

УДК 666.3.022:542.65:546.41'33'18

РАЗРАБОТКА КОМПОЗИТНОЙ БИОКЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ АНАЛИЗА ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ В СИСТЕМЕ $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ – CaNaPO_4 – CaKPO_4

© 2019 г. Н. К. Орлов¹, В. И. Путляев^{1, 2, *}, П. В. Евдокимов^{1, 2},
Т. В. Сафронова^{1, 2}, А. В. Гаршев^{1, 2}, П. А. Милькин¹

¹Факультет наук о материалах Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова, Россия, 119991 Москва, Ленинские горы, 1, стр. 73

²Химический факультет Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова, Россия, 119991 Москва, Ленинские горы, 1, стр. 3

*e-mail: valery.putlayev@gmail.com

Поступила в редакцию 03.10.2018 г.

После доработки 20.11.2018 г.

Принята к публикации 05.12.2018 г.

На основе анализа фазовых равновесий в системе $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ – CaNaPO_4 – CaKPO_4 при 500 и 1200°C предложены составы композитной биокерамики, принадлежащие при температуре спекания к однофазной области твердого раствора фазы А ($\text{Ca}_5\text{Na}_2(\text{PO}_4)_4$), двухфазной области А + β - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ и трехфазной области А + Х ($\text{Ca}_8\text{K}_2(\text{PO}_4)_6$) + β - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$. Более высокие значения прочностных свойств – микротвердости по Виккерсу (H_V) и трещиностойкости (K_{Ic}) – наблюдались для керамических образцов, находящихся в процессе спекания в однофазном поле фазы А ($H_V = 265$ МПа и $K_{Ic} = 0.31$ МПа м^{1/2}), и для образцов из трехфазного поля А + Х + β - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ($H_V \leq 235$ МПа и $K_{Ic} = 0.22$ МПа м^{1/2}). Предложенные в работе керамические материалы на основе фосфатов кальция-натрия-калия обладают невысокой и практически постоянной скоростью растворения (резорбции) при рН 5 на уровне 2×10^{-4} мин⁻¹.

Ключевые слова: биокерамика, фосфаты кальция-натрия-калия, фазовые диаграммы, резорбция, растворимость, микротвердость, трещиностойкость

DOI: 10.1134/S0002337X19050154

ВВЕДЕНИЕ

Биокерамика на основе фосфатов кальция является перспективным материалом для использования в травматологии, ортопедической и челюстно-лицевой хирургии для замещения и реконструкции костной ткани. Способность материала к растворению в среде организма (резорбируемость) является одним из ключевых свойств биокерамики [1]. Керамика из гидроксиапатита (ГА), $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ наиболее известного кальций-фосфатного материала, практически не подвергается резорбции [2–4]. В последние годы ее применение ограничивают в пользу более растворимой керамики из трикальцийфосфата (ТКФ) β - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ (β -ТКФ) или бифазных композитов ГА/ТКФ [4, 5]. С термодинамической точки зрения, путь к повышению растворимости лежит через модификацию химического состава фосфата, ослабляющую энергию его кристаллической решетки и/или усиливающую гидратацию образующихся при растворении ионов. В этой связи интерес представляют двойные и тройные фосфаты кальция с общей формулой $\text{Ca}_{3-x}\text{M}_x(\text{PO}_4)_2$

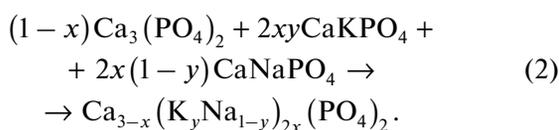
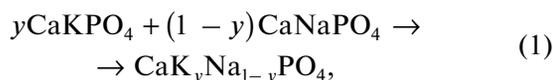
(M = Na и/или K) и многофазные керамические материалы на их основе [6].

