

XIII Российско-Китайский Симпозиум

**Новые материалы и
технологии**

Под общей редакцией
академика К.А.Солнцева

Том II

**21 – 25 сентября 2015 г.
Казань, Россия**

УДК 54+66(082)
ББК 24+35я43
К60

Сборник трудов XIII Российско-Китайского Симпозиума “Новые материалы и технологии”. Под общей редакцией академика РАН К.А.Солнцева. В 2-х томах, М.: Интерконтакт Наука, 2015, 906 с.

ISBN 978-5-902063-53-7

В настоящее издание вошли работы, представленные на XIII Российско-Китайский Симпозиум “Новые материалы и технологии” (Казань, 21-25 сентября 2015). Организаторы Симпозиума с Российской стороны — Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН при поддержке и участии Российской академии наук, Федерального агентства научных организаций, Российского фонда фундаментальных исследований, Института проблем лазерных и информационных технологий, Института органической и физической химии им. А.Е. Арбузова Казанского научного центра РАН.

Тематика Симпозиума включает различные разделы современного материаловедения в области металлических, керамических и композиционных материалов: компьютерное моделирование материалов; материалы авиационной и космической техники; материалы для энергетики, электроники; биомедицинские материалы; наноматериалы и нанотехнологии; оптические материалы; лазерно-информационные технологии; новые металлургические процессы и технологии получения черных, цветных и редких металлов; экологические проблемы производства материалов.

Материалы опубликованы в авторской редакции. Все статьи настоящего выпуска прошли рецензирование и были рекомендованы для публикации.

Издание может представлять интерес для специалистов-материаловедов, аспирантов и студентов старших курсов.

Сборник подготовили:

Симаков С.В., д.ф.-м.н., ИМЕТ РАН, г. Москва, Россия
Цепелев А.Б., д.ф.-м.н., ИМЕТ РАН, г. Москва, Россия
Виноградова Н.А., к.ф.-м.н., ИМЕТ РАН, г. Москва, Россия
Никитушкина О.Н., к.ф.-м.н., ИМЕТ РАН, г. Москва, Россия
Кольчугина Н.Б., к.т.н., ИМЕТ РАН, г. Москва, Россия
Огарков А.И., ИМЕТ РАН, г. Москва, Россия

При финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, проект № 15-03-20645 г.

Сборник доступен на сайте <http://www.amp2015.net>.

ISBN 978-5-902063-53-7

© Оформление. ООО "Интерконтакт Наука", 2015

Phase equilibria in the CaNaPO₄ - CaKPO₄ system

Putlayev V.I.^{1,2}, Evdokimov P.V.², Safronova T.V.^{1,2}, Orlov N.K.²,
Milkin P.A.²

¹Chemistry Department, Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia

²Materials Science Department, Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia

Phase equilibria in the quasi-binary section CaNaPO₄ - CaKPO₄ (M = Na, K) is distinguished by high-temperature isomorphism of glaserite like phases α'-Ca₃(PO₄)₂ and α-CaMPO₄ (M=Na, K). Solid solution CaNa_{1-x}K_xPO₄ with glaserite type structure is stable at room temperature with wide field of existence (x=0.45-0.75). First-order phase transition of this intermediate solid solution bears ferroelastic character with negative volume effect during heating. Alkaline nitrates can be used as mineralizers for phase equilibria study in the CaNaPO₄-CaKPO₄ system.

Keywords: phase diagram, thermal analysis, mineralizer, bioceramics, double calcium and alkaline phosphates, rhenanite.

Фазовые равновесия в системе CaNaPO₄ - CaKPO₄

Путляев В.И.^{1,2}, Евдокимов П.В.², Сафронова Т.В.^{1,2}, Орлов Н.К.²,
Милькин П.А.²

¹Химический факультет, Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, Москва, Россия

²Факультет наук о материалах, Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, Москва, Россия
valery.putlayev@gmail.com

