

**ХАРКІВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
імені В. Н. Каразіна**

**Кристалізація та структурні перетворення у
фосфатах кальцію з метастабільними фазами**

Гончаренко Антон Володимирович

Харків
2021

Актуальність

Фосфати кальцію, ФК, застосовують як каталізатори, абсорбенти важких іонів, газові індикатори тощо. Однак широко відомими вони стали завдяки унікальним біоактивним властивостям. Найбільш досліджені гідроксиапатит, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, ГА, та β -трикальційфосфат, $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, β -ТКФ характеризуються відношеннями Ca/P 1.67–1.5. Тривалі наукові дослідження показали як їхні переваги, так і недоліки. За цей час було також виявлено, що перспективні біоактивні властивості мають також ФК з меншим співвідношенням Ca/P . Особливу увагу привернули т.з. пірофосфати кальцію з відношенням $\text{Ca/P}=1$. Вони є високорозчинними та біоактивними. Так керамічні матеріали з пірофосфату кальцію, $\beta\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$, β -ПФК, мають навіть кращу біосумісність і біоактивність ніж ГА.

До переваг пірофосфатів кальцію зараховують також можливість утворення в них низки метастабільних фаз. Однак, метастабільні фази утворюються тільки у випадку кристалізації з аморфного фосфату кальцію, АФК. В свою чергу, АФК найчастіше отримують на ранніх стадіях водного синтезу. Сукупність цих факторів відкриває додаткові можливості створення перспективних поліморфних біоматеріалів і управління їхніми властивостями.

Мета дослідження. Метою роботи є встановлення закономірностей формування вихідного складу та структури, кристалізації рівноважних і метастабільних фаз, термічних фазових переходів і особливостей ущільнення фосфатів кальцію (ФК) з відношенням $1.0 \leq \text{Ca/P} < 1.5$.

Об'єкт дослідження – нанодисперсні аморфні, нанокристалічні та субмікрокристалічні зразки фосфатів кальцію зі значеннями $1.0 \leq \text{Ca/P} < 1.5$.

Предмет дослідження – особливості складу, структура, морфологія, кристалізація, структурні переходи та початкова консолідація у ФК з $1.0 \leq \text{Ca/P} < 1.5$ при 20–1000 °С.

Методи дослідження: рентгенівська дифрактометрія, растрова електронна мікроскопія з рентгенівським мікроаналізом, термогравіметрія та диференціальний термічний аналіз та ІЧ-спектрометрія.

Отримання зразків

Аморфні фосфати кальцію отримували методом осадження з водних розчинів нітрату кальцію та гідрофосфату амонію. Розчини швидко змішували в молярному співвідношенні $\text{Ca/P} = 1$. Температуру реакції була 5°C , $\text{pH}=11$, а час осадження складав 5, 3 і 1 хв. Відповідно порошки, отримані з осадів за таких умов, позначили індексами «5», «3» і «1». Процедура видалення побічних продуктів реакції впливала на результати фазоутворення, тому кожен осад перед ліофілізацією розділили навпіл; одну частину промивали у промивальній рідині (індекс – «1п»), іншу – не промивали (індекс – «2н»).

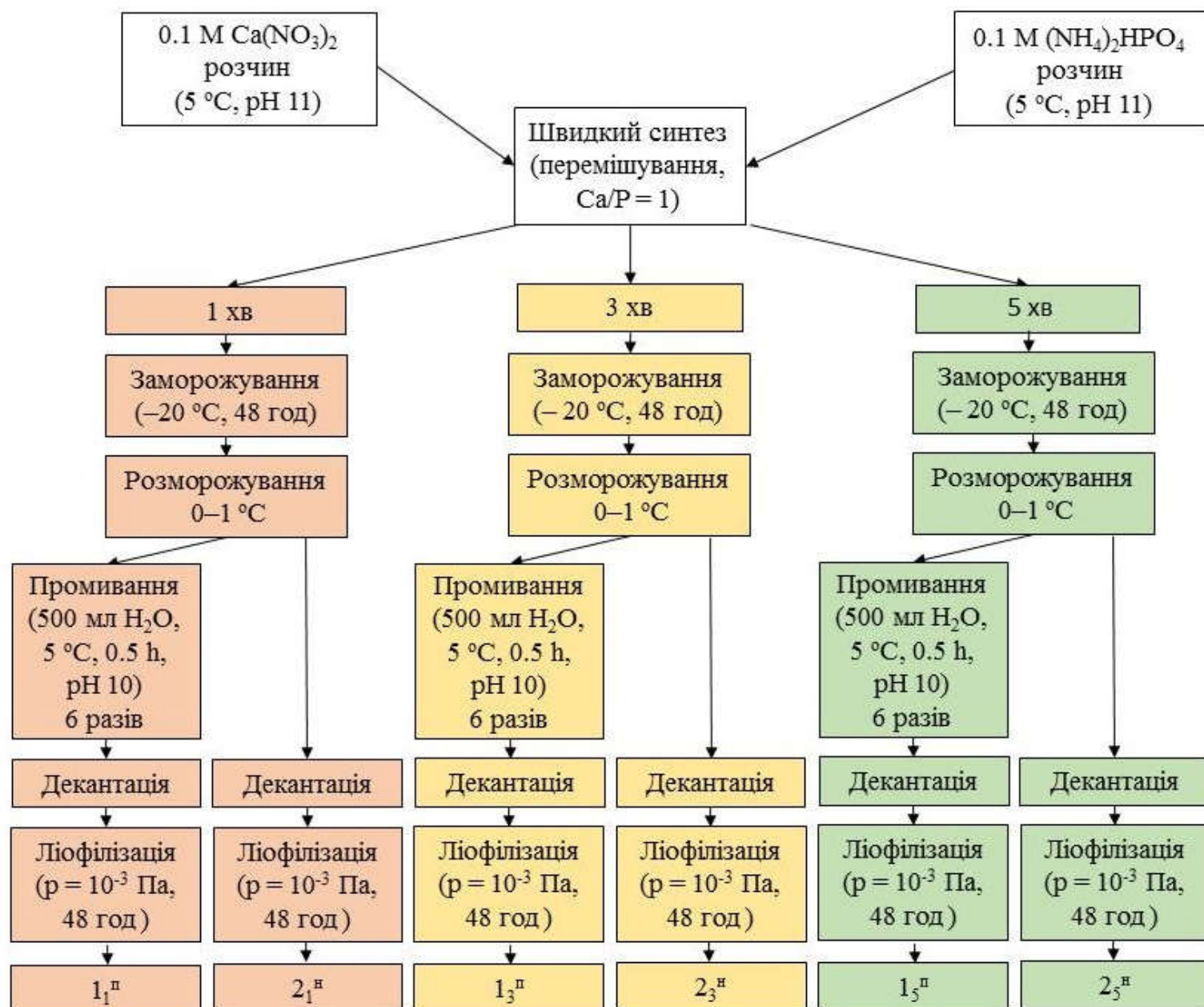


Рис. 1. Схема синтезу аморфних зразків методом хімічного осадження з водних розчинів

Результати

Вихідний порошок 1_5^n , тобто осаджений за 5 хв та промитий у промивальній рідині, був дифракційно-аморфним до 600 °С і кристалізувався в α - та β -поліморфні модифікації ПФК (рис. 2 і 3). α -ПФК є високотемпературним поліморфом і утворюється зазвичай за температур понад 1200 °С. Виявлену за середніх температур метастабільну фазу, ідентичну α -ПФК, позначено α' -ПФК. За підвищення температури нагрівання порошку понад 700 °С, α' -ПФК поступово переходив у рівноважний за цих температур β -ПФК.

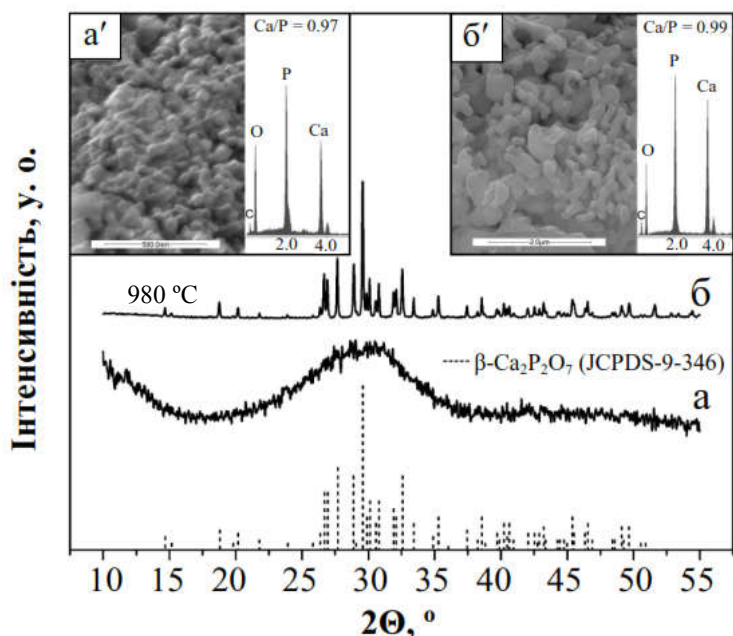


Рис. 2. Дифрактограми, мікрознімки та EDX-спектри вихідного порошку 1_5^n – а, а' та після нагрівання до 980 °С – б, б'