Фазовые равновесия в системе $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ – CaNaPO_4 – CaKPO_4 , в частности двойные фазовые диаграммы $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ – CaKPO_4 , $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ – CaNaPO_4 и CaNaPO_4 – CaKPO_4 , представлены в работах [7–9]. Фазовые равновесия в двойных системах и кристаллохимия образующихся в них фаз позволяют предположить наличие обширного поля твердого раствора α - CaMPO_4 с глазеритоподобной структурой в тройной системе при высоких температурах. Катионное упорядочение при понижении температуры приводит к образованию ограниченных рядов твердых растворов. Соответствующие фазовые превращения сопровождаются заметными объемными эффектами, что влияет на прочностные свойства керамики и ее растворимость. Однако точный вид фазовой диаграммы тройной системы до сих пор неизвестен; в работе [7], например, приведена лишь реконструкция проекции тройной диаграммы на основании известных к тому моменту сведений о диаграммах двойных систем.

Таким образом, целью настоящей работы стало экспериментальное построение некоторых изотермических сечений тройной диаграммы $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2\text{--CaNaPO}_4\text{--CaKPO}_4$, формирование на основе данных о фазовых равновесиях композитной керамики различного фазового состава, оценка прочностных свойств и растворимости сформированной керамики.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез тройных фосфатов кальция и щелочных металлов проводили твердофазным методом согласно следующим реакциям:



Исходная смесь для синтеза $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ включала необходимые количества CaCO_3 (“х. ч.”), $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ (синтезирован разложением при 800°C брусита – $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, осажденного из 0.6 М растворов $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ и $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, оба квалификации “х. ч.”); для синтеза двойных фосфатов – $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$, Na_2CO_3 (“х. ч.”), K_2CO_3 (“х. ч.”). Смеси были размолоты в планетарной мельнице в течение 10 мин в среде ацетона, а затем подвергнуты обжигу в интервале температур $800\text{--}1200^\circ\text{C}$ продолжительностью до 36 ч.

Диффузионные отжиги для определения границ многофазных областей методом рентгеноспектрального микроанализа (РСМА) проводили для таблетированных образцов в течение двух недель при температуре $t = 500^\circ\text{C}$. Выбор времени отжига τ с учетом диффузионной длины $l \sim 10$ мкм, необходимой для уверенного определения локального состава методом РСМА, опирался на использование диффузионного соотношения $l^2 \sim D\tau$, в предположении значения коэффициента диффузии лимитирующего массопереноса иона (ортофосфатного аниона) $D \sim 10^{-14}$ см²/с.

Плотные керамические образцы изготавливали одноосным односторонним прессованием синтезированных порошков тройных фосфатов кальция и щелочных металлов (10 мас. % парафина в качестве пластификатора) на ручном прессе Carver C (США) в таблетки диаметром 8 мм при давлении 200 МПа с последующим обжигом при 1200°C в течение 12 ч.

Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили на дифрактометре D/Max-2500 с вращающимся анодом (Rigaku, Япония). Съемку осуществляли в режиме на отражение с использованием $\text{CuK}_{\alpha 1}$ -излучения в интервале углов $2\theta = 3^\circ\text{--}70^\circ$. Идентифика-

цию фаз проводили с использованием базы данных ICDD PDF-2.

Исследование микроструктуры образцов проводили на растровом электронном микроскопе с автоэмиссионным источником LEO SUPRA 50VP (Carl Zeiss, Германия). Ускоряющее напряжение электронной пушки составляло 3–20 кВ. Изображения получали во вторичных электронах при увеличении до $100000\times$ при помощи детектора типа SE2. Шлифование и полировку керамических образцов проводили на шлифовальных машинах DAP-V/Pedemin и TegraPol-11 (Struers, Дания) с автоматическим вращателем образцов TegraForce-1 (Struers, Дания) по методике F (Metalog Guide, Struers, Дания), на заключительном этапе полировки использовалась суспензия оксида алюминия с размером частиц <1 мкм. Для проявления границ зерен полученные образцы подвергались термотравлению при $t = 1050^\circ\text{C}$ в течение 30 мин. При исследовании методом РСМА на образцы был нанесен слой углерода (напылительная установка QT-150T ES, Quorum Technologies, Великобритания).

