

УДК 666.842

С.П. Кривільова

Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», Україна

БІНАРНА СИСТЕМА CaO-P₂O₅ ЯК ОСНОВА ОТРИМАННЯ МАТЕРІАЛІВ ДЛЯ КОРЕКЦІЇ ПОРУШЕНЬ СКЕЛЕТУ

Показано необхідність вивчення фазових діаграм для синтезу нових функціональних матеріалів, цілеспрямовано призначених для корекції структурних порушень скелету. Показано, що перспективними є матеріали, склади яких відповідають системі CaO-P₂O₅. Проведено експериментальну перевірку поліморфізму Ca₃(PO₄)₂. Вивчено систему CaO-P₂O₅. Побудована діаграма складу системи CaO-P₂O₅, яка суттєво відрізняється від наведених в літературі. Виконана експериментальна перевірка розрахункових даних на препаратах розрахункових складів методом високотемпературної мікроскопії. На основі проведених досліджень системи CaO-P₂O₅ встановлено області, перспективні для синтезу матеріалів, які за своїми технічними і біологічними властивостями можуть бути використані для корекції дефектів тканин скелету.

Ключові слова: синтетичні нанокристалічні матеріали; фазова діаграма; система CaO-P₂O₅; високотемпературна мікроскопія; корекція порушень скелету

Вступ

Розвиток наукових основ створення біокерамічних матеріалів і розробка екологічно чистих енергозберігаючих технологій їх отримання нерозривно пов'язані з вивченням і побудовою фазових діаграм багатокомпонентних систем.

Постановка проблеми

Фазові діаграми мають велике значення для вивчення теоретичних аспектів та вирішення багатьох практичних завдань сучасного матеріалознавства. У всіх науково-технічно розвинених країнах роботам з вивчення діаграм стану приділяється величезна увага. На основі фазових діаграм створюються нові функціональні матеріали з заданими властивостями (гетерогенний дизайн) шляхом підбору комбінацій елементів багатокомпонентних гетерогенних сумішей. Дослідження фазових перетворень і побудова діаграм стану багатокомпонентних систем оксидів все ще досягається ціною значних матеріальних витрат і часу. У зв'язку з цим великого розмаху набули теоретичні дослідження фазових рівноваг в багатокомпонентних системах і розрахунки прогнозування їх діаграм стану. Теоретично потужні програмні комплекси (наприклад, ThermoCalc) можуть розрахувати систему з будь-яким числом компонентів. Але на практиці їх використання обмежується труднощами оцінки необхідних для розрахунків властивостей фаз, а то і їх відсутністю [5]. Крім того, все ще практично відсутні дані з будови окремих областей діаграм станів багатьох бінарних і потрійних систем (не кажучи вже про більш склад-

ні), або існують істотні суперечності у вітчизняній та іноземній літературі.

В цілому склад кісток в першому наближенні може бути описаний системами CaO-P₂O₅ і CaO-P₂O₅-H₂O. Тому сьогодні наукові дослідження направлені [1-3] на створення біокерамічних матеріалів аналогічного складу, які виявляють унікальну біологічну сумісність по відношенню до тканин організму: бо і вони самі і їх метаболіти - іони кальцію і фосфору, завжди містяться в організмі [4].

Однією з найбільш важливих бінарних систем для розглянутих питань є система CaO - P₂O₅, наявність 7 проміжних фаз якої, а також ряду фазових переходів її сполук відносить її до вельми складно побудованих. Це позначається не тільки на синтезі фосфатів кальцію, але й сполучень, в яких вони беруть участь.

Вивченню системи CaO - P₂O₅ присвячена величезна кількість досліджень (більше ніж 300 публікацій починаючи з 1911 року по сьогоднішній день), оскільки вона має значення не лише як складова багатокомпонентних систем, важливих для технології склокераміки та біокераміки, на яких базується розробка інноваційних матеріалів біо-медичного призначення, які використовують у якості внутрішньокісткових імплантатів або носіїв лікарських засобів (для цілеспрямованої доставки у віддалені частини скелету). На ній заснована технологія скловаріння, у тому числі оптичного скла, виробництво цементів і фосфатних добрив. І головне - ця система є базовою для сталеплавлення, оскільки дозволяє уточнити наявність і кількість фосфору в розплавленій сталі. Наявність суперечливих даних в

багаточисельних публікаціях обумовлює необхідність подальшого її вивчення.

