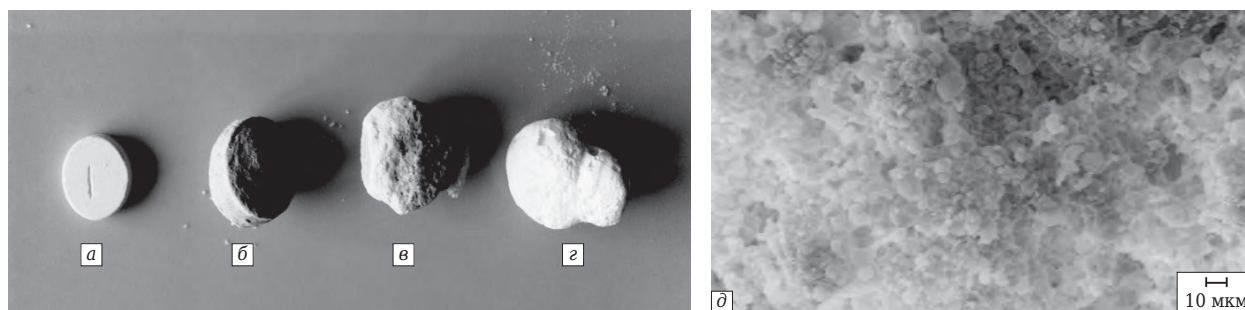


Рис. 6. Образцы: 1 — ГАП (а), 2 — ТКФ (б), 3 — ПФК (в), 4 — ПолиФК (з) после обжига при 900 °С в течение 2 ч и микрофотография образца 3 после обжига при 1000 °С в течение 2 ч (д)

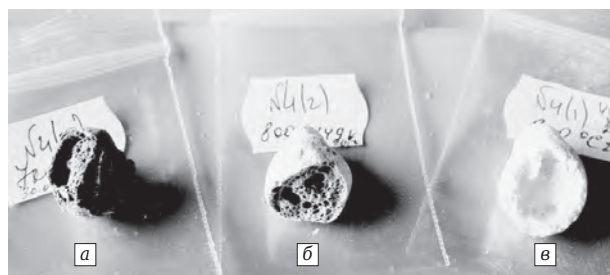


Рис. 7. Образцы 4 (на ПолиФК) после обжига в течение 2 ч при 700 (а), 800 (б) и 900 °С (в)

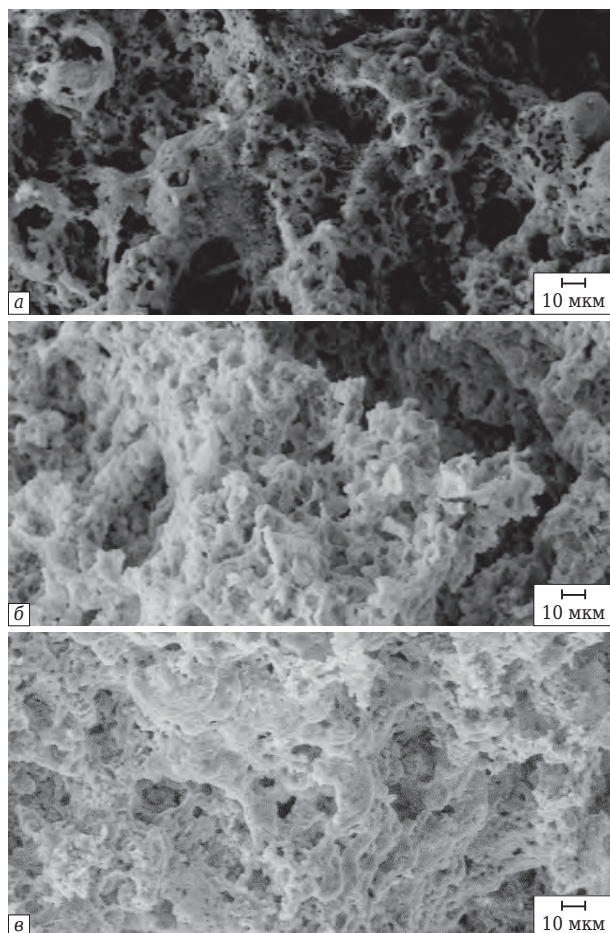


Рис. 8. Микрофотографии сколов образца 4 (на ПолиФК) после обжига при 700 (а), 800 (б) и 900 °С (в) в течение 2 ч