Рентгеноспектральный микроанализ проводили на микроскопе SUPRA 50VP, снабженном системой энергодисперсионного микроанализа INCA Energy 300 (Oxford Instruments, Великобритания), при ускоряющем напряжении 20 кВ. Для анализа были выбраны CaK-, PK-, NaK- и KK-линии спектра. Состав определяли как для больших участков поверхности, размером 20×20 мкм, так и локально в отдельных точках с областью генерации сигнала ~ 1 мкм.

Дифференциальный термический (ДТА) и термогравиметрический (ТГ) анализ образцов проводили с использованием синхронного термоанализатора с вертикальной загрузкой образцов STA 409 PC Luxx (Netzsch, Германия). Измерения проводили на воздухе в интервале температур от комнатной до 1200°C со скоростями нагрева 5 и $10^\circ\text{C}/\text{мин}$ в алундовых тиглях.

Дилатометрический анализ линейной усадки прессованных образцов проводили в политермическом режиме до $t = 1400^\circ\text{C}$ с различной скоростью нагрева в горизонтальном дилатометре DIL 402 C (Netzsch, Германия).

Прочностные свойства оценивали методом микроиндентирования на испытательной машине ИТВ-5-М (Россия) приложением различной нагрузки (от 2 до 5 Н) к поверхности керамических образцов с помощью микроиндентора Виккерса.

Трещиностойкость рассчитывали по формуле Эванса–Чарльза [10]

$$K_{Ic} = 0.0752PC^{-3/2}, \quad (3)$$

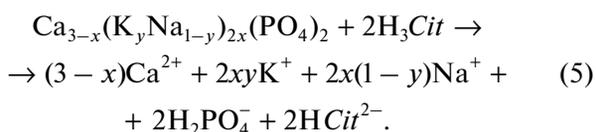
где P – прикладываемая нагрузка при индентировании и C – длина медианной трещины.

Твердость по Виккерсу рассчитывали по формуле

$$H_V = KF/d^2, \quad (4)$$

где F – прикладываемая нагрузка, d – размер диагонали отпечатка, K – безразмерный коэффициент, зависящий от геометрической формы индентора, в нашем случае $K = 1.854$.

Кинетику растворения керамики определяли методом рН-статирования (рН 5) путем титрования [6] на автоматическом титраторе Titration Excellence T50 (Mettler Toledo, Швейцария) 0.025 М раствором лимонной кислоты (H_3Cit) керамических образцов определенной степени дисперсности (220–400 мкм). Навеска образца соответствовала концентрации ионов кальция $[Ca^{2+}] = 3$ ммоль/л. По объему затраченной на титрование кислоты определяли степень превращения в реакции



РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В двойной системе $Ca_3(PO_4)_2$ – $CaNaPO_4$ упорядочение твердого раствора при понижении температуры приводит к фазе со структурой нагельшмидтита состава $Ca_3Na_2(PO_4)_4$ при $980^\circ C$ (фаза А, эвтектоидно распадается при этой температуре на β -ТКФ и β - $CaNaPO_4$) [8, 9]. В системе $Ca_3(PO_4)_2$ – $CaKPO_4$ нагельшмидтитный твердый раствор ниже $1260^\circ C$ превращается в $Ca_8K_2(PO_4)_6$ (фаза Х, апатит с пустыми каналами [8, 11]), которая ниже $1130^\circ C$ эвтектоидно распадается на β -ТКФ и β - $CaKPO_4$. В системе $CaNaPO_4$ – $CaKPO_4$ упорядочение высокотемпературного твердого раствора ниже $657^\circ C$ приводит к фазе β - $CaNa_{0.4}K_{0.6}PO_4$ (фаза С, идеализированный состав, является сверхструктурой с мотивом, близким к нагельшмидтиту) [7, 12]. Эвтектоидные превращения можно частично предотвратить закалкой. Однако переходы α/β - $CaNaPO_4$, α/β - $CaKPO_4$ и α/β - $CaNa_{0.4}K_{0.6}PO_4$ происходят с очень большой скоростью. Наибольшим объемным эффектом $\Delta V/V = +6\%$ характеризуется переход α/β - $CaNaPO_4$ [8, 13]. Это приводит к микрорастрескиванию керамических композитов, содержащих большое количество данной фазы. Фазы α/β - $CaKPO_4$ и α/β - $CaNa_{0.4}K_{0.6}PO_4$ имеют наибольшую растворимость среди других составов тройной системы, однако с увеличением содержания калия растет цитотоксичность материалов [6, 8]. По этой причине практический интерес представляет композитная керамика, основанная на составах богатой натрием части