Введение

Разработка новых биоматериалов – одно из заметных направлений неорганического материаловедения. Среди них особое место занимают материалы на основе фосфатов кальция, которые используются при лечении поврежденной костной ткани из-за схожести их состава с составом кости. Главным требованием, предъявляемым к таким материалам, является относительно высокая скорость резорбции (деградации в организме) и способность, растворяясь, выделять полезные для роста нативной кости вещества. В настоящее время для создания костных имплантатов широко используется основной неорганический компонент кости – гидроксиапатит (Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂). Однако его применение имеет свои недостатки, один из которых - низкая скорость резорбции. Из-за низкой скорости резорбции имплантат не успевает раствориться и новая костная ткань нарастает на его поверхность, и, таким образом, повышается вероятность повторного перелома. Более высокой скоростью резорбции, по сравнению с гидроксиапатитом, обладают фосфаты с отношением Ca/P < 1.67, в частности, так называемые, ренаниты: двойные фосфаты кальция и щелочных металлов (например, натрия и калия). Особенность этих фаз – полиморфное превращение, приводящее к изменению объема, особенно заметному в случае натриевого ренанита, что, разумеется, негативным образом отражается на прочностных характеристиках керамики. Калиевый ренанит имеет лучшую растворимость (резорбцию), чем натриевый аналог. Однако повышенное содержание калия с наружной стороны клеточной мембраны может привести к цитотоксическому эффекту. В этой связи разумным компромиссом между высокой растворимостью, биосовместимостью и небольшим объемным эффектом при полиморфном переходе является использование твердых растворов Na, K-ренанитов типа Ca_{3-x}Na_{2x(1-y)}K_{2xy}(PO₄)₂. Это предполагает исследование тройной системы Ca₃(PO₄)₂ - CaNaPO₄- CaKPO₄. Ранее в нашей лаборатории были изучены двухкомпонентные системы Ca₃(PO₄)₂ - CaNaPO₄ и Ca₃(PO₄)₂ - CaKPO₄. Следующим логичным этапом исследования тройной диаграммы является изучение системы CaNaPO₄- CaKPO₄.

Целью работы являлась разработка материалов для остеопластики, обладающих большей резорбируемостью, по сравнению с ГАП и β-ТКФ на основе фосфатов кальция и щелочных металлов. В работе были решены следующие задачи: исследование процессов фазообразования и установление фазовых отношений в субсолидусной области системы CaKPO₄ - CaNaPO₄; построение фазовой диаграммы системы CaKPO₄ - CaNaPO₄; получение керамических материалов на основе CaNa_{1-x}K_xPO₄

Экспериментальная часть

Синтез двойных смешанных фосфатов кальция и щелочных металлов получали твердофазным методом, согласно следующим реакциям:



Данный способ был выбран исходя из его простоты, низких температур синтеза и отсутствия побочных продуктов. Двойные фосфаты получали по реакциям (2) и (3):



Гомогенизацию прекурсоров проводили в шаровой мельнице планетарного типа, после чего полученные смеси подвергались температурной обработке.

Плотные керамические образцы получали одноосным односторонним прессованием. Прессовки отжигали при различных температурах. Спекание проводили при температурах 1000 и 1200°C.

Рентгенографические исследования проводили на дифрактометре Rigaku D/Max-2500 с вращающимся анодом (Япония). Съёмку проводили в режиме на отражение с использованием Cu K α излучения в интервале углов 2 θ = 10-70.

Электронномикроскопические исследования образцов проводили на растровом электронном микроскопе с автоэмиссионным источником LEO SUPRA 50VP и NVision 40 (Carl Zeiss, Германия). Рентгеноспектральный микроанализ проводили с использованием системы энергодисперсионного микроанализа INCA Energy 300 (Oxford Instruments, Великобритания).

Дифференциально-термический (ДТА) и термогравиметрический (ТГ) анализ образцов проводили с использованием синхронного термоанализатора с вертикальной загрузкой образцов STA 409 PC Luxx (Netzsch, Германия). Для исследования отходящих газов использовали квадрупольный масс-спектрометр Aeolos QMS 403 C (Netzsch, Германия).

Дилатометрические измерения прессованных образцов проводили в политермическом режиме до T = 1000°C со скоростью нагрева 5°/мин в горизонтальном дилатометре DIL 402 C (Netzsch, Германия).

Основные результаты и их обсуждение

Для того чтобы установить фазовые поля диаграммы CaKPO $_4$ - CaNaPO $_4$, из полученных крайних составов были приготовлены смеси в различном мольном соотношении с шагом в 10%. Для оценки положения границ фазовых полей все полученные смеси были исследованы с помощью дифференциального термического анализа, дилатометрии, рентгенофазового анализа. По результатам дифференциально-термического анализа (рис. 1) и дилатометрии (рис. 2) было показано, что при нагреве до 1200°C в исследуемых смесях все фазовые превращения происходят быстро, их протекание не может быть предотвращено закалкой. В ходе измерения образцы подвергали трем циклам нагрева. Температуру фазового перехода по пересечению касательной к пику в точке равенства нулю второй производной и базовой линии. Высокая скорость фазового превращения может быть вызвана сходством структур высоко- и низкотемпературных фаз.