Для наших цілей найбільш цікава область $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7 - \text{Ca}_4\text{P}_2\text{O}_9$ ($\text{C}_2\text{P} - \text{C}_4\text{P}$), оскільки для отримання найбільш стійких біокерамічних матеріалів слід використовувати трьохкальцієвий фосфат $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, який є у всіх відносинах найбільш стабільною фазою системи $\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5$ [6, 10].

Метою цієї роботи є поглиблене вивчення будови бінарної системи $\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5$ на відрізку $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7 - \text{Ca}_4\text{P}_2\text{O}_9$, а також біосумісності її сполук для визначення областей, перспективних для синтезу матеріалів, що є перспективними для корекції дефектів тканин скелету.

Виклад основного матеріалу

Для досягнення поставленої мети необхідно було вирішити **наступні задачі**:

Провести поглиблене вивчення будови бінарної системи $\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5$ на відрізку $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7 - \text{Ca}_4\text{P}_2\text{O}_9$

На основі отриманих даних побудувати уточнену фазову діаграму системи $\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5$.

Провести експериментальну перевірку поліморфізму $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ методом високотемпературної мікроскопії *in situ*.

Експериментально перевірити біосумісність кальційфосфатних матеріалів, склад яких відповідає системі $\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5$.

Експериментальна частина

У представленому дослідженні було використано $\text{Ca}(\text{OH})_2$ марок «х.ч.» і «ч.д.а.», пентоксид фосфору у вигляді ортофосфорної кислоти марки «ч.д.а.», воду дистильовану (ГОСТ 6709-72) і $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, який синтезували в твердій фазі шляхом триразового випалення таблетованих сумішей при температурі 1150 – 1250 °С з витримкою впродовж 2 годин і проміжним подрібненням.

Формування зразків циліндричної форми проводили методом одноосного одностороннього холодного пресування при тиску 200 МПа на гідравлічному пресі в сталевих пресформах. Усереднювання шихт проводили гомогенізацією у барабані кулькового млина або розтиранням у агатовій ступці.

Для спікання зразків використовували високотемпературну камерну піч з Si-C нагрівачами, з повітряною атмосферою. Швидкість підйому температури становила 200 град./год. Контроль температур здійснювали за допомогою платино-родієвих термопар ПП-10th,90-Rt. Співвідношення Ca/P в пробах при синтезі контролювали за допомогою хімічного аналізу. Фазовий склад матеріалів контролювався методом рентгенофазового аналізу на установці «Drope-3», розшифровку здійснювали по довідкових таблицях ASTM.

Петрографічні дослідження проводили на поляризаційному мікроскопі МІН-8.

Мінералогічний склад, морфологію і розмір часток після випалу визначали методом двохступневих самовідтінених целюлозо-вугільних реплік та реплік із добуванням, електроннографії та мікродифракції. За допомогою скануючого електронного мікроскопа Carl Zeiss, Германія. Перетворення однієї поліморфної форми $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ в іншу визначали (при використанні методу високотемпературної мікроскопії при безпосередньому спостереженні в мікроскоп) *in situ* за зміною інтерференційного забарвлення кристала [11] при температурі переходу, а також за допомогою ДТА і рентгенофазового аналізу.

Дослідження бінарних евтектик і температур плавлення в них проводили на препаратах розрахункових складів методом високотемпературної мікроскопії *in situ* на плоско-полірованих пластинах завтовшки 0,3 мм, а також на подрібнених препаратах при безпосередньому спостереженні в мікроскоп зі спеціальною приставкою – сілітовою камерою системи Михайлова-Шацького при 1200 °С. Положення бінарних евтектик і температур плавлення в них визначались розрахункових шляхом за спеціально розробленою програмою на основі алгоритму, представленого в [5, 9].

Результати хімічного аналізу продуктів показали, що співвідношення Ca/P в пробах близьке до розрахункового. Оскільки синтез $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ускладнюється летючістю сполук фосфору [7], було визначено оптимальне співвідношення компонентів при синтезі в твердій фазі $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$, $\text{Ca}_4\text{P}_2\text{O}_9$ та інших. Результати РФА засвідчили монофазність продуктів синтезу і те, що вони є нанокристалічними матеріалами високої чистоти.