треугольника $Ca_3(PO_4)_2$ – $CaNaPO_4$ – $CaKPO_4$, прилежащей к вершине $Ca_3(PO_4)_2$.

Фазовые отношения при $500^\circ C$. Для установления фазовых границ в низкотемпературной области диаграммы был произведен длительный диффузионный отжиг составов 1–4 (крупные точки на рис. 1). По результатам РСМА не удалось установить точных границ трехфазных областей. Из рис. 1 видно, что в результате отжига исходные фигуративные точки 1–4 имеют тенденцию к смещению в сторону вершин фазового треугольника и к середине стороны $CaNaPO_4$ – $CaKPO_4$, т.е. к фазе С (β - $CaK_yNa_{1-y}PO_4$). Сильный разброс в составах отдельных зерен (фаз) в соответствующих смесях свидетельствует, во-первых, о малом размере зерен в исследуемых керамических образцах, что затрудняет определение химического состава отдельного зерна методом РСМА, поскольку при этом электронным пучком “захватываются” и соседние зерна (это хорошо видно по тем точкам, что лежат вблизи исходных брутто-составов); во-вторых, что использованного времени отжига было недостаточно для установления равновесия вследствие того, что коэффициент диффузии наименее подвижного иона может быть ниже предположенного. Тем не менее, качественную картину фазовых отношений при $500^\circ C$ рис. 1 передает правильно, это также подтверждают данные РФА всех отожженных образцов, т.е. никаких иных фаз кроме β - $Ca_3(PO_4)_2$, фазы С, β - $CaNaPO_4$ и β - $CaKPO_4$ при данной температуре не существует. Следовательно, любая керамика системы $Ca_3(PO_4)_2$ – $CaNaPO_4$ – $CaKPO_4$, охлажденная от температуры спекания не слишком быстро, будет представлять собой композит, составленный из этих фаз в соответствии с представляемой при $500^\circ C$ картиной фазовых равновесий. В этой связи резорбционные характеристики таких композитов помимо микроструктуры будут определяться также растворимостью составляющих композит фаз. Увеличение растворимости будет связано с увеличением доли наиболее растворимых фаз β - $CaK_yNa_{1-y}PO_4$ или β - $CaKPO_4$.

Фазовые отношения при $1200^\circ C$. Для построения высокотемпературного изотермического сечения были выбраны составы вдоль трех направлений: вдоль линий ТКФ– $CaK_{0.2}Na_{0.8}PO_4$, ТКФ– $CaK_{0.4}Na_{0.6}PO_4$ и ТКФ– $CaK_{0.6}Na_{0.4}PO_4$. Результаты РФА закаленных образцов приведены в табл. 1. Были получены однофазные образцы из области твердых растворов на основе фаз А и β -ТКФ, а также двухфазные и трехфазные образцы. Результаты РФА позволили провести примерные границы фазовых областей исследуемой тройной системы (рис. 2а). Для определения верхней температурной границы существования данных фазовых полей образцы были исследованы с помощью ДТА в диапазоне 1150 – $1400^\circ C$. Темпера-