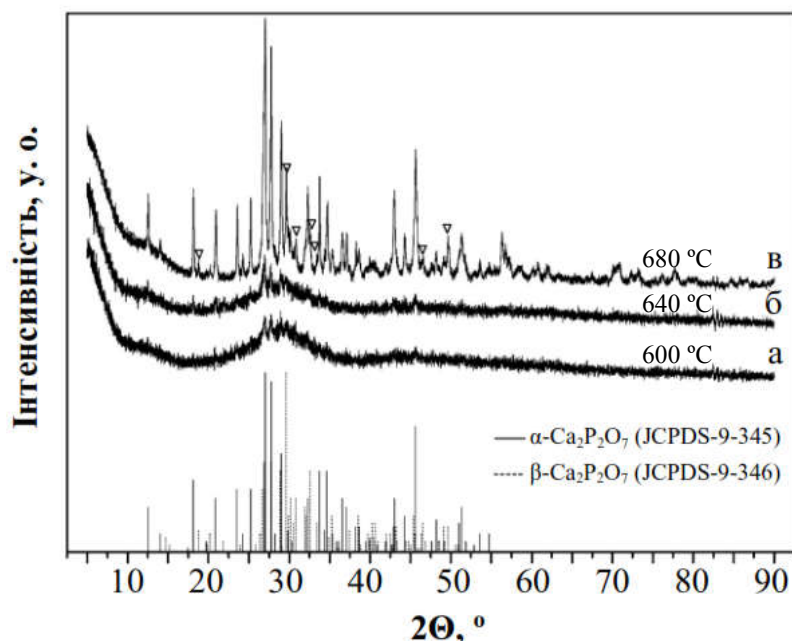


Рис. 3. Дифрактограми порошку 1_5^n після нагрівання до 600 °С – а, 640 °С – б і 680 °С – в (максимуми β -ПФК позначено Δ)

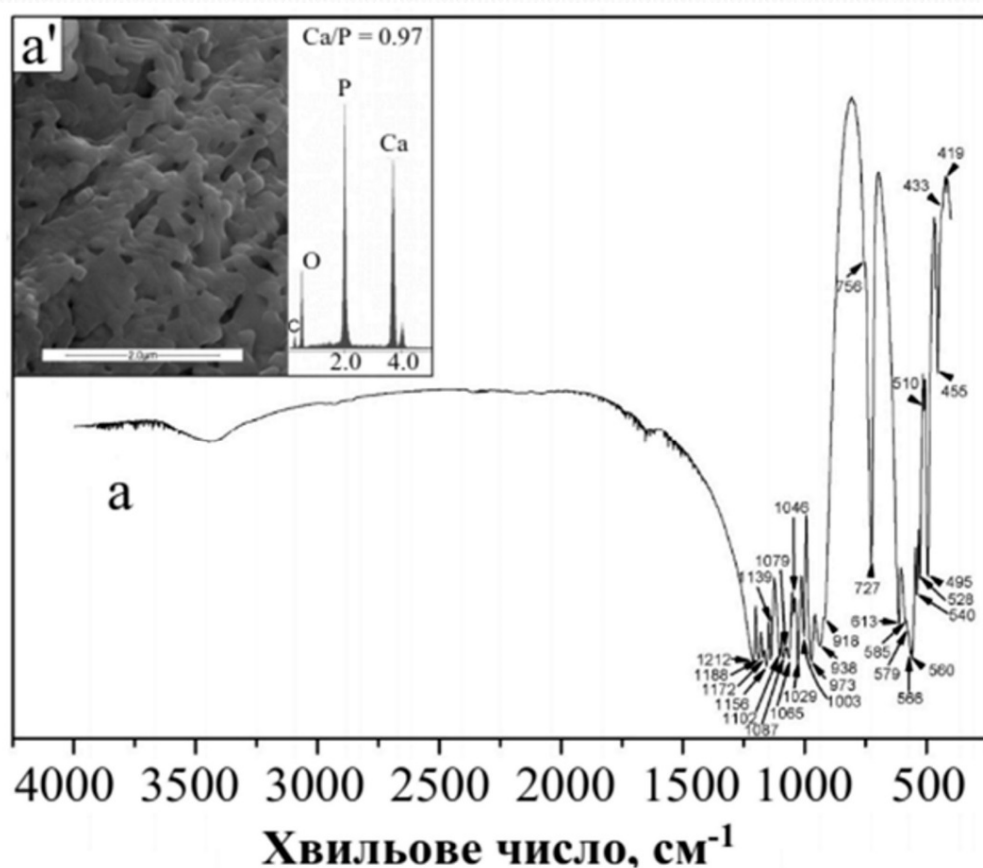


Рис. 4. ІЧ-спектр – а та морфологія і мікрорентгеноспектральний спектр – а' порошку 15^п після нагрівання до 980 °С

Таблиця 1
ІЧ-поглинання у спектрі
порошку 15^п після нагрівання до
800 °С та 980 °С

Максимуми (см ⁻¹)		Табличні (довідкові) максимуми (см ⁻¹)		Ідентифікація
800 °С	980 °С	α-ПФК	β-ПФК	
419	419	—	422	δPO ₂
433	433 пл	430	—	
455	455	—	457	
495	495	—	498	
503 пл	—	500	—	
—	528	—	529	
535	—	533	—	
—	540	—	541	
—	566	570	568	
575	579 пл	580	—	
—	585 пл	—	587	ν ^s _{PO₂}
613	613	—	615	
728	727	—	728	ν ^a _{PO₂}
757	756 пл	752	—	
—	918 пл	—	923	ν ^a _{PO₃}
940	938	—	946	
981	973	980	978	ν ^s _{PO₃}
1003 пл	1003	—	1004	
1028	1029	1025	1029	ν ^a _{PO₃}
1043	1046	1041	1049	
1063	1065	1060	1068	
—	1079 пл	—	1079	
1089 пл	1087	—	1089	
1103 пл	1102	—	1105	
1121 сл	—	1120	—	
1138 сл	1139	—	1141	
1159	1156	1155	1160	
—	1172	1172	1175	
1186 пл	1188	—	1190	ν ^a _{PO₃}
1209	1212	1205	1215	

Скорочення тривалості синтезу здавалося б не вплинуло на вихідний стан порошку та фази після його кристалізації. Як і в попередньому випадку, вихідний порошок був дифракційно-аморфним і кристалізувався при 640–740 °С у α' -ПФК і β -ПФК (рис. 5 в, г).

Однак наслідками подальшого нагрівання були не тільки поступове перетворення α' -ПФК $\rightarrow$ β -ПФК, але й утворення невеликої кількості β -ТКФ понад 800 °С (рис. 5 д, д'). Цей результат був неочікуваним, так як для β -ТКФ співвідношення $\text{Ca/P} = 1.5$, позаяк у реакційному розчині реактиви були тільки у співвідношенні $\text{Ca/P} = 1$.

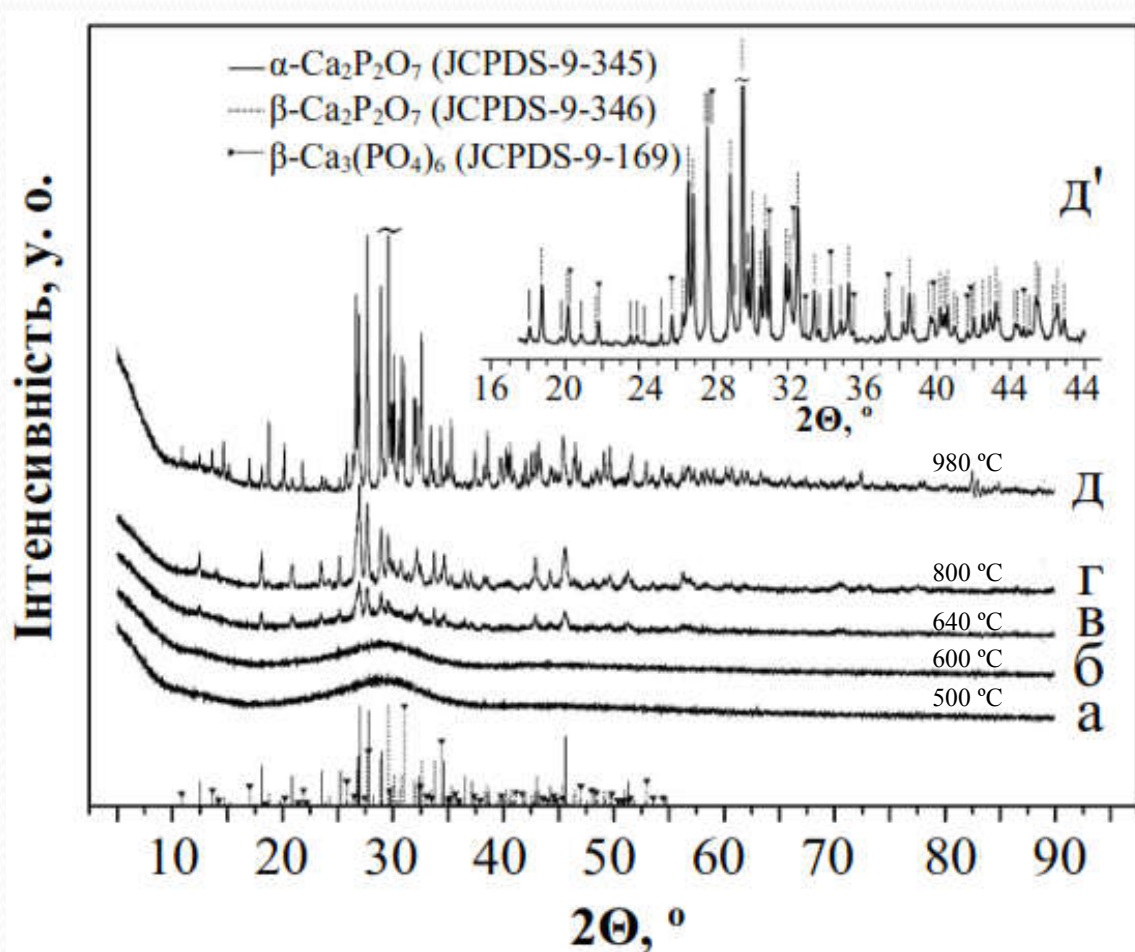


Рис. 5. Дифрактограми порошку 1_3^n у вихідному стані – а та після нагрівання до 500 °С – б, 640 °С – в, 800 °С – г і 980 °С – д. д' – частина дифрактограми д розширена для полегшення ідентифікації фаз