тем больше, чем выше соотношение Са/Р в исходных смесях. Монотонно нарастающий сигнал в масс-спектрах от ионов H_2O^+ для состава 4 косвенно может подтверждать образование гидроортофосфата и гидропирофосфата кальция, которые при дальнейшем нагревании будут подвергаться дегидратации с образованием соответственно пирофосфата кальция и полифосфата кальция. Мало заметная потеря массы при 400 °С для составов 1–3 может отражать как процесс удаления карбонизованных органических компонентов, замеченный для индивидуального карбоната кальция, так и преобразование гидратированных фосфата и пирофосфата кальция.

В образце, содержащем $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$, $\text{CaH}_2\text{P}_2\text{O}_7$, CaHPO_4 , $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$, CaCO_3 и CaO , могут протекать реакции взаимодействия между этими компонентами, которые, как указано в табл. 1, могут образовывать ряд соединений, в которых соотношение Са/Р будет располагаться между 0,5 (полифосфат кальция) и ∞ (карбонат или оксид кальция). Исход реакции определяют соотношение компонентов, а также отсутствие (как при проведении ТА) или наличие изотермической выдержки при конечной температуре (как при использовании термообработки с изотермическими выдержками). Данные визуального анализа (рис. 6, 7), РЭМ (рис. 8) и РФА (табл. 3) для образцов (см. табл. 2) после обжига в интервале 700–1100 °С в течение 2 ч свидетельствуют о том, что при использовании стехиометрических соотношений в исходной порошковой смеси получаются пористые материалы с фазовым составом, отличным от заданного. Так, из смеси 1 (на ГАП) или 2 (на ТКФ) получен материал, содержащий ГАП и СаО. Из смеси 3 (на ПФК) получен материал, содержащий ТКФ и СаО. И лишь материал из смеси 4 (на ПолиФК) обладал биосовместимым фазовым составом, который был представлен в основном β -ПФК, после обжига в интервале 700–800 °С. У всех образцов наблюдали отклонение от заданного состава, связанное с потерей фосфатсодержащего

Таблица 3. Данные РФА образцов после обжига при различных температурах (в скобках — номера карточек PDF2)

Состав		Фазовый состав образцов после обжига при различных температурах, °С				
номер	обозначение	700	800, 850	900	1000	1100
1	ГАП	–		ГАП (9–432), CaO (37–1497)		
2	ТКФ	–		ГАП (9–432), CaO (37–1497)		
3	ПФК	–		ТКФ (9–169), CaO (37–1497)		
4	ПолиФК	ПолиФК (79–700), ПФК (9–346), CaO (37–1497), аморфная фаза	ПолиФК (79–700), β-ПФК (9–346), ПФК (9–346)	–	–	–

компонента. Предположительно, его потеря может происходить вследствие разложения фосфата аммония с испарением полифосфорной кислоты, а также протекания термогидролиза полифосфата кальция с образованием полифосфорной кислоты. Благодаря протеканию этих процессов в образцах 1 и 2 после обжига в интервале 800–1100 °С наблюдали избыточное против заданного содержание оксида кальция (см. табл. 3).

Усадка образца 1 (на ГАП) после обжига в интервале 800–1100 °С заметной не была и находилась в интервале 1–3 %. Оценка усадки образцов 2–4 была затруднительна, поскольку наблюдалось вспучивание (см. рис. 5). Вспученные пористые образцы обладали достаточной прочностью для механической обработки обтачиванием для придания формы. Относительная плотность образцов состава 1 в интервале 800–1100 °С менялась от 50 до 65 %. Уплотнение образцов этого состава можно оценить как неудовлетворительное. Можно предположить, что присутствие CaO в порошковых заготовках состава 1 при обжиге в интервале 800–1100 °С препятствовало уплотнению. Относительная плотность образца 2 в интервале 800–1100 °С менялась от 50 до 40 %. У образцов 3 и 4 после обжига в интервале 700–900 °С плотность составляла 10–20 %. Размер пор 100–2000 мкм. Обжиг при 900 °С образца 4 (на ПолиФК) привел к образованию полости внутри образца, т. е. к его макронеоднородности (см. рис. 6).