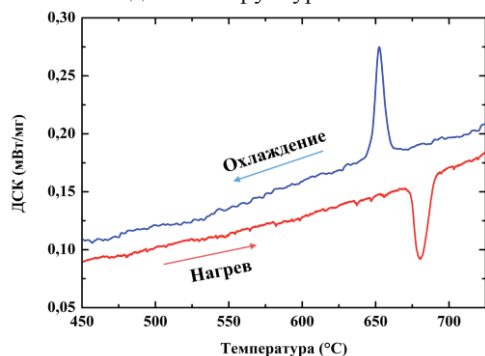


Рис. 1 ДТА для CaK $_{0.6}$ Na $_{0.4}$ PO $_4$.

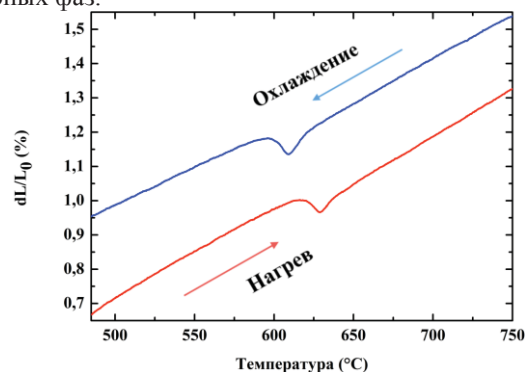


Рис. 2. Дилатометрия для CaK $_{0.6}$ Na $_{0.4}$ PO $_4$.

По результатам РФА (рис. 3) было показано, что в низкотемпературной области существует три поля твердых растворов (со структурами исходных компонентов, т.е. калиевого и натриевого ренанитов, а также промежуточной фазы), между которыми располагаются двухфазные области.

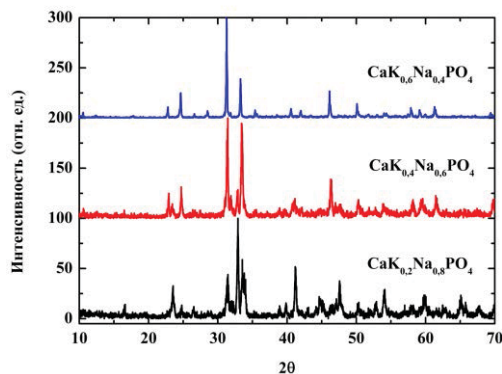


Рис. 3. Сравнение рентгенограмм CaK $_x$ Na $_{1-x}$ PO $_4$ (x=0.6; 0.7; 0.8).

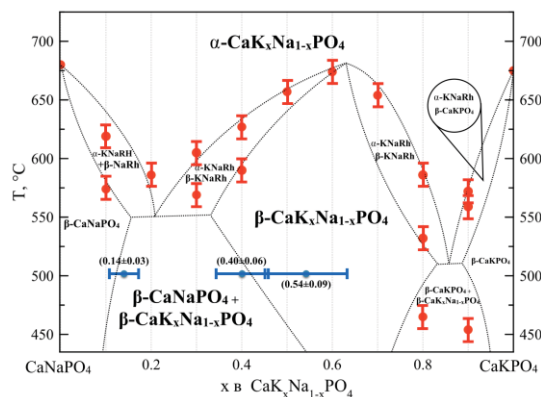


Рис. 4. Примерный вид фазовой диаграммы CaNaPO $_4$ – CaKPO $_4$, построенный на основе данных ДТА (красные точки) и микроанализа отожженных керамических образцов (синие точки при 500°C); KRh=CaKPO $_4$, NaRh=CaNaPO $_4$, KNhRh=CaK $_x$ Na $_{1-x}$ PO $_4$.

Для уточнения границ существования фазы промежуточного состава в низкотемпературной части фазовой диаграммы был произведен гомогенизирующий отжиг образцов с x=0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.8 при температуре 500°C

в течение 1 недели. Полученные таким образом образцы исследовали методом РСМА, в ходе проведенных экспериментов были определены границы существования двухфазной области натриевого ренанита и промежуточного глазеритоподобного состава и составили $x=0.2\pm 0.05$ и $x=0.45\pm 0.05$.