Аналіз кривих структурного фазового переходу показує, що вони не суворо симетричні (рис. 6), тобто під час нагрівання одна з фаз (чи обидві) були також пов'язані з іншими процесами, окрім перетворення. Так як вміст β -ТКФ (~12 мас.%) не залежить від динаміки переходу, причина цих процесів могла бути зароджена ще на докристалізаційній стадії.

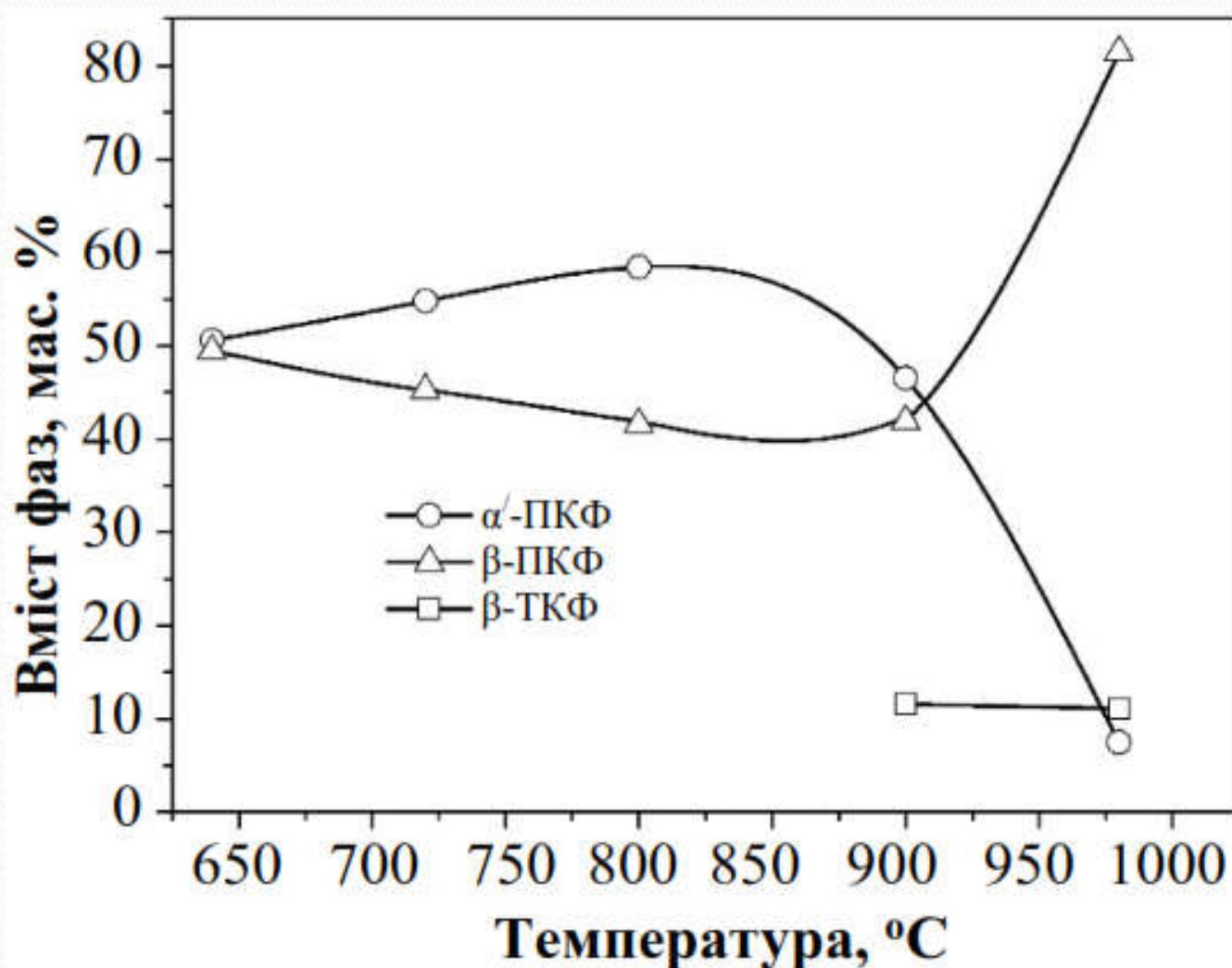


Рис. 6. Відносний вміст кристалізованих фаз під час нагрівання порошку 1_3^n

Аналіз ІЧ-спектрів (рис. 7) прояснив хімічні та фазові перетворення у процесі нагрівання порошку, проте, не дав відповіді на причину утворення β -ТКФ. Для відповіді досліджували ФК, одержані з осадів за тривалості осадження 1 хв.

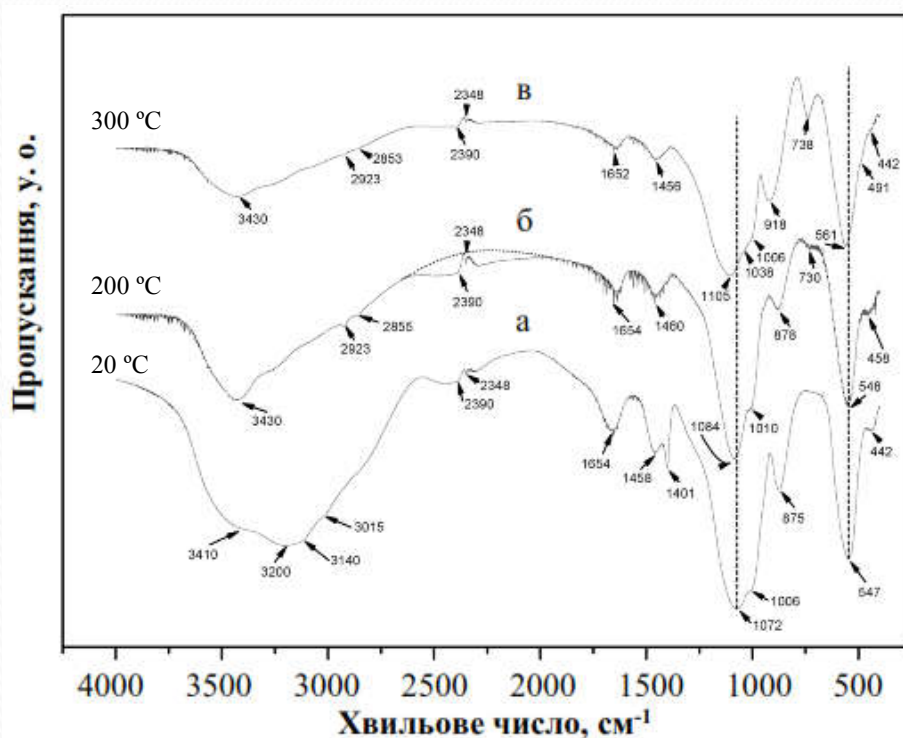
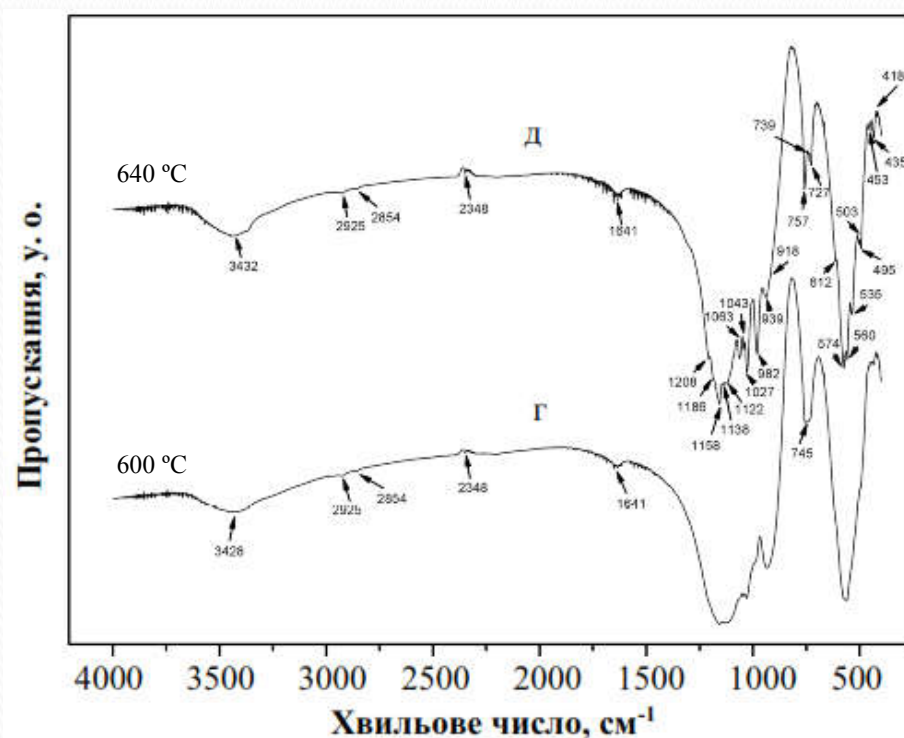


Рис. 7. ІЧ-спектри вихідного порошку 1_3^n – а та після його нагрівання до температур 200 °C – б, 300 °C – в, 600 °C – г і 640 °C – д

Отримано суттєві відмінності. Спочатку аморфний порошок кристалізувався у приблизно такому ж інтервалі 630–740 °С, однак із утворенням чотирьох фаз: α' -ТКФ і β -ПФК, β -ТКФ, α' -ПФК (рис. 8).

