

ПОЛИМОРФИЗМ $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$

П. В. Евдокимов¹, В. И. Путляев^{1,2}, Д. А. Мерзлов², Т. Б. Шаталова²,
Т. В. Сафронова^{1,2}, Е. С. Климашина^{1,2}, Б. Р. Чурагулов²

¹ Факультет наук о материалах, ² Химический факультет,
Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия

pavel.evdokimov@gmail.com

PACS 87.85.J

Показано, что переход $\beta \rightarrow \alpha$ в $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ является заторможенным реконструктивным переходом 1-го рода, что позволяет получить высокотемпературную α - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ при охлаждении со скоростями порядка $5^\circ\text{C}/\text{мин}$. Переход $\alpha \rightarrow \alpha'$ относится к быстрым деформационным переходам 1-го рода, что исключает возможность получения α' - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ даже при высоких скоростях охлаждения, в том числе при закалке.

Ключевые слова: трикальциевый фосфат, полиморфизм, реконструктивный фазовый переход, деформационный фазовый переход, переход 1-го рода.

1. Введение

Кость — сложный материал с многоуровневой организацией, содержащий костный мозг, нервы, кровеносные и лимфатические сосуды. Кость выполняет множество функций, в том числе опорную, запасующую и т.д. [1] Благодаря своему строению, кость является сложноорганизованным композиционным материалом минерал-биополимер. Несмотря на низкую плотность ($\sim 2 \text{ г}/\text{см}^3$), кость обладает высокой прочностью и большой устойчивостью к образованию трещин. Характеристики костной ткани меняются в зависимости от типа кости, характера нагрузок, возраста человека [2].

Фосфаты кальция являются одними из самых важных биоматериалов для заместителей костной ткани. Трикальциевый фосфат (ТКФ) — $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, может быть использован в качестве прекурсора для получения апатита, а также входит в состав керамики для замещения поврежденной либо утраченной костной ткани. В зависимости от температуры $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ имеет три аллотропные модификации: β , α и α' [3].

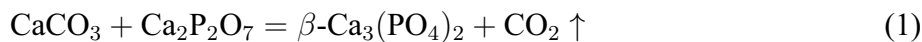
Сообщения о полиморфизме ТКФ отрывочны и несистематичны. Распространены утверждения о том, что переход β/α является заторможенным [напр., 4,5,6], однако не приводится никаких кинетических аргументов, подтверждающих этот тезис. Еще меньше сведений в отношении превращения α/α' , поскольку структура α' -фазы установлена недостаточно надежно [7]. Указанные пробелы не способствуют, в частности, и выработке условий получения той или иной полиморфной модификации ТКФ.

В этой связи основной целью данной работы стало систематическое изучение полиморфизма ТКФ в поли- и изотермических условиях, имея в виду определение условий синтеза отдельных полиморфных модификаций (температуры, скорости охлаждения), причем особый акцент был сделан на изучение превращения β/α $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$.

2. Экспериментальная часть

2.1. Синтез образцов

Получение трикальциевого фосфата осуществляли твердофазным методом по реакции:



Для этого готовые навески исходных веществ (CaCO_3 (х.ч.), $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ (х.ч.)) помещали в барабан из стабилизированного оксида циркония шаровой мельницы планетарного типа Pulverisette (фирма Fritsch, Германия) с набором шаров для помола из корунда ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$). Масса шаров составляла ≈ 50 г, масса порошковой смеси исходных веществ — 5 г для обеспечения эффективности помола и смешения реагентов, помол проводили с использованием ацетона (х.ч.) в качестве жидкой среды в течение 10 минут на средней скорости вращения. Сухую смесь протирали через полиэфирное сито Saatilene HiTech™ с размером ячеек ~ 200 мкм. Затем основную массу засыпали в алундовый тигель и проводили отжиги в интервале температур $800 \div 1100^\circ\text{C}$ в течение нескольких часов (продолжительность до 12 часов) в муфельной печи Истра (Россия).