По результатам ДТА, РСМА, дилатометрии и РФА был предложен предварительный вариант фазовой диаграммы $\text{CaNaPO}_4\text{-CaKPO}_4$ (рис. 4). Данная система характеризуется глазеритоподобным непрерывным рядом твердых растворов на основе $\alpha\text{-CaMPO}_4$ ($M=\text{Na, K}$), который при понижении температуры претерпевает эвтектоидный распад на твердый раствор на основе $\beta\text{-CaMPO}_4$ и промежуточное соединение. Промежуточное соединение представляет собой глазеритоподобную фазу переменного состава $\text{CaK}_x\text{Na}_{1-x}\text{PO}_4$ с достаточно широкой областью гомогенности ($x=0.45 - 0.75$ при 500°C). Следует отметить, что построенный нами впервые вариант фазовой диаграммы квазибинарного разреза $\text{CaKPO}_4 - \text{CaNaPO}_4$, имеет характер субсолидусных равновесий, сопоставимый с таковыми в системе $\text{K}_2\text{SO}_4 - \text{Na}_2\text{SO}_4$ [1], что вызвано кристаллохимическим подобием глазеритоподобных фаз CaMPO_4 и M_2SO_4 ($M=\text{Na, K}$).

Параметры фазовых переходов для компонентов и промежуточной фазы представлены в табл.1. В отношении CaKPO_4 существует неопределенность, связанная с зависимостью характера теплового расширения фазы и характера ДТА-кривых от термической предыстории образца. Вполне возможно, что переход имеет затянутую кинетику, в отличие от переходов в двух других фазах. Для промежуточной фазы (условного состава $\text{CaNa}_{0.4}\text{K}_{0.6}\text{PO}_4$) результаты дилатометрии, проведенной в интервале от 400 до 800°C показали незначительный отрицательный объемный эффект при нагреве и охлаждении (рис. 2), что может быть связано с незначительными структурными перестройками в результате фазового перехода

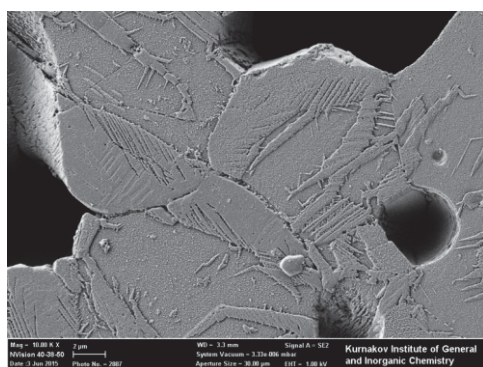
Таблица 1. Параметры фазовых переходов в CaMPO_4

Фаза	$T_{\text{ф.п.}}, ^\circ\text{C}$	$\Delta H_{\text{ф.п.}}, \text{кДж/моль}$	$dL/L_0, \%$	Характеристика фазового перехода
CaNaPO_4	690	8,2	2,0	1 рода, тригон. \rightarrow ромб., сегнетоэлектрический(?)
$\text{CaK}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{PO}_4$	657	1,4	-0,1	1 рода, тригон. \rightarrow монокл., сегнетоэластический
CaKPO_4	675	2,8(?)	0,6(?)	1 рода (?)

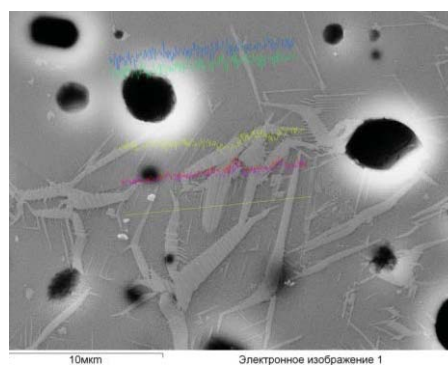
Результаты индирования низкотемпературной модификации промежуточной фазы указывают на ее моноклинную сингонию (табл. 2). Таким образом, изменение симметрии в процессе фазового перехода в промежуточной фазе отвечает превращению тригональный \rightarrow моноклинный, или в обозначениях [2] $-3mF2/m$. Такое превращение приводит к сегнетоэластическому поведению низкотемпературной фазы. Спонтанная деформация, вызванная фазовым переходом, должна приводить к возникновению доменной структуры с 3 различными кристаллографическими ориентациями доменов относительно оси 3-го порядка в высокотемпературном прототипе.