α -ТКФ є високотемпературним поліморфом, у який переходить β -ТКФ за температур понад 1200 °С. За середніх температур він є метастабільним і позначений як α' -ТКФ. Під час збільшення температури після кристалізації метастабільні фази поступово переходили в стабільні та поблизу 1000 °С частково спечений порошок був двофазним із β -ТКФ і β -ПФК. Основною була фаза β -ТКФ, що підтверджувалося також відношенням $\text{Ca/P} = 1.48$. Звідси впливало, що скорочення часу синтезу визначальним чином сприяло утворенню ТКФ.

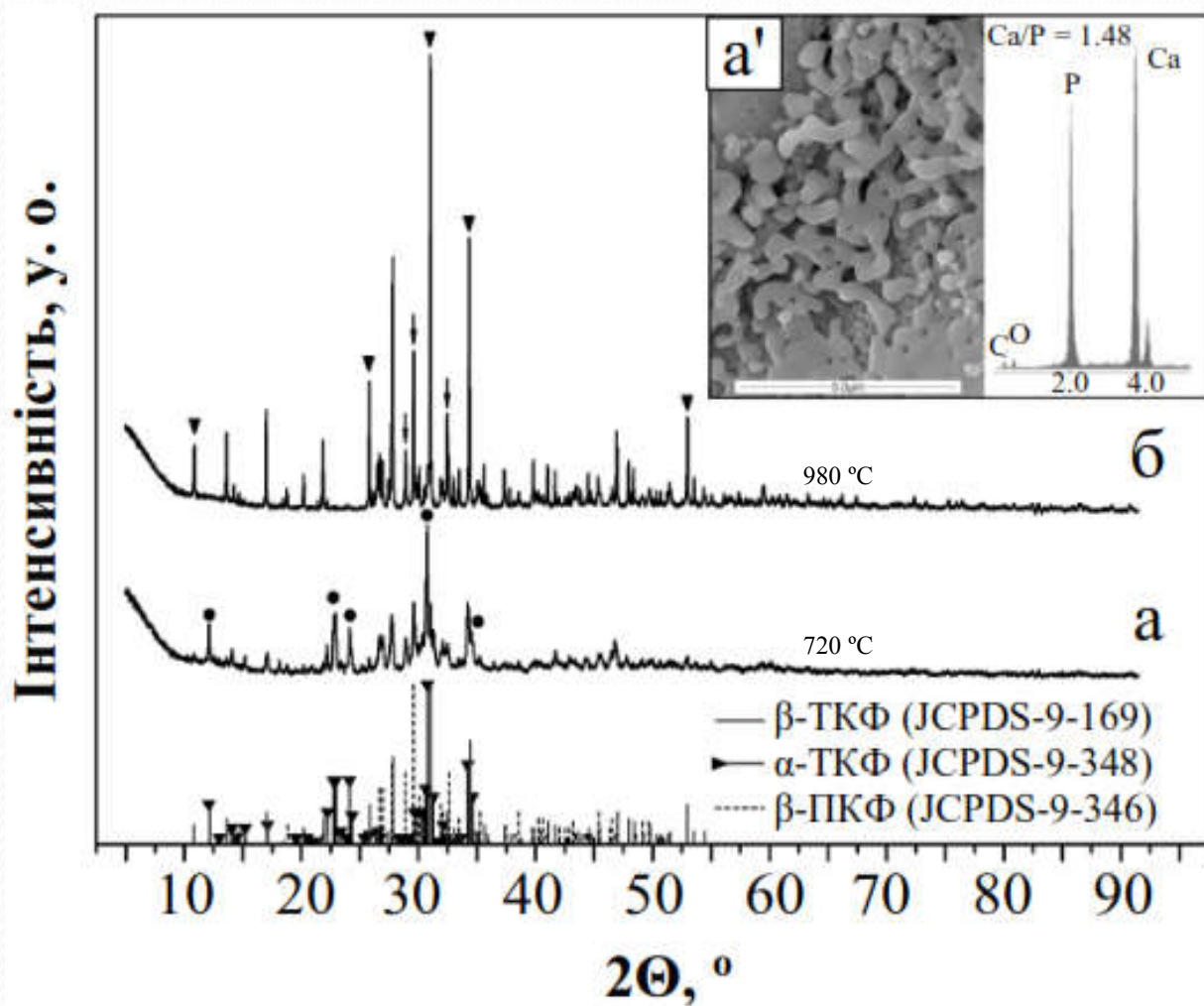


Рис. 8. Порошок 1_1^{II} після нагрівання у повітрі до 720 °С – а (показано як ● тільки максимуми основної фази α' -ТКФ) і 980 °С – б (показано основні фази β -ТКФ як ▼ і β -ПФК як ↓)

Результати ІЧ-спектрометричного дослідження виявили причину такого кардинального впливу. Спектр порошку 1_1^{II} подібний до спектру порошку 1_3^{II} за виключенням інтервалів, виділених як ділянки а на рис. 9. При великих хвильових числах сюди входять поглинання 3530 см^{-1} , 3625 см^{-1} , 3670 см^{-1} , 3715 см^{-1} , 3875 см^{-1} і 3930 см^{-1} від гідроксиду кальцію $\text{Ca}(\text{OH})_2$. За середніх і малих значень – поглинання 1430 см^{-1} і 710 см^{-1} від карбонату кальцію CaCO_3 . Звідси впливає походження додаткового кальцію для утворення ТКФ. За надто малих тривалостей ($< 5\text{ хв}$) і відносно низької температури ($5\text{ }^{\circ}\text{C}$) реакція синтезу не встигає завершитися. Залишаються вихідні реагенти, які не прореагували. Високорозчинний $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ видалили з осаду під час промивання, проте не повністю видаляється $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$. Тому у випадку свіжих порошків додатковим джерелом кальцію є CaO із термічного розкладу $\text{Ca}(\text{OH})_2$, а в зістарених – розкладу CaCO_3 (рис. 9).