2.2. Методы исследования

Качественный рентгенофазовый анализ (РФА) проводили на дифрактометре Rigaku D/Max-2500 с вращающимся анодом (Япония). Съёмку проводили в режиме на отражение (геометрия Брегга-Брентано) с использованием $\text{Cu K}\alpha_{\text{ср}}$, излучения (длина волны $\lambda = 1.54183 \text{ \AA}$). Параметры работы генератора: ускоряющее напряжение 40 кВ, ток трубки 200 мА. Съёмку проводили в кварцевых кюветах без усредняющего вращения. Для закрепления порошковых образцов использовали растворители. Параметры съёмки: интервал углов $2\theta = 3\text{-}70^\circ$, шаг 0.02° , скорость регистрации спектров $5^\circ/\text{мин}$. Для коррекции спектра в качестве внутреннего стандарта использовали порошок кремния (ASTM). Качественный анализ полученных рентгенограмм проводили с помощью программы WinXPow при использовании базы данных ICDD PDF-2. Профильный анализ спектров и определение значений параметров решётки осуществляли в программе WinXPow.

Оценку количественного состава смеси проводили с использованием как градуировочной функции при использовании свободных от наложения аналитических дифракционных пиков, так и корундового числа I/I_c по методу Чанга [8]. При известных величинах корундового числа получаем, что $\sum \omega_k = 1$, $k = 1, 2, 3 \dots$, где ω_k — соответствующие весовые доли компонентов. Весовая доля вычисляется по формуле:

$$\omega_A = \frac{I_{iA}/(I/I_c(A) \cdot I_{iA}^{\text{rel}})}{\sum_k I_{ik}/(I/I_c(K) \cdot I_{ik}^{\text{rel}})}, \quad (2)$$

где I_{iA} — измеренная интенсивность для i рефлекса фазы A , I_{reljA} — относительная интенсивность этого рефлекса в базе данных, $I/I_c(A)$ — корундовое число для определяемой фазы A , I_{jK} , I_{reljK} , $I/I_c(K)$ — соответствующие величины для всех (включая A) компонентов смеси.

Дифференциально-термический (ДТА) и термогравиметрический (ТГ) анализ образцов проводили с использованием синхронного термоанализатора с вертикальной загрузкой образцов STA 409 PC Luxx (Netzsch, Германия). Измерения проводили в воздушной атмосфере в интервале температур от комнатной до 1480°C со скоростями нагрева $5 \div 50^\circ\text{C}$. Навески образцов составляли до 130 мг. Для проведения эксперимента использовали алундовые тигли.

Измерение линейной усадки прессованных образцов проводили в политермическом режиме до $T = 1500^\circ\text{C}$ со скоростью нагрева $5^\circ/\text{мин}$ в горизонтальном dilatометре DIL 402 C (Netzsch, Германия).

Обработка dilatометрических данных проводилась с помощью программы Proteus-Analysis и заключалась в сглаживании полученных кривых усреднением значения в каждой точке по интервалу из четырех соседних точек. Затем кривая численно дифференцировалась, при этом бралась разностная центральная производная по трем узлам сетки:

$$\left(\frac{dy}{dx}\right)_i = \left(\frac{y_{i+1} - y_i}{x_{i+1} - x_i} + \frac{y_i - y_{i-1}}{x_i - x_{i-1}}\right) \quad (3)$$

3. Основные результаты и их обсуждение

Для термоаналитического изучения полиморфизма $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ была выбрана программа, состоящая из нескольких сегментов нагрева и последующего охлаждения. На первом сегменте нагрева (рис. 1) можно отметить два эндотермических пика при 1183 и 1455°C , которые соответствуют переходу из низкотемпературной β -модификации $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ в высокотемпературную α - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ и переходу α/α' - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, соответственно. Причем первый эффект является более размытым и не столь интенсивным по сравнению с эффектом, который связан с переходом α/α' , что говорит о кинетически заторможенном переходе из низкотемпературной β -модификации $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ в высокотемпературную α - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, и о быстром переходе во втором случае. На сегменте последующего нагрева проявился единственный экзотермический пик при $T=1455^\circ\text{C}$, который соответствует обратному переходу α'/α , однако никаких эффектов, связанных с переходом α/β , на термограмме не было отмечено, так же как и на последующих сегментах нагрева и охлаждения, что свидетельствует о возможности получения высокотемпературной фазы α - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ не только путем закалки, но и с постепенным охлаждением печи.