Таблица 2. Параметры низкотемпературной фазы твердого раствора состава $\text{CaK}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{PO}_4$

Состав	Сингония	Z	a, Å	b, Å	c, Å	$\beta, ^\circ$	V, Å ³
$\text{CaK}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{PO}_4$	Моноклинная (C2/m)	12	17,416	5,449	11,933	94,94	1127,9



а



б

Рис. 5. а — Доменная структура образца с $x=0.5$; б — распределение интенсивности рентгеновского сигнала $\text{K}\alpha$ для Ca, P, K, Na при пересечении доменов и их границ.

Действительно, на микрофотографиях (рис. 5) протравленных шлифов керамических образцов видны двойниковые домены, причем их состав тождественен составу окружающей матрицы. Они образуются в результате поворотов тетраэдров фосфатов относительно оси симметрии при фазовом переходе. В нашем случае домены расположены под углом в 120° . Это с одной стороны свидетельствует в пользу сегнетоэластических свойств промежуточной фазы, с другой — говорит о правильности выбора сингонии для этой фазы. Наличие упругих доменов в промежуточной фазе является довольно интересным фактом, который может иметь практическое применение. Так, изменение ориентации фосфатных тетраэдров в пределах доменов в поле механических напряжений (так называемое переключение доменов) требует затраты механической энергии равной по площади петле механического гистерезиса, характерного для сегнетоэластика. Эта энергия может быть отобрана у раскрывающейся трещины при разрушении образца. Тогда распространение трещины замедляется, что означает улучшение трещиностойкости (упрочнение) образца керамики. Таким образом, в

перспективе представляется целесообразным подробное исследование механических свойств керамических образцов на основе тройных фосфатов кальция, натрия и калия на предмет возможности практического использования сегнетоэластического упрочнения.

Для более точного определения границ существования твердых растворов, представленных на диаграмме (рис. 4), был предложен способ выдерживания при $T=500^{\circ}\text{C}$ двойных фосфатов кальция и натрия/калия с небольшим содержанием минерализатора (не более 10%) для ускорения установления равновесия в рассматриваемой нами системе ввиду увеличения диффузии частиц в жидкой фазе в сравнении с твердой фазой.

В качестве минерализатора была использована смесь, состоящая из CaCl_2 , KCl и NaCl . В системах $\text{CaCl}_2 - \text{NaCl}$ и $\text{CaCl}_2 - \text{KCl}$ температуры плавления для соотношения двух солей 1:1 равны $T=500^{\circ}\text{C}$ и $T=741^{\circ}\text{C}$, соответственно. Смесь из трех хлоридов в соотношении $\text{CaCl}_2:\text{NaCl}:\text{KCl} = 2:1:1$ имеет температуру плавления $<530^{\circ}\text{C}$, что позволяет использовать хлоридную смесь для исследования двухфазной области до эвтектидного превращения при температуре 500°C . По данным ДТА было показано, что ренаниты щелочных металлов не взаимодействуют с соответствующими хлоридами щелочных металлов, и не образуют никаких побочных продуктов в рассмотренном нами промежутке температур. Согласно ДТА и РФА хлорид кальция, в отличие от хлоридов щелочных металлов, взаимодействует с ренанитами щелочных металлов согласно следующей реакции:



Достаточно низкая температура прохождения реакции связана с низкой энергией кристаллической решетки натриевого и калиевого ренанита, что позволяет им легко реагировать с солями кальция с образованием соединений с высокой энергией кристаллической решетки.

Однако смесь хлоридов натрия и калия обладает слишком высокой температурой плавления для использования в качестве минерализатора в исследуемой системе, поэтому для рассмотрения была предложена смесь нитратов калия и натрия. Данная смесь обладает довольно низкой температурой начала образования расплава - 221°C [1], что позволяет использовать минерализатор на основе этих солей для установления равновесия в системе двух ренанитов в достаточно широком диапазоне температур (до 500°C).

Согласно ДТА (рис. 6) смесей ренанитов щелочных металлов и соответствующих нитратов было показано, что взаимодействия между веществами не происходит, что было подтверждено последующим РФА. До 600°C потеря массы не наблюдается. До достижения этой отметки температуры наблюдается 2 эндотермических эффекта при $T=260^{\circ}\text{C}$ и $T=305^{\circ}\text{C}$, что соответствует фазовому переходу нитрата натрия и его дальнейшему плавлению. При температуре выше 600°C нитрат натрия претерпевает разложение, что отображается на кривой ДТА соответствующим эндоэффектом и потерей массы исходной смеси. На термограмме также присутствует эндотермический эффект, связанный с фазовым превращением в натриевом ренаните $T=670^{\circ}\text{C}$. Согласно РФА фазовый состав смеси после проведения термического анализа сохранился. Термическая обработка смеси такого же состава при $T=480^{\circ}\text{C}$ в течение длительного времени также не приводит к изменению фазового состава. Согласно проведенным исследованиям нитрат калия и калиевый ренанит не взаимодействуют.