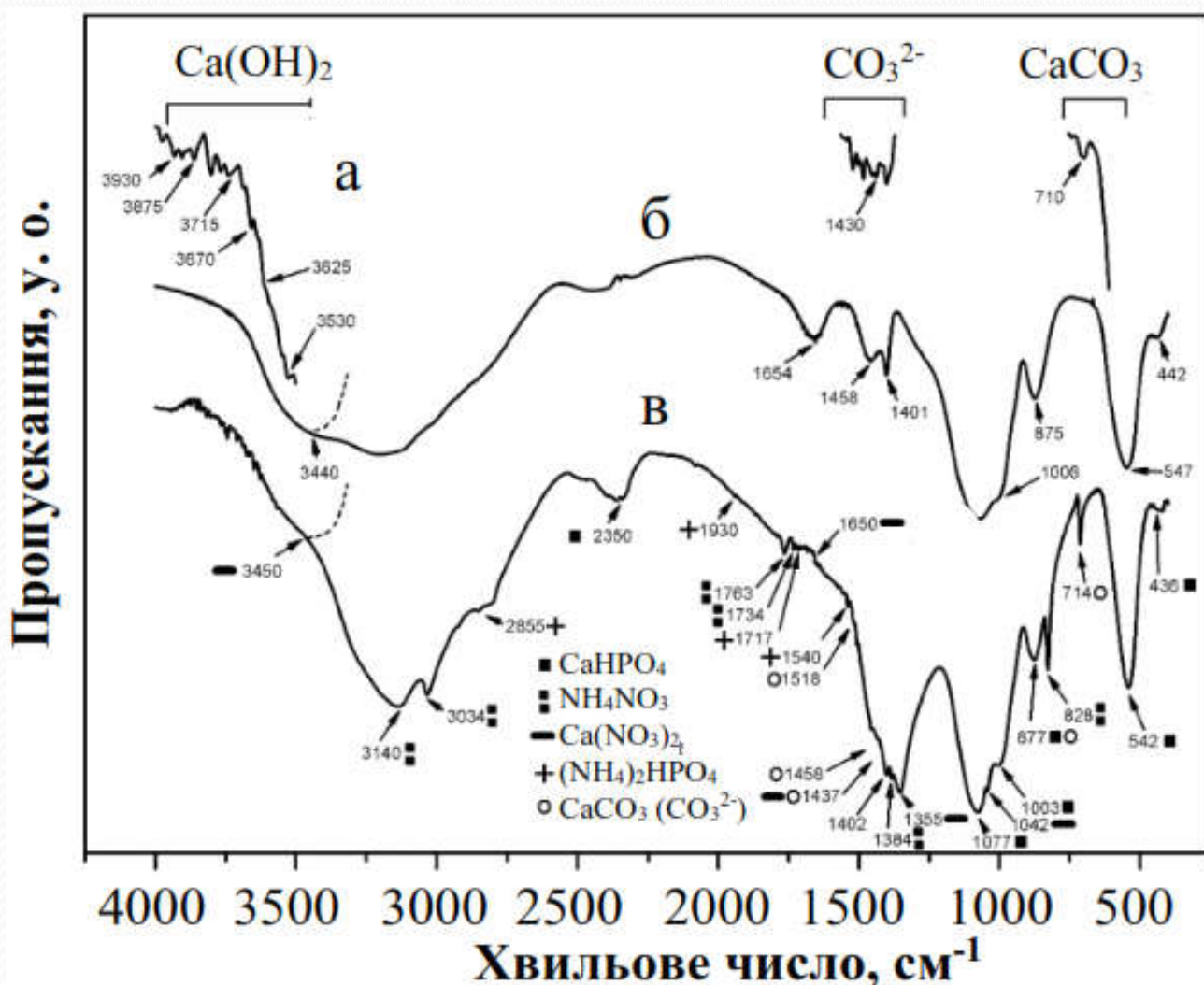


Рис. 9. ІЧ- спектри порошків 1_1^{II} – а, 1_3^{II} – б та зістареного порошку 2_1^{II} – в

Повідомляли, що під час процедури видалення побічного продукту синтезу NH_4NO_3 може відбуватися неконгруентне розчинення ФК. Результати дослідження порошків типу 2, отриманих без промивання (табл. 2) показують, що якісно вони мали такі ж характеристики як і порошки типу 1.

Таблиця 2

Термічні фазові перетворення у порошках 1 і 2, отриманих за умов швидкого ($1_5^{\text{п}}$, $2_5^{\text{п}}$) та надшвидкого ($1_1^{\text{п}}$, $2_1^{\text{п}}$) синтезів (у дужках – вміст у мас.%)

Зразок	Температура, °C					
	20	400	600	720	800	980
Порошок $2_1^{\text{п}}$	АФК	АФК	АФК	α' -ПФК, β -ПФК, α' -ТКФ, АФК	α' -ПФК, β -ПФК, α' -ТКФ	β -ПФК, β -ТКФ
Порошок $2_5^{\text{п}}$	АФК	АФК	АФК	α' -ПФК β -ПФК	α' -ПФК (69) β -ПФК (31)	β -ПФК
Порошок $1_1^{\text{п}}$	АФК	АФК	АФК	α' -ПФК (9,7), β -ПФК (27,9), α' -ТКФ (45,8), β -ТКФ (16,6)	α' -ПФК (10,8), β -ПФК (28,8), α' -ТКФ (41,6), β -ТКФ (18,8)	α' -ПФК (1,7), β -ПФК (36,6), β -ТКФ (61,7)
Порошок $1_5^{\text{п}}$	АФК	АФК	АФК	α' -ПФК, β -ПФК	α' -ПФК, β -ПФК	β -ПФК

Отримані порошки можуть розглядатися як вихідні для виготовлення біокерамік. Усі порошки проявили тенденцію до ущільнення уже при середніх температурах після кристалізації, а при 1000 °С утворювали спечені блоки, які було важко дезінтегрувати. Такі спечені фрагменти, як і поєднання частинок, добре помітні у зразках усіх типів порошків. Ці температури на 150–200 °С менші за відому температуру спікання 1150–1200 °С для порошків на основі ГА. Підвищену здатність до спікання виявили порошки ПФК із вмістом ТКФ (рис. 10). Після нагрівання до 1000 °С вони були вельми ущільненими та мали пористість не більшу за 60 %. Про їх високу активність до спікання свідчить ще й те, що йдеться про активність у порошках, які не було попередньо спресовано в компакти, що сприяє консолидації.

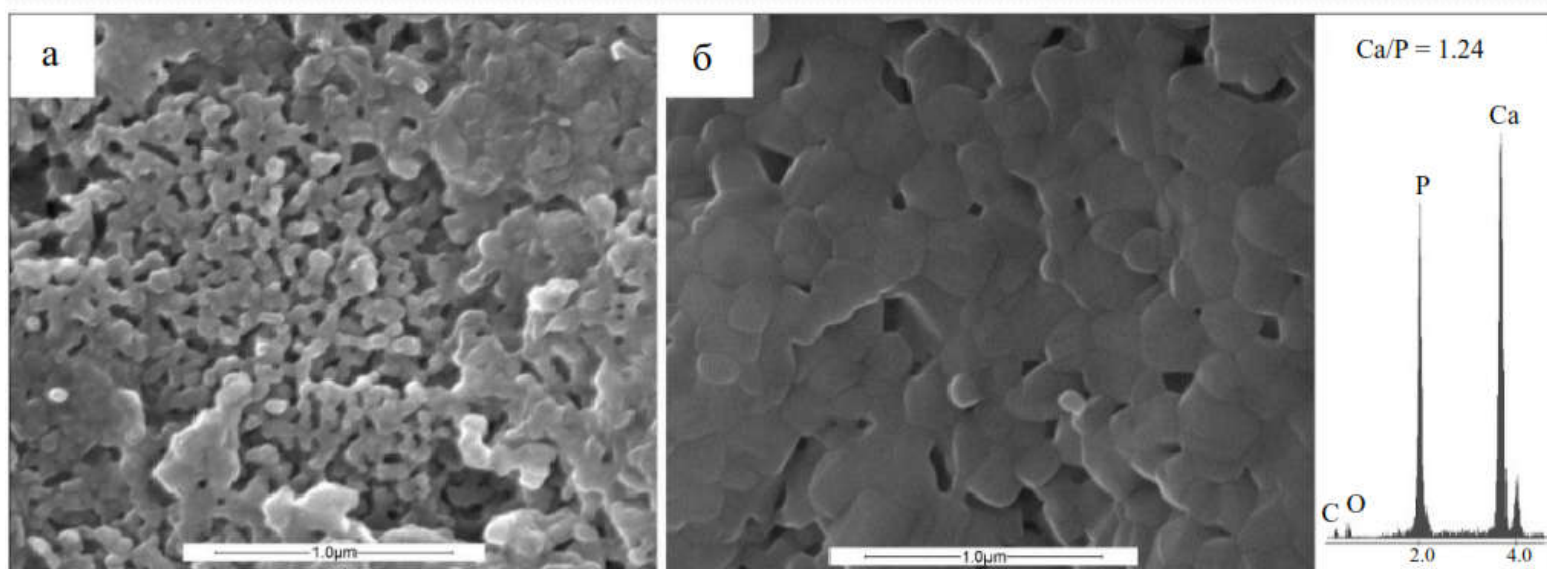
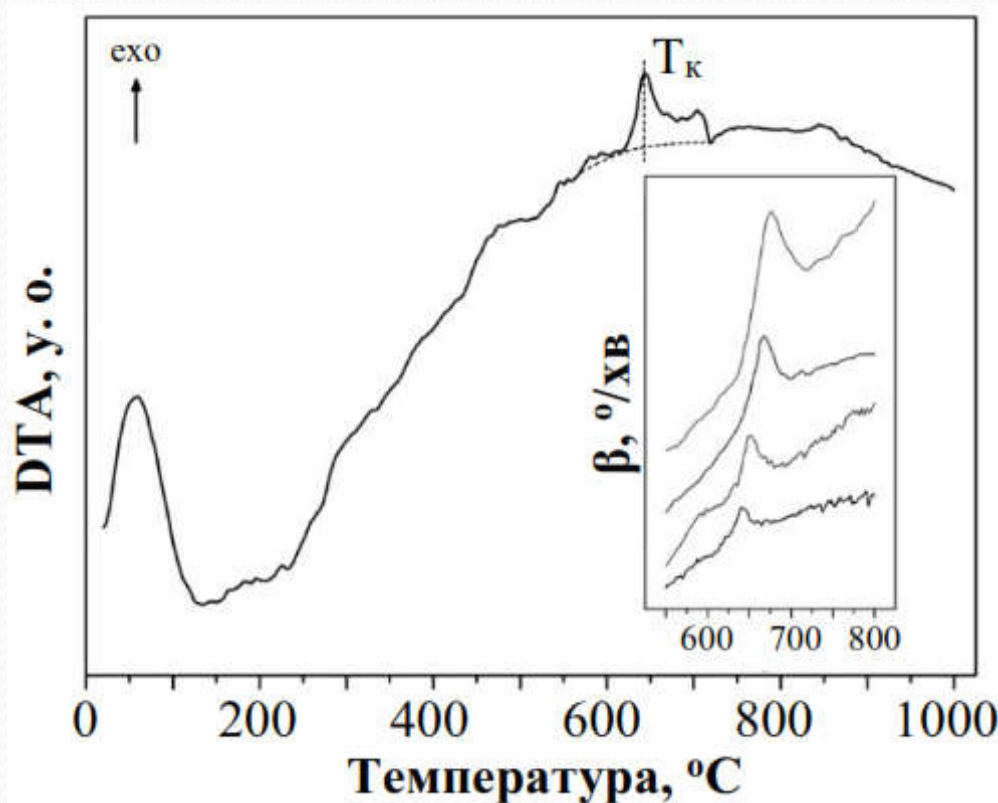


Рис. 10. Морфологія порошків 1₃^П після нагрівання до 720 °С – а та 980 °С – б

Перспективний біоматеріал, визначається передусім природою та вмістом фаз, які кристалізуються. У зв'язку з цим виникла низка питань щодо причин утворення високотемпературної модифікації α -ПФК як метастабільної за середніх температур, додаткового формування β -ПФК і механізму фазових перетворень кристалізованих сполук.