Формирование пористости в рассматриваемых образцах обусловлено выделением газа в присутствии вязкого расплава. В области относительно низких температур (~200 °С) расплав образуется из дигидрофосфата аммония (см. рис. 4, д). Газообразная фаза образуется в результате выделения воды и протекания реакции взаимодействия карбоната кальция и дигидрофосфата аммония. В области относительно высоких температур (~800 °С) основным источником газа, безусловно, является карбонат кальция. Источником расплава явля-

ется полифосфат кальция, который формируется в рассматриваемой порошковой смеси из карбоната кальция и гидрофосфата аммония. Согласно фазовой диаграмме CaO–P₂O₅ значения минимальных эвтектических температур располагаются в интервале 500–750 °С. Именно поэтому образцы 4 (на ПолиФК), фазовый состав которых представлен β-ПФК, оказываются сильно вспученными после обжига в интервале 700–900 °С. Образцы этого состава, обожженные при более высокой температуре, расплавляются. Расплав в составе образцов при высокой температуре также может служить источником газовой фазы, способствующей порообразованию, поскольку расплавы в ультрафосфатной области обладают высоким давлением паров.

Образцы после обжига при 700 и 800 °С имеют темно-серую и серую окраску. Такой цвет образцов обусловлен тем, что частицы карбоната кальция на своей поверхности сорбируют уксусную кислоту и ацетон, которые из-за ограниченной доступности воздуха вовнутрь сформированной заготовки подвергаются карбонизации. Формирование пористости при обжиге выше 800 °С обусловлено выделением газообразных продуктов, в том числе и CO₂, образующегося при разложении карбонизованного остатка.

На рис. 7 показаны микрофотографии сколов образцов, полученных из порошковой смеси состава 4 (на ПолиФК) при 700, 800 и 900 °С. Поверхность крупных пор шероховата благодаря присутствию микропор размера 1–10 мкм. Непористые участки материала после обжига при 700 °С образованы равномерными зернами размерами 1–2 мкм, а после обжига при 800 и 900 °С более крупными зернами размерами 4–5 мкм. При этом оценка размеров зерен после обжига при 800 и 900 °С несколько затруднена, поскольку в большей степени сказывается влияние расплава, создающего благоприятные условия для протекания процессов растворения и кристаллизации.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, что при термообработке порошковых смесей, содержащих карбонат кальция и гидрофосфат аммония, взятых в стехиометрических соотношениях, фазовый состав продукта отличается от заданного. Так, материалы составов 1 (на ГАП) и 2 (на ТКФ) содержали ГАП и СаО, материал состава 3 (на ПФК) содержал β-ТКФ и СаО, материал состава 4 (на ПолиФК) содержал в интервале 800–900 °С β-ПФК в качестве основной фазы. Анализ фазового состава образцов после обжига позволяет утверждать, что при термообработке наблюдается либо прямая потеря исходного фосфатсодержащего компонента $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ благодаря испарению продуктов термолитиза солей аммония, либо потеря фосфатсодержащего компонента в результате термогидролиза полифосфата кальция. Для достижения заданного фазового состава, формирующегося либо в результате гетерогенной реакции непосредственно между исходными компонентами $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ и CaCO_3 , либо в результате гетерогенной реакции между продуктами термической конверсии исходных компонентов P_2O_5 / HPO_3 / NH_4PO_3 /... и СаО / CaCO_3 , следует фосфатсодержащий компонент брать в избытке. Для получения биорезорбируемого биосовместимого пористого материала, фазовый состав которого представлен преимущественно β-ПФК, может быть рекомендован способ, в котором используют в качестве исходных компонентов $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ и CaCO_3 .