При дослідженні перетворення однієї поліморфної форми $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ в іншу було встановлено два структурних переходи: $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \rightarrow \alpha\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ і $\alpha\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \rightarrow \alpha'\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$.

Аналіз отриманих експериментальних даних свідчить про те, що перетворення β -модифікації $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ в високотемпературну α -форму не може бути настільки швидким, як вказується в ряді робіт [4, 8]. Було встановлено, що таке перетворення відбувається в часі і формування структури $\alpha\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ завершується лише до 1400 °С, хоча криві ДТА показують ефект в межах температур 1180 – 1200 °С. Так, рентгенограму зразка $\alpha\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, що не містить деякої кількості $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, вдалося отримати лише про 1380 °С.

Це обумовлює можливість отримання фрагментарної структури кальційфосфатних композицій каркасного типу (при використанні матеріалу, зерна якого складаються у внутрішній частині з негідратованої β -модифікації техкальцієвого фосфату, а у

зовнішній частині - з гідратуємою α -форми $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, формування якої буде відбуватися в процесі гідратації матеріалу при його внутрішньо кістковому застосуванні (див. рис.1) з утворенням зовнішнього шару з гідроксилапатиту нестехіометричного та стехіометричного складу.

Встановлено, що другий структурний перехід - перетворення $\alpha\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \rightarrow \alpha'\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ здійснюється швидко і відбувається при температурі $\sim 1430^\circ\text{C}$.

На основі отриманих даних була побудована уточнена діаграма стану системи $\text{CaO} - \text{P}_2\text{O}_5$, представлена на рис. 2, яка суттєво відрізняється в області $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7 - \text{Ca}_4\text{P}_2\text{O}_9$.

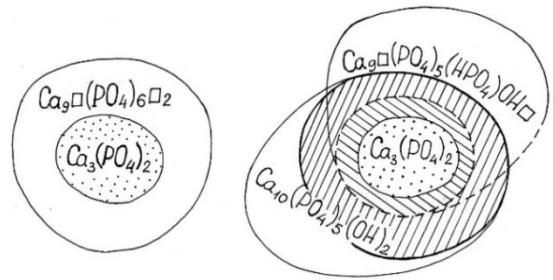


Рис. 1. Схематичне зображення нанодисперсної частки $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, яка складається з $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ і $\alpha\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, до та після її гідратації