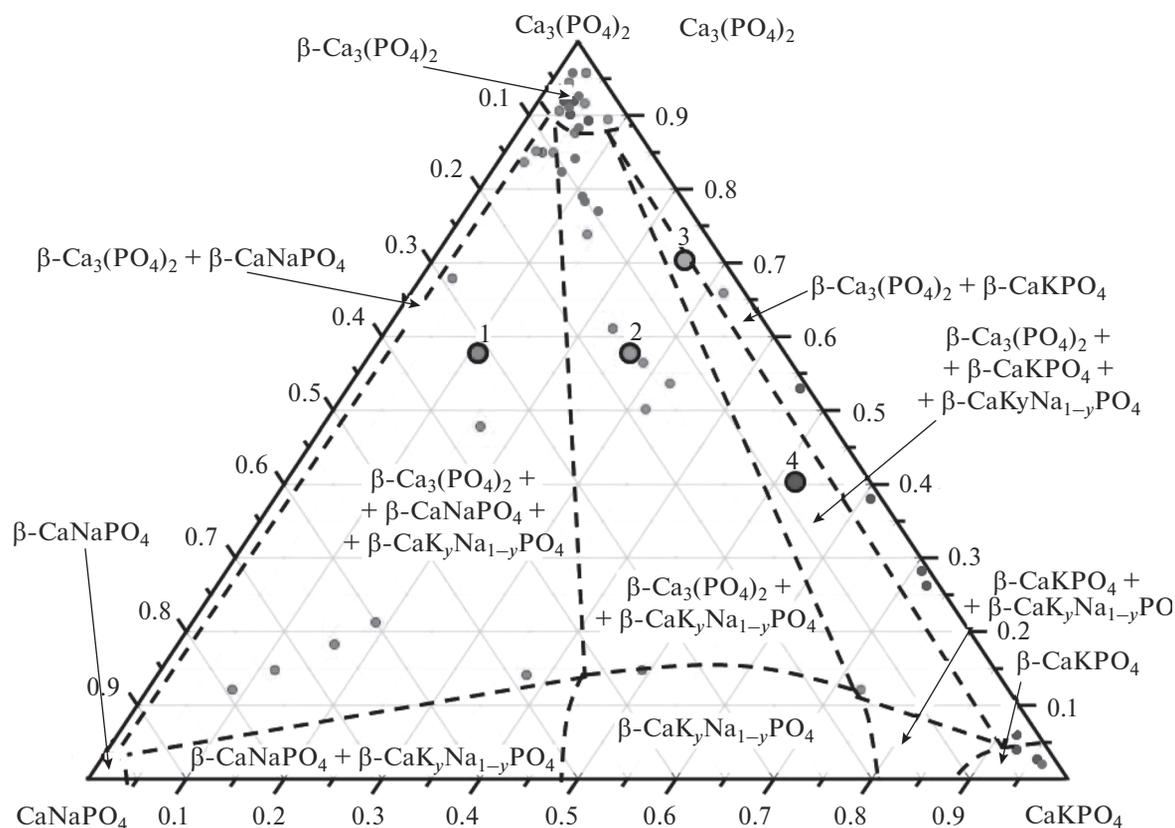


Рис. 1. Эскиз изотермического сечения фазовой диаграммы $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ – CaNaPO_4 – CaKPO_4 при 500°C ; крупные точки 1–4 указывают на составы, подвергнутые диффузионному отжигу, мелкие точки – результаты РСМА отожженных составов.

туры фазовых превращений (указаны цифрами около составов на рис. 2б) фактически характеризуют границы, отделяющие многофазные поля от обширного поля высокотемпературного твердого раствора α - CaMPO_4 .