Результаты исследований показали, что получение новых керамических биосовместимых пористых резорбируемых материалов в системе СаО– P_2O_5 может базироваться на использо-

вании порошковых смесей, в которых возможно образование расплава, инициирующего жидкофазное спекание и протекание химических реакций. Компоненты шихты, а также продукты их взаимодействия в процессе термообработки могут выполнять как роль прекурсоров заданных керамических фаз, так и роль неорганического многокомпонентного порообразователя. Пористый материал формируется вследствие одновременно протекающих процессов плавления и газовыделения. При этом образование расплава возможно как при относительно низких (до 300 °С), так и при более высоких температурах, близких к эвтектическим в системе СаО– P_2O_5 (500–750 °С). Газовыделение, в свою очередь, обусловлено удалением аммиака и газообразной воды, разложением карбоната кальция, как термическим, так и происходящим в процессе его реакции с кислым расплавом, термогидролизом образующегося полифосфата кальция, взаимодействием карбонизованных органических остатков, улетучиванием полифосфорных кислот.

* * *

Работа выполнена с использованием оборудования, приобретенного за счет средств Программы развития Московского университета. Проведенные исследования поддержаны грантами РФФИ 13-08-1056, 14-08-31699, 15-03-09387, 15-08-99597, а также финансированием по программе фундаментальных исследований Отделения химии и наук о материалах (ОХНМ-02) РАН «Создание новых металлических, керамических, стекло-, полимерных и композиционных материалов».

Библиографический список

1. **Jalota, S.** Synthesis of HA-Seeded TTCP ($\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_2\text{O}$) Powders at 1230 °C from $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ and $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ / S. Jalota, A. C. Tas, S. B. Bhaduri // J. Amer. Ceram. Soc. — 2005. — Vol. 88, № 12. — P. 3353–3360.
2. **Сафронова, Т. В.** Композиционная керамика, содержащая биорезорбируемую фазу / Т. В. Сафронова, В. И. Путляев, М. А. Шехурев, А. В. Кузнецов // Стекло и керамика. — 2007. — № 3. — С. 31–35.
3. **Pat. 4861733 US.** Calcium phosphate bone substitute materials / White E. W. 29.08.1989.
4. **Kitikova, N. V.** Synthesis of calcium and magnesium phosphates from natural carbonates and study of their activity in reactions with lead (II) ions / N. V. Kitikova, I. L. Shashkova, A. I. Rat'ko // Russian Journal of Applied Chemistry. — 2003. — Vol. 76, № 3. — P. 368–373.
5. **Bian, J. J.** Microwave dielectric properties of $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ / J. J. Bian, D. W. Kim, K. S. Hong // Journal of the European Ceramic Society. — 2003. — Vol. 23, № 14. — P. 2589–2592.
6. **Safronova, T.** Resorbable calcium phosphates based ceramics / T. Safronova, V. Putlyayev, M. Shekhirev // Powder Metallurgy and Metal Ceramics. — 2013. — Vol. 52, № 5/6. — P. 357–363.
7. **Lin, F. H.** Preparation of β-TCP/HAP biphasic ceramics with natural bone structure by heating bovine cancellous bone with the addition of $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ / F. H. Lin, C. J. Liao, K. S. Chen [et al.] // J. Biomed Mater. Res. — 2000. — Vol. 51. — P. 157–163.
8. **Андрианов, Н. Т.** Химическая технология керамики / Н. Т. Андрианов, В. Л. Балкевич, А. В. Беляков [и др.]. — М.: РИФ «Стройматериалы», 2011. — 496 с.
9. **Magda, A.** Synthesis and characterization of ammonium phosphate fertilizers with boron / A. Magda, R. Pode, C. Muntean [et al.] // J. Serb. Chem. Soc. — 2010. — Vol. 75, № 7. — P. 951–963. ■

Получено 09.12.14

© Т. В. Сафронова, В. И. Путляев, В. К. Иванов, А. В. Кнотько, Т. Б. Шаталова, 2015 г.