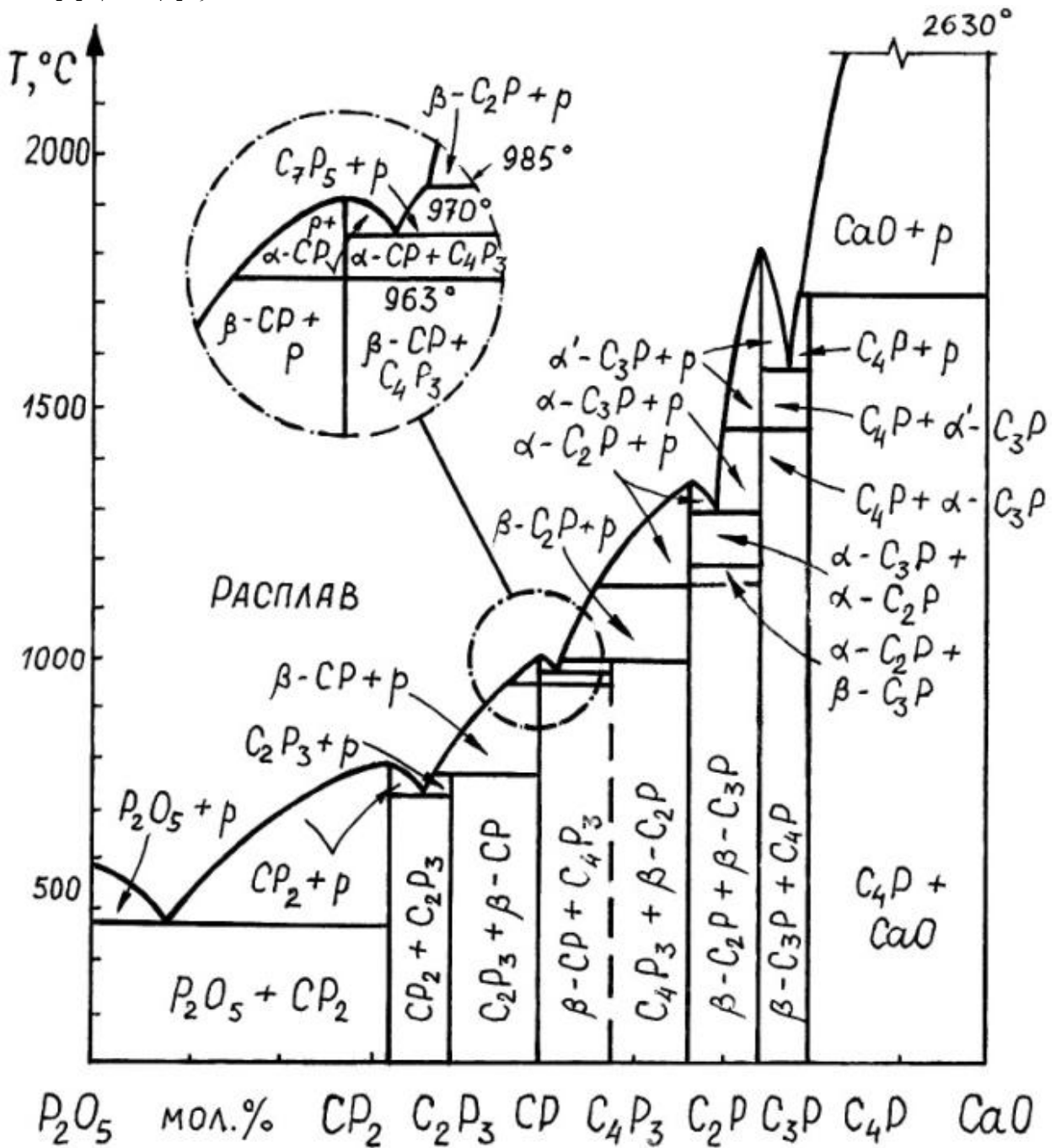


Рис. 2. Діаграма стану системи $\text{CaO} - \text{P}_2\text{O}_5$

В ній враховані сім проміжних фаз: $\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_2\text{O}$ (C_4P), $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ (C_3P), $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ (C_2P), $\text{Ca}_4\text{P}_6\text{O}_{19}$ (C_4P_3), CaP_2O_6 (CP), $\text{Ca}_2\text{P}_6\text{O}_{17}$ (C_2P_3), $\text{CaP}_4\text{O}_{11}$ (CP_2). Восьма фаза – оксиапатит $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_2\text{O}$, питання існування якої у багатьох дослідників викликає досить великі сумніви, у представленому варіанті фазової діаграми не враховувалась, оскільки ніякого експериментального підтвердження її існування ми не знайшли. Не зважаючи на наявність розбіжностей в літературі,

Виявлено, що лімітуючим фактором в утворенні зародку α -форми в β - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ є розміри зерен β -модифікації. Встановлено, що перетворення

α - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \rightarrow \alpha'$ - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ здійснюється швидко і відбувається при температурі ~ 1430 °С.

Встановлено, що перетворення перетворення Hudson & Jung [12] визнали існування стабільного поля оксиапатиту $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_2\text{O}$ між 850 і 1050 °С. Вони прийняли, що він існує у єдиній модифікації і включили його у термодинамічно оптимізовану розрахункову діаграму системи $\text{CaO} - \text{P}_2\text{O}_5$. В літературі є багаточисельні дані, які сильно відрізняються значеннями температури полі-морфного перетворення $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, але вони також не враховувались, оскільки швидше за все були пов'язані з катіонними впорядкованостями в структурі або з наявністю домішок, які можуть змінити температуру фазового переходу. Наприклад, надлишок Ca і води можуть знизити температуру фазового переходу, а невеликий надлишок Mg , Fe і SiO_2 збільшити її за рахунок стабілізації β -модифікації $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$. Серед досліджених оксидів найбільш інтенсивно ефект проявляється при наявності MgO . Так що відмінність у даних може бути пов'язана з чистотою вихідних матеріалів. Ніяких твердих розчинів $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, о яких неодноразово повідомлялося раніше [12, 13], нами так само не було знайдено; тому при будові фазової діаграми системи $\text{CaO} - \text{P}_2\text{O}_5$ вони не враховувались. Існування двох модифікацій $\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_2\text{O}$ (C_4P) було підтверджено, і обидві вони були враховані при побудові фазової діаграми. Діаграма стану системи $\text{CaO} - \text{P}_2\text{O}_5$ наведена на рис.2.