Для формирования композитной керамики были выбраны три состава, соответствующие однофазной (фаза А), двухфазной (фаза А + ТКФ) и трехфазной областям (фаза А + ТКФ + фаза Х) при 1200°C с одинаковым начальным содержанием

Таблица 1. Фазовый состав смесей, закаленных с 1200°C

Состав	Фазы		
	линия ТКФ– $\text{CaK}_{0,2}\text{Na}_{0,8}\text{PO}_4$	линия ТКФ– $\text{CaK}_{0,4}\text{Na}_{0,6}\text{PO}_4$	линия ТКФ– $\text{CaK}_{0,6}\text{Na}_{0,4}\text{PO}_4$
1	$\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	$\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	$\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$
2	$\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + \text{A}$	$\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	$\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + \text{X}$
3	$\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + \text{A}$	$\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + \text{A}$	$\text{X} + \text{A}$
4	$\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + \text{A}$	$\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + \text{A} + \text{X}$	$\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + \text{A} + \text{X}$
5	$\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + \text{A}$	$\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + \text{A} + \text{X}$	$\text{X} + \alpha\text{-Rh}^*$
6	A	$\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + \text{A} + \text{X}$	$\text{X} + \alpha\text{-Rh}^*$
7	A	A + X	$\alpha\text{-Rh}^*$
8	A	–	–
9	A + $\alpha\text{-Rh}^*$	–	–

* Фаза высокотемпературного твердого раствора α - CaMPO_4 (α -Rh) не закаливается, однако должна присутствовать при данной температуре исходя из общей картины фазовых равновесий в данной системе.