Для визначення енергії активації кристалізації α '-ПФК застосовували метод Кісінджера. Він ґрунтується на ДТА та полягає у зсуві найбільшого значення кристалізаційної температури T_K залежно від швидкості нагрівання, β . Приклади такого зсуву показано на *рис. 11*, кількісні взаємозв'язки – у *табл. 3*, а побудований за ними графік – на *рис. 12*. Енергія кристалізації метастабільного α '-ПФК, обчислена з нахилу прямої.



Таблиця 3
Залежність T_K від β

T_K / K	β / K хв ⁻¹
916.15	5.6
944.15	10.7
969.15	20.7

Рис. 11. Крива ДТА для порошку Ca/P = 1 та приклади залежності і локалізації екзомаксимуму від β для АФК (вставка)

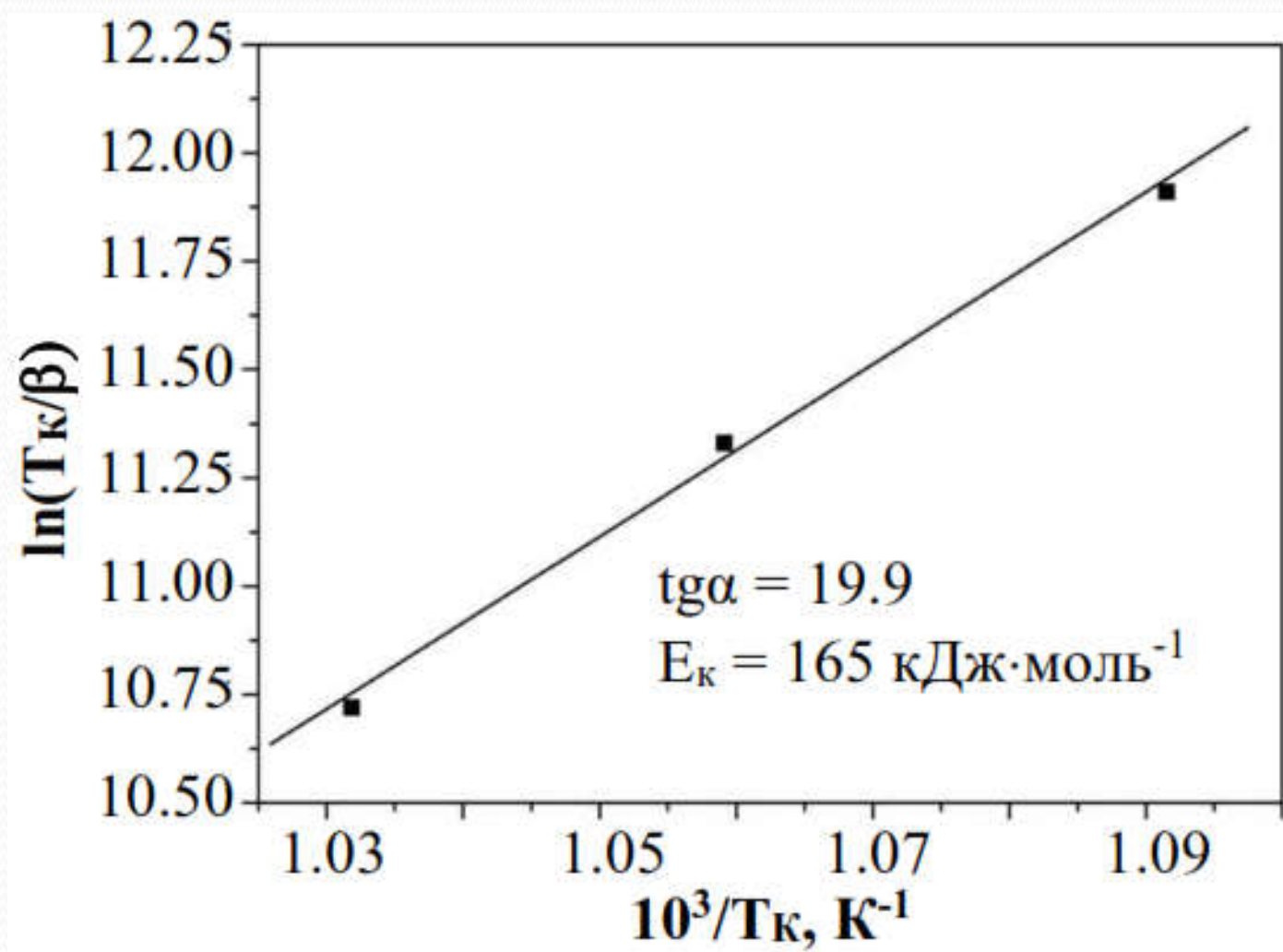


Рис. 12. Графік $\ln \beta = f(10^3/T_K)$ для визначення енергії активації кристалізації E_K для α' -ПФК

Слайди 14–15: Kinetics and mechanisms of the transformation of precipitated amorphous calcium phosphate with a Ca/P ratio of 1:1 to calcium pyrophosphates / Z. Zyman, **A. Goncharenko**, D. Rokhmistrov // Journal of Crystal Growth. – 2017. – Vol. 478. – P. 117–122.

Питання, чи β -ПФК є наслідком переходу частки щойно утвореного метастабільного α' -ПФК, або є результатом кристалізації з АФК, досліджували методом Джонсона-Меля-Аврамі. Для цього зразки відпалювали за ізотермічних умов упродовж різних проміжків часу. Для кожної температури визначали залежність ступеня перетворення метастабільного α' -ПФК у стабільний β -ПФК (рис. 13).

Аналіз кривих показує, що β -ПФК є результатом кристалізації безпосередньо з АФК. Кристалізація двох поліморфів із одного дифракційно-аморфного попередника пояснюється його будовою. Ймовірно, АФК складається із кластерів 2-х типів. Кластери 1 мають риси ближнього порядку, що близькі до структури високотемпературного α -ПФК із найбільшою серед модифікацій енергією ґратки. Кластери 2 мають характеристики ближнього порядку близькі до структури β -ПФК. Відповідно до правила ступенів Оствальда, першою з аморфного попередника кристалізується модифікація з найбільшою енергією ґратки, тобто метастабільний α' -ПФК із кластерів 1, надалі – поліморф β -ПФК із кластерів 2.

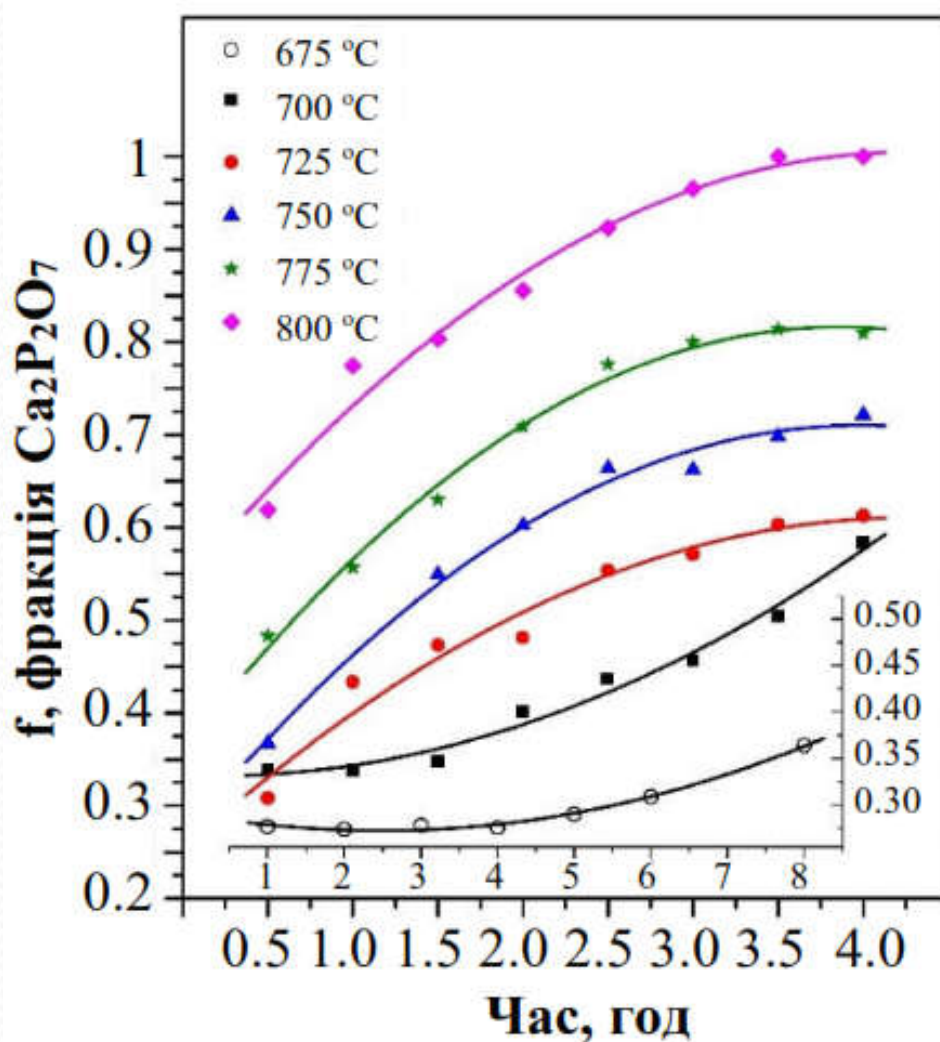


Рис. 13. Кінетика утворення β -ПФК у зразках, відпалених ізотермічно за різних температур. Додаткові осі координат введено для результатів відпалу при 675 °C

Для визначення кінетичних характеристик переходу застосовували рівняння ДМА (Джонсона-Меля-Аврамі)

$$f = 1 - \exp(-kt^n), \quad (1)$$

в якому f – фракція β -ПФК, утворена за час ізотермічного відпалу t ,
 n – експонент Аврамі, що вказує на механізм перетворення,
 k – стала швидкості, пов'язана з рівнянням Арреніуса

$$k = k_0 \exp(-E_A/RT), \quad (2)$$

в якому k_0 – частотний фактор,

E_A – енергія активації,

R – універсальна газова стала, а T – абсолютна температура.