Експериментальна перевірка біосумісності кальційфосфатних матеріалів, склад яких відповідає бінарній системі $\text{CaO} - \text{P}_2\text{O}_5$, яка була проведена на теплокровних тваринах, показала, що зі віх проміжних фаз цієї системи максимальна біосумісність притаманна кальційфосфатним матеріалам на основі $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$.

Висновки

Експериментальна перевірка поліморфізму $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ показала наявність двох структурних переходів цієї сполуки, що підтверджує існування трьох поліморфних різновидів $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$: β , α і α' .

Встановлено, що перетворення β -модифікації $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ в його високотемпературну α -форму не може бути настільки швидким, як вважалося раніше.

На основі отриманих даних побудована діаграма стану системи $\text{CaO} - \text{P}_2\text{O}_5$, будова якої уточнена в області $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7 - \text{Ca}_4\text{P}_2\text{O}_9$ ($\text{C}_2\text{P} - \text{C}_4\text{P}$).

Отримані дані суттєво відрізняються від прийнятих раніше; це відкриває додаткові можливості для отримання нових біокерамічних матеріалів кальційфосфатного складу, які цілеспрямовано призначені для корекції порушень скелету.

Література

1. Hench, L. L. (2002) Third-Generation Biomedical Materials. *Science*, 295 (5), 1014-1017, doi: 10, 1126 / science, 1067404.
2. Logeart-Avramoglou, D., Anagnoston, F., Bizios, R., Petite, H. (2005) Engineering bone: Challengez and abstractes. *J. Cell. Mol. Med.*, 9, 72-84.
3. Stock, V. A., Vacanti, J. P. (2001) Tissue engineering: Current state and prospects. *Annu Rev. Med.*, 52, 443-451. doi: 10,1146 annurev.med.52.1.443.
4. Баринов, С. М. Биокерамика на основе фосфатов кальция [Текст] / С.М. Баринов, В. С. Комлев – М.: Наука, 2005. – 204 с.
5. Lutsyk.V.I., Vorob'eva, V.P. (2010) Computer models of eutectic type T-x-y diagrams with allotropy. Two inner liquidus fields of two low-temperature modification of the same component. *J. Thermal Analysis and Calorimetry*, 101(1), 25 – 31.
6. Levin, E. M., Robbins, C. R., Mc Murdie, H. F. (n.d.) Phase diagrams for Ceramists. *The Amer. Ceram. Soc.*, 1964 – 1975.
7. Корбридж, Д. Фосфор: основы химии, биохимии, технологии [Текст] / Д. Корбридж. – М.: Мир, 1980. – 680 с.
8. Bassett, H. (1968) Thermodynamic calculation on for selected phases in the system $\text{CaO-P}_2\text{O}_5\text{-H}_2\text{O}$. *Journ. Chem. Soc.*, 7, 2949-2953.
9. Бережной, А. С. Расчет элементов диаграмм состояния многокомпонентных систем оксидов с помощью ЭВМ [Текст] / А. С. Бережной, С. П. Кривилева // Укр. Хим. Журн. – 1990. – Т.56, № 4, с. 434-436.
10. Robie, R.A. and all. (1978) Thermodynamic Propertites of Minerals and Related Substances at 298.15 K and 1 Bar (10^5 Pascals) Pressuze and Higher Temperatures. *Washington: US Government printy office*, 456.
11. Винчелл, А. Н. Оптические свойства искусственных минералов [Текст] / А. Н. Винчелл, Г. Винчелл. – М.: Мир, 1980. – 526 с.
12. Hudson, P., Jung, In-Ho. (2014) Critical Evaluation and Thermo- dynamic Optimization of the $\text{CaO} - \text{P}_2\text{O}_5$ System. *Metallurgical and Materials Transactions B.*, 46(1), 494-522.
13. Riboud, P. V. (1973) Composition and stability of apatites in the system $\text{CaO-P}_2\text{O}_5\text{-iron oxide-H}_2\text{O}$ at high temperature. *Ann. Chin*, 8, 381 – 390.