Таким образом, столь низкая температура плавления нитратов натрия и калия позволяет использовать данную смесь в качестве минерализатора (в достаточно широком диапазоне температур $T < 600^{\circ}\text{C}$) для ускорения установления термодинамического равновесия в системе $\text{CaNaPO}_4 - \text{CaKPO}_4$ и определения точных границ фазовых полей.

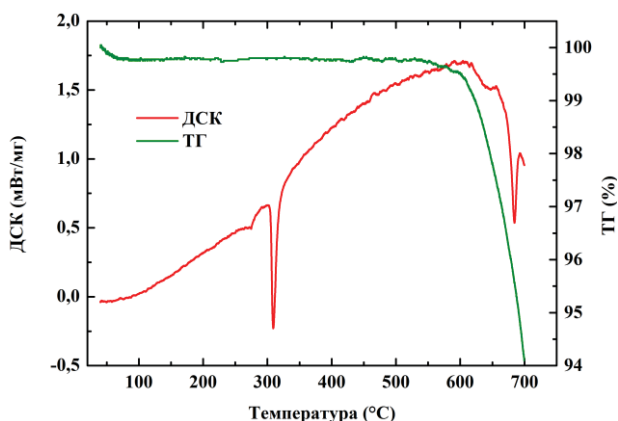


Рис. 6. Данные ДТА и ТГ для смеси $\text{CaNaPO}_4:\text{NaNO}_3=1:1$.

Выводы

Впервые построен вариант фазовой диаграммы квазибинарного разреза $\text{CaKPO}_4 - \text{CaNaPO}_4$, характер субсолидных равновесий в котором сопоставим с таковыми в системе $\text{K}_2\text{SO}_4 - \text{Na}_2\text{SO}_4$, что вызвано кристаллохимическим подобием глазеритоподобных фаз CaMPO_4 и M_2SO_4 ($M=\text{Na}, \text{K}$). Существующий выше 700°C непрерывный ряд твердых растворов на основе $\alpha\text{-CaMPO}_4$ при понижении температуры претерпевает эвтектидный распад на твердый раствор на основе $\beta\text{-CaMPO}_4$ и промежуточное соединение. Показано, что

промежуточное соединение представляет собой глазеритоподобную фазу переменного состава $\text{CaNa}_{1-x}\text{K}_x\text{PO}_4$ с достаточно широкой областью гомогенности ($x=0.45 - 0.75$ при 500°C). Протекающий в промежуточном соединении при охлаждении фазовый переход первого рода (сегнетоэластического типа) характеризуется увеличением мольного объема. Исследовано взаимодействие хлоридных и нитратных смесей с соединениями фазовой диаграммы $\text{CaNaPO}_4 - \text{CaKPO}_4$. Было показано, что наилучшим компонентом для минерализатора является смесь нитратов калия и натрия с широким температурным диапазоном применения от $T=270$ до $T=600^\circ\text{C}$.

Благодарности

Часть работы, посвященная фазовой диаграмме и получению керамики, выполнена в рамках гранта РФФИ № 14-19-00752. Использование расплавов нитратов для синтеза смешанных фосфатов кальция и щелочных металлов выполнено в рамках гранта РФФИ №Р15-03-09387. Часть работы, связанная с синтезом и исследованием условий получения исследуемых материалов, выполнена в рамках РФФИ № 14-08-31699. Результаты, использованные в работе, получены на оборудовании, приобретённого за счет средств Программы развития Московского университета.

Литература

1. Critical Coupled Evaluation of Phase Diagrams and Thermodynamic Properties of Binary and Ternary Alkali Salt Systems / J. M. Sangster and A. D. Pelton // Phase Diagrams for Ceramists. — 1989. —edited by L. P. Cook and H. F. McMurdie. —The American Ceramic Society, Columbus, OH, USA.
2. Possible Species of "Ferroelastic" Crystals and of Simultaneously Ferroelectric and Ferroelastic Crystals / Aizu K. // Journal of the Physical Society of Japan. — 1969. — Т. 27, № 2. — С. 387-396.