Значення n і k можуть бути обраховані з логарифмічної форми рівняння:

$$\ln \{ \ln[1/(1-f)] \} = \ln k + n \ln t. \quad (3)$$

за нахилом прямою лінії та перетином її з ординатою. Відповідні графіки показано на *рис. 14*, а обчислені значення $\ln k$ і n – на *рис. 15 і 16*, а їх числові величини приведені у *таблиці 4*.

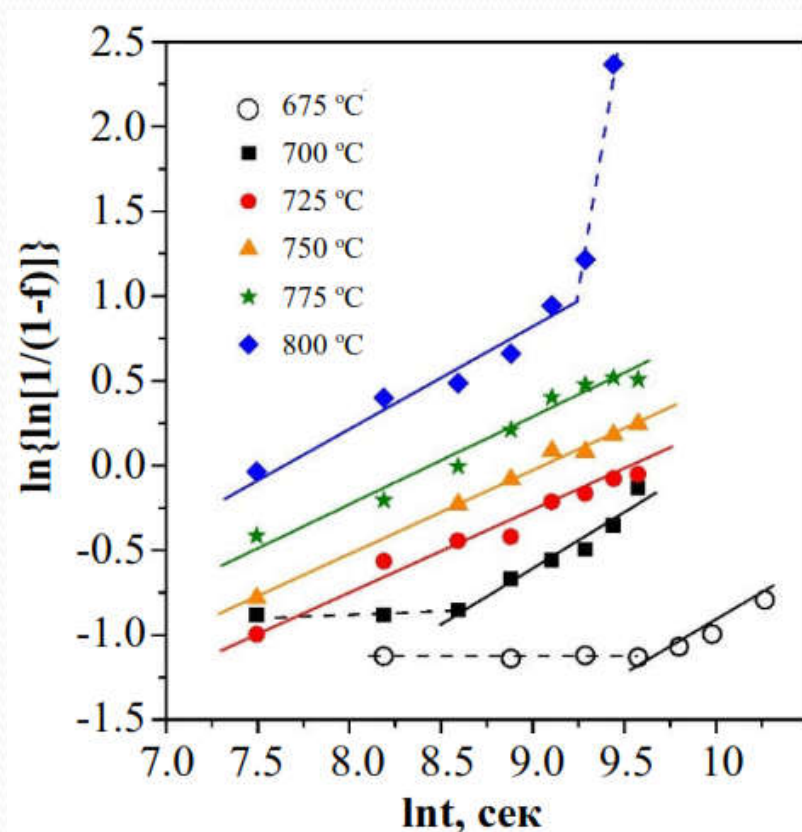


Рис. 14. Залежності Аврамі для визначення n і $\ln k$

Процес переходу $\alpha \rightarrow \beta$ -ПФК можна розділити на дві стадії. Перша відбувається в інтервалі 650–700 °С. Виходячи з високої енергії активації кристалізації (525 кДж/моль), відносно високих значень n (0,65–0,62) вгнутої форми f -кривих, стадія пов'язана з утворенням зародків β -ПФК. Друга стадія відбувається при 725–775 °С. Беручи до уваги значно меншу величину енергії активації (190 кДж/моль), відносно менші значення n (0,40–0,55), опуклу форму f -кривих, цю стадію можна пов'язати з ростом утворених частинок. В інтервалі 700–725 °С, виходячи з аналізу сусідніх ділянок, очевидно відбувається інтенсивне сполучення попередньо утворених ізольованих зародків.

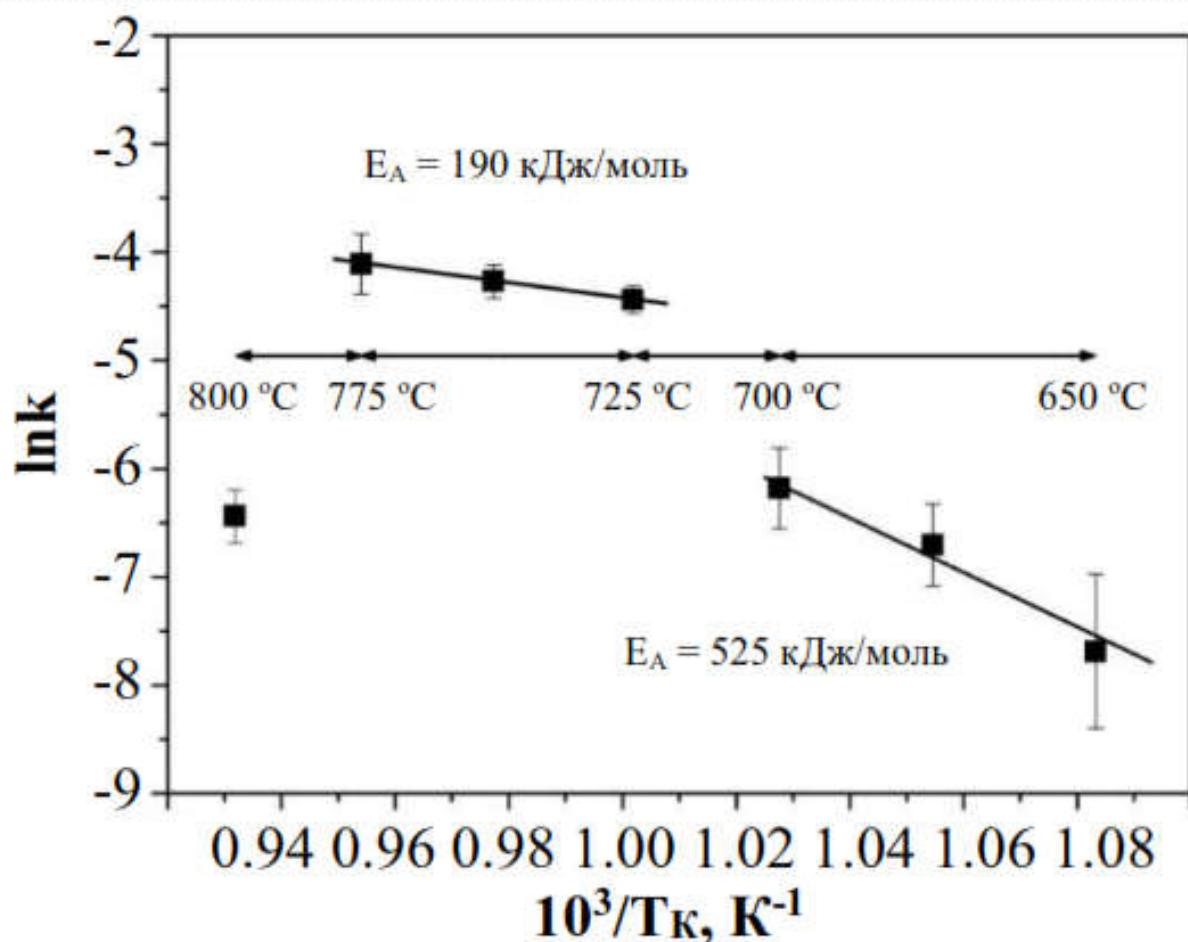


Рис. 15. Температурна залежність сталої швидкості. Експериментальні похибки показано як I

Згідно з теорією ДМА, описаний фазовий перехід відбувався за двома механізмами. Високі значення n на початковій стадії при 650–700 °С пов'язано з зародкоутворенням, що зважаючи на нанорозміри частинок, протікає за механізмом поверхневої дифузії. Зростаюче значення n в інтервалі 725–800 °С вказувало, що до поверхневої дифузії поступово долучалася об'ємна.