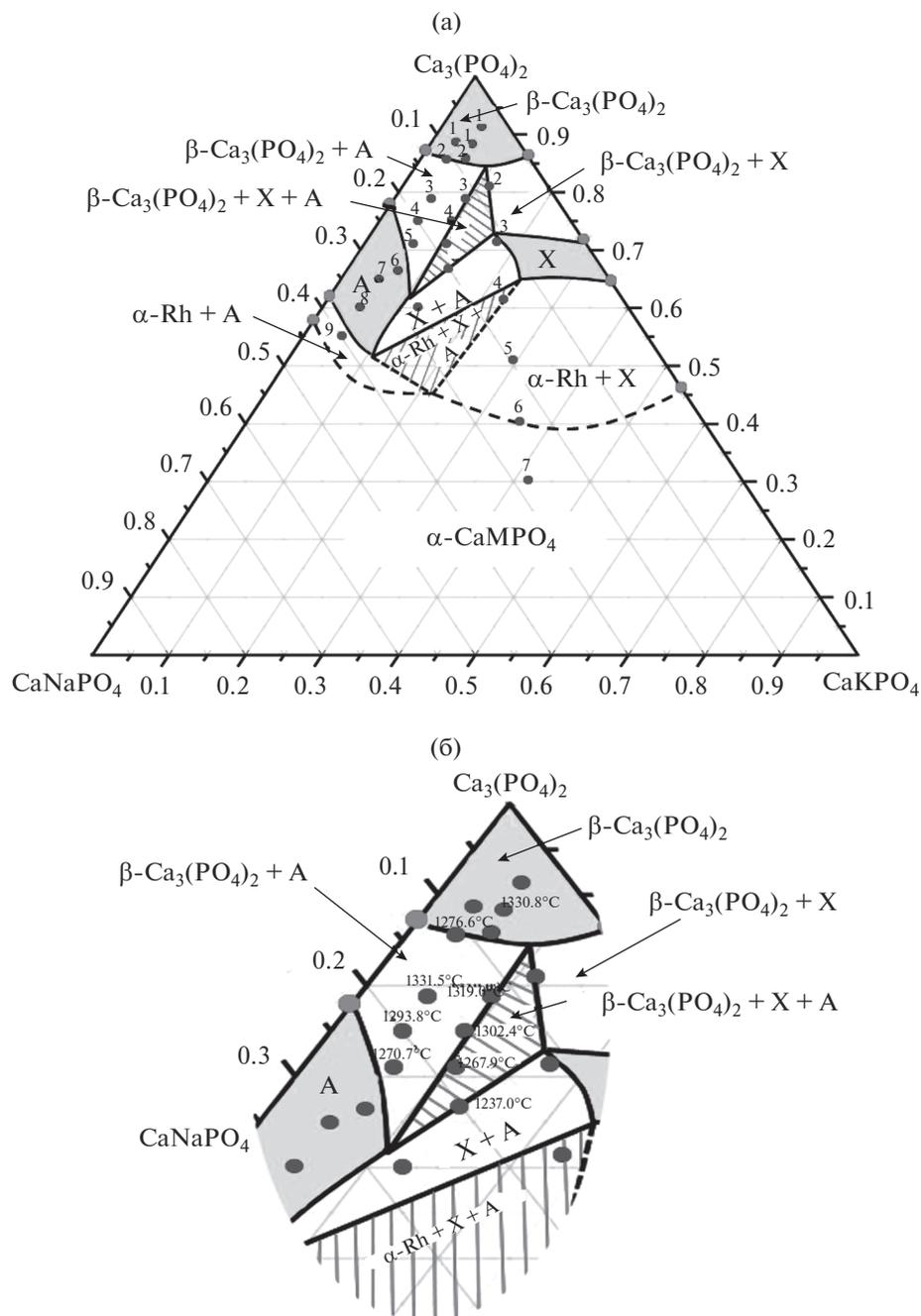


Рис. 2. Изотермическое сечение фазовой диаграммы $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ - CaNaPO_4 - CaKPO_4 при 1200°C (а) и температуры фазовых превращений (указаны цифрами около фигуративных точек), характеризующие границу, отделяющую многофазные поля от поля высокотемпературного твердого раствора $\alpha\text{-CaMPO}_4$ (б).

ем ТКФ (табл. 2). Керамика была изготовлена при помощи изотермического спекания при 1200°C в течение 12 ч. Такая температура спекания была выбрана на основании дилатометрического исследования уплотнения (рис. 3а), а также из соображений сохранности выбранного фазового состава в условиях спекания. Например, повышение температуры до 1350°C смещает, по

крайней мере, составы керамики 1 и 2 в область высокотемпературного твердого раствора $\alpha\text{-CaMPO}_4$, что затрудняет уплотнение (см. рис. 3а: значительное уплотнение происходит на политермическом участке, при выходе на изотерму уплотнение существенно замедляется). Вероятно, это связано с превалированием рекристаллизационных явлений над уплотнением в фазах типа CaMPO_4 с большим со-

Таблица 2. Составы композитной керамики

Состав	С, мол. %		
	ТКФ	CaNaPO ₄	CaKPO ₄
1	71	26	3
2	71	21	8
3	71	16	13

держанием щелочного металла. В принципе, вклад рекристаллизации заметен при наблюдении микроструктуры керамики на основе любого из составов 1–3 (рис. 3б): достаточно крупные зерна в сочетании с внутризеренной пористостью. Следует отметить, что закалкой не удастся сохранить фазовый состав керамики при 1200°С, в конечном итоге при охлаждении керамика любого состава, по данным РФА, представляет собой композит из фаз β-Ca₃(PO₄)₂, С, β-CaNaPO₄ в различных про-

порциях, т.е. описывается фазовыми отношениями при 500°С.