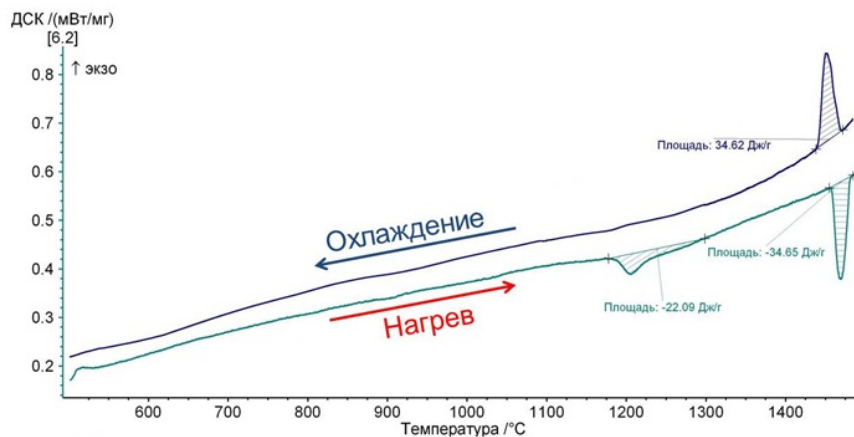


Рис. 1. Данные ДТА полученные при нагреве и охлаждении ТКФ со скоростью $5^\circ/\text{мин}$

Данные, полученные с помощью РФА, подтвердили наше предположение, что после проведения дифференциального термического анализа в данных условиях в итоге мы получили однофазный порошок α - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$. Это свидетельствует о том, что даже при скорости охлаждения печи $5^\circ/\text{мин}$ можно получить данную фазу, в то время как высокотемпературную фазу α' - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ таким образом получить невозможно, даже путем резкого охлаждения. Результаты термоаналитических исследований полиморфизма в ТКФ сведены в табл. 1.

ТАБЛИЦА 1. Данные для фазовых переходов трикальциевого фосфата $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, полученные методами ДТА и дилатометрии

Переход	ΔH , кДж/моль	$\Delta V/V$, %
β/α	6.8	4.5
α/α'	10.73	8.8

Кинетику превращения α/β исследовали в изотермических условиях при $T=900, 1050, 1100^\circ\text{C}$ при выходе на изотермы из области более высоких температур в процессе дилатометрических экспериментов (пример дилатометрической кривой приведен на рис. 2). Данные обобщены в виде части ТТТ-диаграммы (рис. 3).

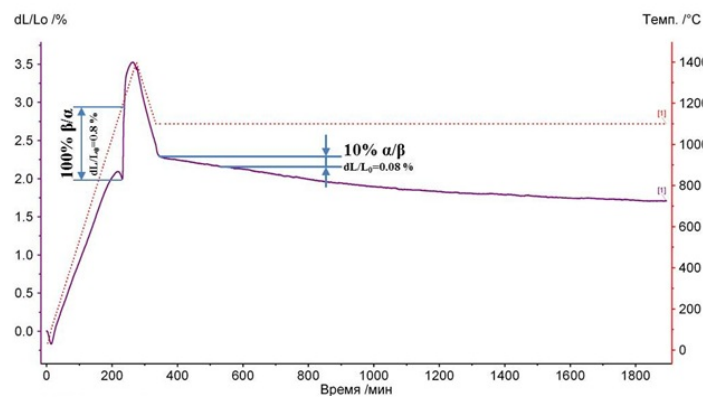


Рис. 2. Дилатометрическая кривая нагрева и охлаждения таблетки $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ до 900°C .

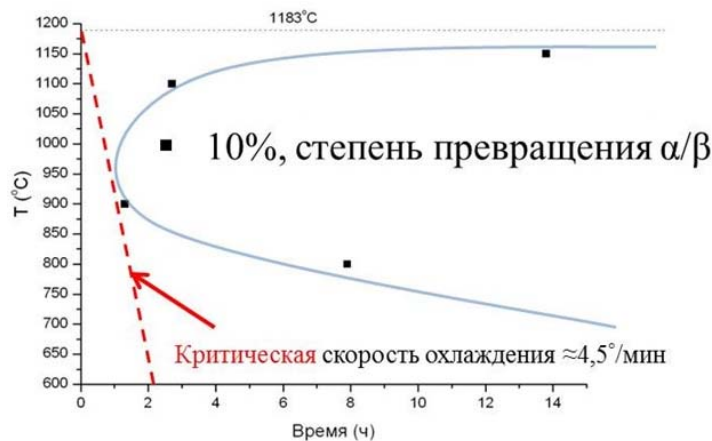


Рис. 3. ТТТ- диаграмма $\alpha \rightarrow \beta$ превращения в $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$; изолиния, соответствующая степени превращения 10%

Из данных рентгенофазового анализа искусственных смесей с корундом получены корундовые числа $I_{cor}(\alpha)=0,85$ и $I_{cor}(\beta)=1,19$

Кинетика изотермического превращения $\alpha \rightarrow \beta$ при 1100°C (подход к изотерме при нагревании от комнатной температуры) свидетельствует, что к моменту выхода на изотерму превращение прошло на 70% (рис. 4).