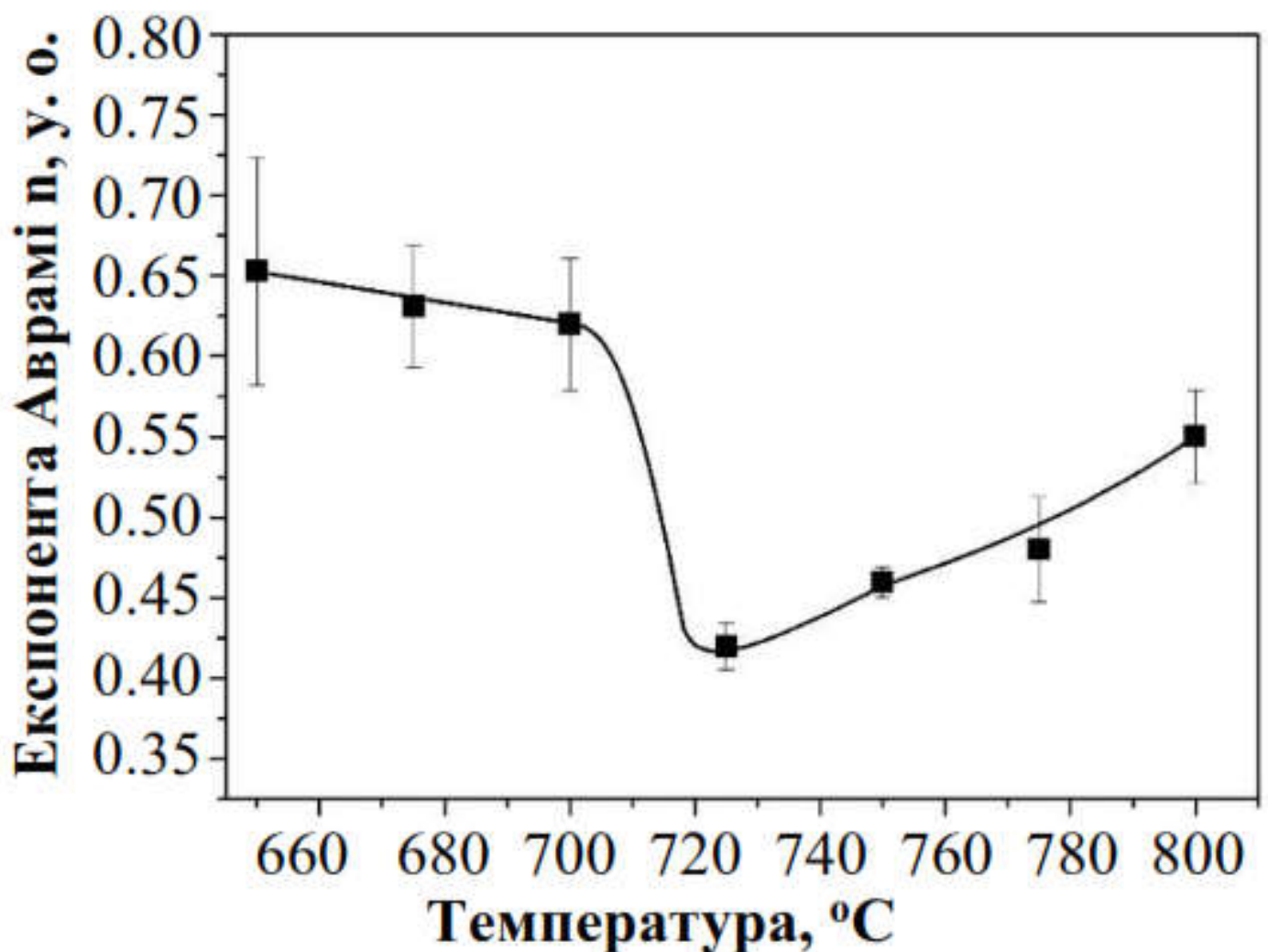


Рис. 16. Температурна залежність експонента Аврамі. Експериментальні похибки показано як I

Ріст зерен у деякій фазі описується залежністю

$$d_t = d_0 + kt^n, \quad (4)$$

в якій d_0 є початковий середній розмір зерна, d_t – середній розмір зерна після відпалу фази упродовж часу t при температурі T ,

k – стала швидкості процесу,

n залежить від механізму росту.

Підстановка k із (2) перетворює (4) в рівняння

$$D = d_t - d_0 = B(t) \exp(-E_3/RT), \quad (5)$$

в якому D є приріст середнього розміру зерна, $B(t) = k_0 t^n$ – залежна від часу функція,

E_3 – енергія активації росту зерна,

R – універсальна газова стала,

T – температура відпалу.

За різних температур і однакової тривалості відпалу логарифмічний графік цього рівняння має вигляд прямої лінії, за нахилом якої визначили енергію активації росту для α' -ПФК і для β -ПФК. За умов динамічного нагрівання зерна α' -ПФК росли внаслідок кристалізації залишків АФК. Зважаючи, що енергія активації кристалізації і росту зерен α' -ПФК помітно менші за ці значення для β -ПФК, утворення α' -ПФК домінувало над його перетворенням в β -ПФК.

Однак після повної кристалізації АФК, метастабільний α' -ПФК почав прогресивно перетворюватися в β -ПФК. Цим пояснюється стрімке зменшення розміру зерна α' -ПФК, а також збільшення кількості утвореного β -ПФК при наближенні до 800 °С.

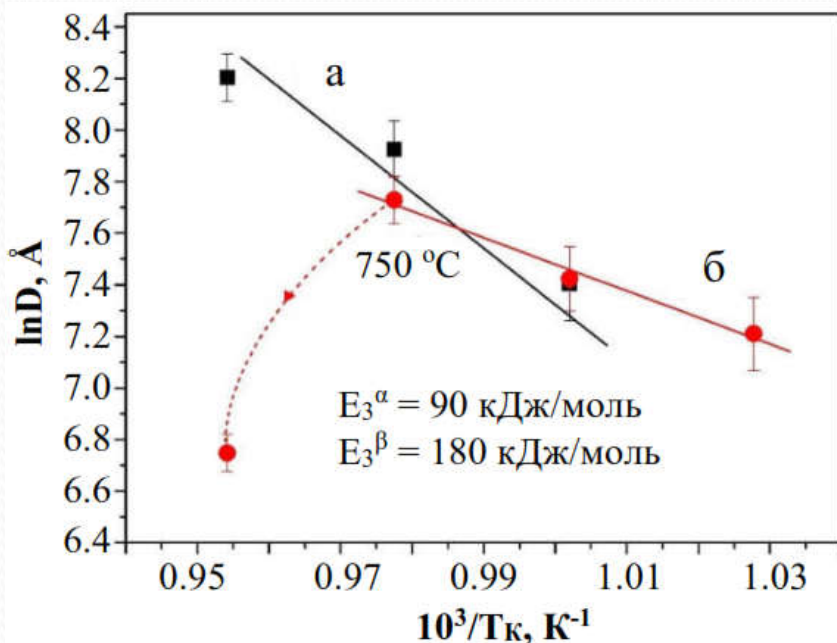


Рис. 17. Температурні залежності середнього розміру зерен в β -ПФК – а і α' -ПФК – б. Експериментальні похибки показано як I

Таблиця 4

Кінетичні характеристики фазового переходу α '-ПФК у β -ПФК

T, К	n	– lnk	E_A, кДж/моль	E_з, кДж/моль
923	0.65	7.7		–
948	0.63	6.6	525	–
973	0.62	6.3		–
998	0.42	4.44		
1023	0.46	4.27	190	180
1048	0.48	4.11		
1073	0.55	6.44	–	–

Висновки

- Досліджено еволюцію складу, структури та морфології аморфних нанопорошків із синтетичних осадів із заданим відношенням $\text{Ca/P} = 1$ в інтервалі температур 20–1000 °С. Встановлено, що під час нагрівання вихідний гідратований брушит у порошку перетворювався в монетит, який при 600–750 °С, залежно від умов попередньої обробки осаду, кристалізувався у високотемпературний метастабільний кальцієвий пірофосфат α '-ПФК і стабільний β -ПФК, або в суміш цих поліморфних модифікацій із високотемпературним метастабільним α '-ТКФ і стабільним β -ТКФ. Фазові переходи метастабільних модифікацій у стабільні активізувалися за температур понад 800 °С.
- Встановлено, що утворені фази були нанокристалічними, у зв'язку з чим свіжокристалізовані порошки виявили високу здатність до спікання. Процеси ущільнення в них розпочиналися навіть без попереднього пресування за середніх температур, які на 150–200 °С менші за типові для спікання компактів із ФК. Спечена кераміка була субмікрокристалічною та мала пористість поблизу 70 % як губчаста кістка.
- Вперше досліджено механізми та визначено характеристики кристалізації α '-ПФК, а також фазового переходу α '-ПФК $\rightarrow$ β -ПФК і росту зерен у цих фазах. Енергія активації кристалізації α '-ПФК 165 ± 1 кДж/моль, фазового перетворення α '-ПФК $\rightarrow$ β -ПФК — 525 ± 13 кДж/моль для стадії зародкоутворення та 190 ± 6 кДж/моль — для росту β -ПФК. Енергії активації росту зерен α '-ПФК — 90 ± 3 кДж/моль, а β -ПФК — 180 ± 4 кДж/моль. Ґрунтуючись на значеннях енергій активації та експонент Аврамі, механізми перетворень визначено як переважно поверхневу дифузію за середніх температур і комбіновану поверхнево-об'ємну — за високих.
- Утворення високотемпературних фаз за середніх температур пов'язано з правилом ступенів Оствальда, а водночас двох фаз α '-ПФК і β -ПФК із здавалося б одного попередника — із формуванням двох типів кластерів у дифракційно-аморфному монетиті перед кристалізацією.



Дякую за увагу!