References

1. Hench, L. L. (2002) Third-Generation Biomedical Materials. *Science*, 295 (5), 1014-1017, doi: 10.1126 / science.1067404.
2. Logeart-Avramoglou, D., Anagnoston, F., Bizios, R., Petite, H. (2005) Engineering bone: Challengez and abstracles. *J. Cell. Mol. Med.*, 9, 72-84.
3. Stock, V. A., Vacanti, J. P. (2001) Tissue engineering: Current state and prospects. *Annu Rev. Med.*, 52, 443-451. doi: 10.1146 annurev.med.52.1.443.
4. Barinov, S.M. Komlev, V. S. (2005) Biokeramika na osnove fosfatov kal'tsiya [Calcium phosphate based bioceramics]. *Moscow, Nauka Publ.*, 204.
5. Lutsyk.V.I., Vorob'eva, V.P. (2010) Computer models of eutectic type T-x-y diagrams with allotropy. Two inner liquidus fields of two low-temperature modification of the same component. *J. Thermal Analysis and Calorimetry*, 101(1), 25 – 31.
6. Levin, E. M., Robbins, C. R., Mc Murdie, H. F. (n.d.) Phase diagrams for Ceramists. *The Amer. Ceram. Soc.*, 1964 – 1975.
7. Corbrigj, D. (1980) Fosfor: osnovyi himii, biohimii, tehnologii [Phosphorus: the fundamentals of chemistry, biochemistry, technology], *Moskov, Wold Publ.*, 680.
8. Bassett, H. (1968) Thermodynamic calculation on for selected phases in the system CaO-P₂O₅-H₂O. *Journ. Chem. Soc.*, 7, 2949-2953.
9. Berezhnoy, A. S., Krivileva, S. P. (1990) Raschet elementov diagramm sostoyaniya mnogokomponentnyih sistem oksidov s pomoschyu EVM [Calculation of elements of phase diagrams of multicomponent oxide systems by means of a computer], *Ukr. Chem. Jour.*, 56 (4), 434-436.
10. Robie, R.A. and all. (1978) Thermodynamic Propertites of Minerals and Related Substances at 298.15 K and 1 Bar (10⁵ Pascals) Pressuze and Higher Temperatures. *Washington: US Government printy office*, 456.
11. Vinchell, A. N., Vinchell, G. (1980) Opticheskie svoystva iskusstvennyih mineralov [Optical properties of artificial minerals]. *Moskov: Wold Publ.*, 526.
12. Hudson, P., Jung, In-Ho. (2014) Critical Evaluation and Thermo- dynamic Optimization of the CaO – P₂O₅ System. *Metallurgical and Materials Transactions B.*, 46(1), 494-522.
13. Riboud, P. V. (1973) Composition and stability of apatites in the system CaO–P₂O₅–iron oxide–H₂O at high temperature. *Ann. Chin*, 8, 381 – 390.

Рецензент: д-р техн. наук, проф. Г.М. Шабанова, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», Україна.

Автор: КРИВІЛЬОВА Світлана Павлівна
кандидат технічних наук, доцент
Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут»
E-mail – spkri@ukr.net
ID ORCID: <http://orcid.org/0000-0001-6502-948>

BINARY SYSTEM OF CaO-P₂O₅ AS A BASIS OF MATERIALS FOR CORELATION OF SHELLET DIS-CHARGE

S. Krivileva

NTU “KhPI”, Ukraine

The prospects for the use of synthetic nanocrystalline materials of a multivariate composition based on the system CaO–P₂O₅–H₂O and additives for correcting structural defects of the skeleton are considered.

It is shown that for the synthesis of nanocrystalline powders and composites of biomedical use, materials whose compositions are described by the system CaO–P₂O₅ are promising.

The system of CaO–P₂O₅ was studied.

The experimental verification of the polymorphism of Ca₃(PO₄)₂ is carried out.

The experimental verification of the calculated data on the preparations of the calculated compositions by the high-temperature microscopy method is performed.

Based on the studies carried out in the CaO-P₂O₅ system, areas promising for the synthesis of materials have been identified that can be used for their technical and biological properties:

1) to correct bone tissue defects;

2) as inorganic fillers of hybrid organo-inorganic composite materials intended for the restoration of articular cartilage;

3) for gluing bone fragments and filling cavities of pathological origin;

4) to replenish the mineral composition of bones and tooth enamel.

Keywords: *synthetic nanocrystalline materials; phase diagram; the CaO-P₂O₅ system; the kinetics of formation; high temperature microscopy; correction of skeletal disorders.*