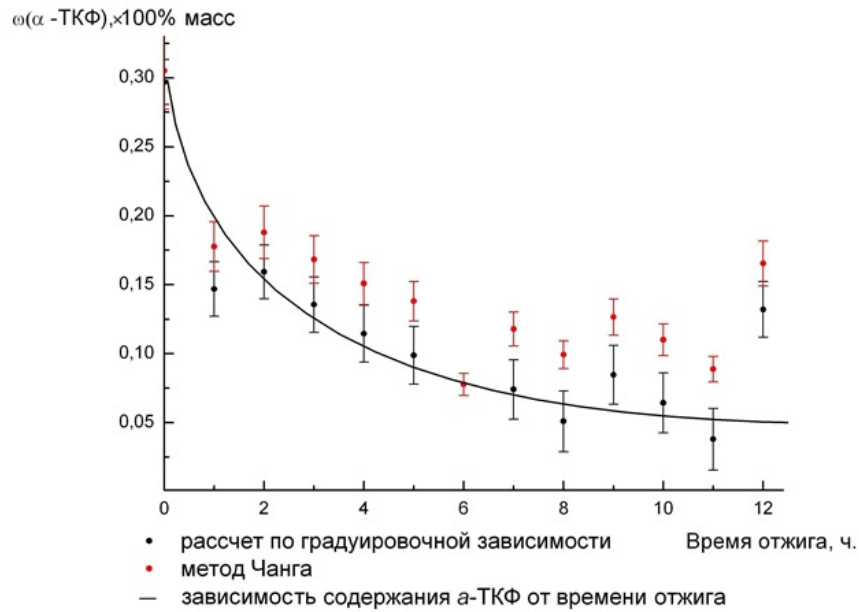


Рис. 4. Зависимость содержания α-ТКФ в порошковой бифазной системе от времени отжига

Оценка критической скорости охлаждения для предотвращения перехода $\alpha \rightarrow \beta$ дает величину $4,5^\circ\text{C}/\text{мин}$, «опасный» температурный интервал $800\text{--}900^\circ\text{C}$. Различие в кинетике превращения при подходе «сверху» и «снизу», торможение превращения на заключительных этапах, говорят о существенной роли процессов зародышеобразования. Рост зародышей контролируется возникающими в процессе превращения механическими напряжениями (переход $\alpha \rightarrow \beta$ сопровождается объемным эффектом $\Delta V/V = -4,5\%$). Микрофотография протравленного шлифа отожженной при 110°C керамики α-ТКФ выявляет ячеистую субструктуру зерна (рис. 5), связанную, по-видимому, с образованием низкотемпературного полиморфа вдоль направлений растрескивания матрицы высокотемпературной фазы.

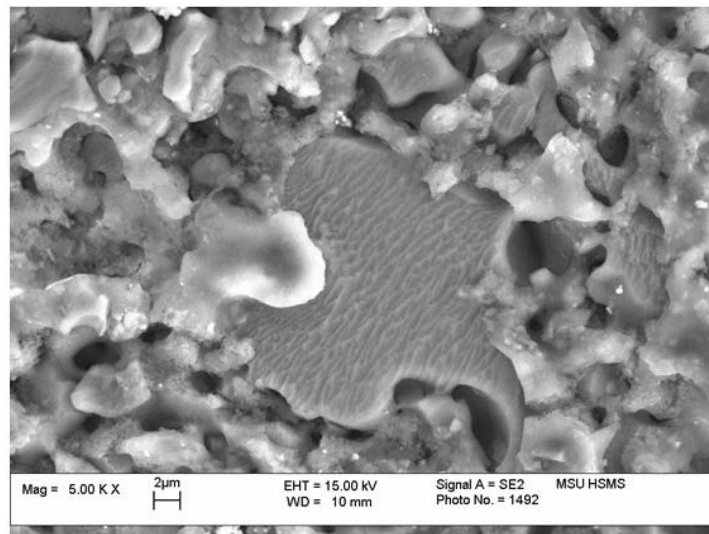


Рис. 5. Микрофотография протравленного шлифа отожженной при 1100°C керамики α-ТКФ

4. Заключение

В ходе работы показано, что переход $\beta \rightarrow \alpha$ является заторможенным реконструктивным переходом 1-го рода с $\Delta H = 6,8$ кДж/моль и $\Delta V/V = +4.5\%$, превращение начинается при 1183°C , для его полного протекания требуется обжиг при 1400°C в течение порядка 1 ч. При обратном переходе величины переохлаждения могут превышать 300°C . Это позволяет получить высокотемпературную $\alpha\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ даже при не слишком быстром охлаждении (порядка $5^\circ\text{C}/\text{мин}$). Переход $\alpha \rightarrow \alpha'$ относится к быстрым деформационным переходам 1-го рода с $\Delta H = 10.73$ кДж/моль, переход начинается при 1455°C и обладает малой величиной температурного гистерезиса $\Delta T = 20^\circ\text{C}$. Это исключает возможность получения $\alpha'\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ даже при закалке.

Работа выполнена с использованием оборудования, приобретённого за счет средств Программы развития Московского университета. Проведенные исследования поддержаны грантами РФФИ 10-03-00866, 11-03-12179-офи-м-2011, 12-03-01025, 12-08-00681.

Литература

- [1] Doremus R.H. Review: Bioceramics // Journal of Materials Science. — 1992. — V. 27. — P. 285–297.
- [2] Hench L.L. Bioceramics. Journal of the American Ceramic Society. — 1998. — V. 81, № 7. — P. 1705–1728.
- [3] Masatomo Yashima, Atsushi Sakai, Takashi-Kamiyama, Akinori Hoshikawa. Crystal structure analysis of β -tricalcium phosphate $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ by neutron powder diffraction // Journal of Solid State Chemistry. — 2003. — V. 175. — P. 272–277.
- [4] Masatomo Yashima, Yoichi Kawaie. Determination of Precise Unit-Cell Parameters of the α -Tricalcium Phosphate $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ Through High-Resolution Synchrotron Powder Diffraction // Journal of the American Ceramic Society. — 2007. — V. 90, № 1. — P. 272–274.
- [5] C. L. Camire, P. Nevsten, L. Lidgren, I. McCarthy. The effect of Crystallinity on Strength Development of α -TCP Bone Substitutes // Journal of Biomedical Research Part B: Applied Biomaterials. — 2006. — 79B(1). — P. 159–165.
- [6] Masanobu Kamitakahara, Koji Ioku, Giichiro Kawachi, Chikara Ohtsuki. Hydrothermal treatment of alpha tricalcium phosphate porous ceramics in various aqueous solutions. Advances in Bioceramics and Porous Ceramics, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 2009. — P. 103–112.
- [7] Masatomo Yashima, Atsushi Sakai. High-temperature neutron powder diffraction study of the structural phase transition between α and α' phases in tricalcium phosphate $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ // Chemical Physics Letters. — 2003. — V. 372. — P. 779–783.
- [8] Chung F.H. Quantitative interpretation of X-ray diffraction patterns of mixtures. I. Matrix-flushing method for quantitative multicomponent analysis // Journal of Applied Crystallography. — 1974. — V. 7. — P. 526–531.

$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ POLYMORPHISM

P. V. Evdokimov¹, V. I. Putlyaev^{1,2}, D. A. Merzlov², T. B. Shatalova²,
T. V. Safronova^{1,2}, E. S. Klimashina^{1,2}, B. R. Churagulov²

¹Department of Materials Sciencet, ²Chemistry departmen,
M.V. Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia

The present article is devoted to the $\beta \rightarrow \alpha$ phase transformation of $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$. This phase transformation is low-rate, first-order reconstructive transition, so $\alpha\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ can be obtained in the course of low-rate cooling (ca. $5^\circ\text{C}/\text{min}$). Transformation $\alpha \rightarrow \alpha'$ is a high-rate, first-order deformation phase transition; such a fact indicates that $\alpha'\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ cannot be obtained even by quenching.

Keywords: tricalcium phosphate, polymorphism, reconstructive phase transition, deformation phase transition, first-order transition.