Прочностные свойства полученных керамических материалов были оценены на основании измерения микротвердости по Виккерсу и трещиностойкости методом микроиндентирования (рис. 4а, 4б). Значения микротвердости для составов 2 и 3 группируются около двух величин, что связано с неравномерным распределением фаз по объему образца или же с неоднородностью плотности керамики, неизбежной при спекании композитов. Измеренные значения микротвердости и трещиностойкости в значительной мере определяются и тем, что полученная керамика обладает заметным уровнем пористости (для всех образцов плотность составляет 83 ± 2%). Распространение трещины от отпечатка микроиндентора (рис. 4б, 4в) указывает, что ее торможение происходит преимущественно за счет переориентации и попадания в поры. При объяснении отличия трещиностойкости керамики состава 2 от двух остальных при схожести микроструктуры и значений плотности следует учесть, что единственным различием в предыстории этих образцов является нахождение в различных фазовых полях в процессе спекания при 1200°С. Фазы β-Ca₃(PO₄)₂ и А, составляющие образец 2, по-видимому, сильно различаются по скоростям уплотнения и рекристаллизации, что приводит к неоднородному спеканию композита. В образце 3 содержание фазы А уменьшено за счет апатитоподобной фазы Х, которая, несомненно, ближе к ТКФ, в том числе и по характеру спекания. Неоднородность спекания может вызывать напряженное состояние керамического образца. При его охлаждении быстрые фазовые превращения деформационного характера, присущие фазам данной системы [8, 14], будут развиваться также неоднородно, усиливая микрорастрескивание керамики.

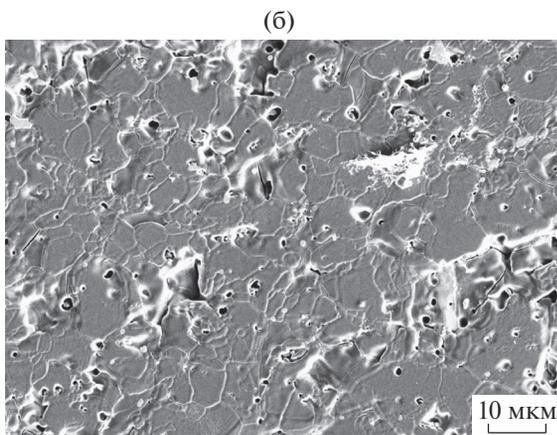
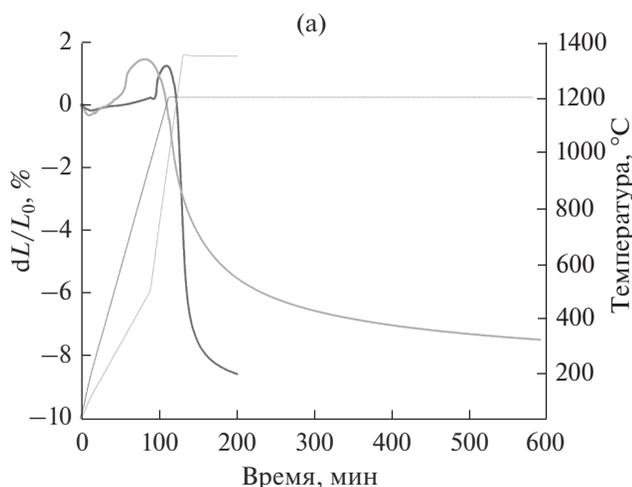


Рис. 3. Дилатометрические кривые усадки образца композитной керамики состава 2 при различных режимах спекания (а) и микроструктура композитной керамики состава 2 (б).

Резорбционные свойства (рис. 5) показывают, что при увеличении доли калия в керамике слабо увеличивается растворимость вследствие увеличения доли фазы β-CaK_yNa_{1-y}PO₄, обладающей наибольшей растворимостью среди других фаз. Изученная трехфазная керамика растворяется практически с постоянной достаточно малой скоростью (порядка 2 × 10⁻⁴ мин⁻¹) в отличие от керамических гранул составляющих ее фаз. Это является хорошей предпосылкой для прогнозирования скорости растворения будущего материала, поскольку в таком случае становится возможным скомпенсировать падение прочности растворяющегося имплантата вращением в него новообразующейся костной ткани. В целом, кинетические кривые растворения исследованных в работе керамик практически совпадают, что свидетельствует об определяющей роли микроструктуры в процессе растворения, которая не слишком сильно отличается для

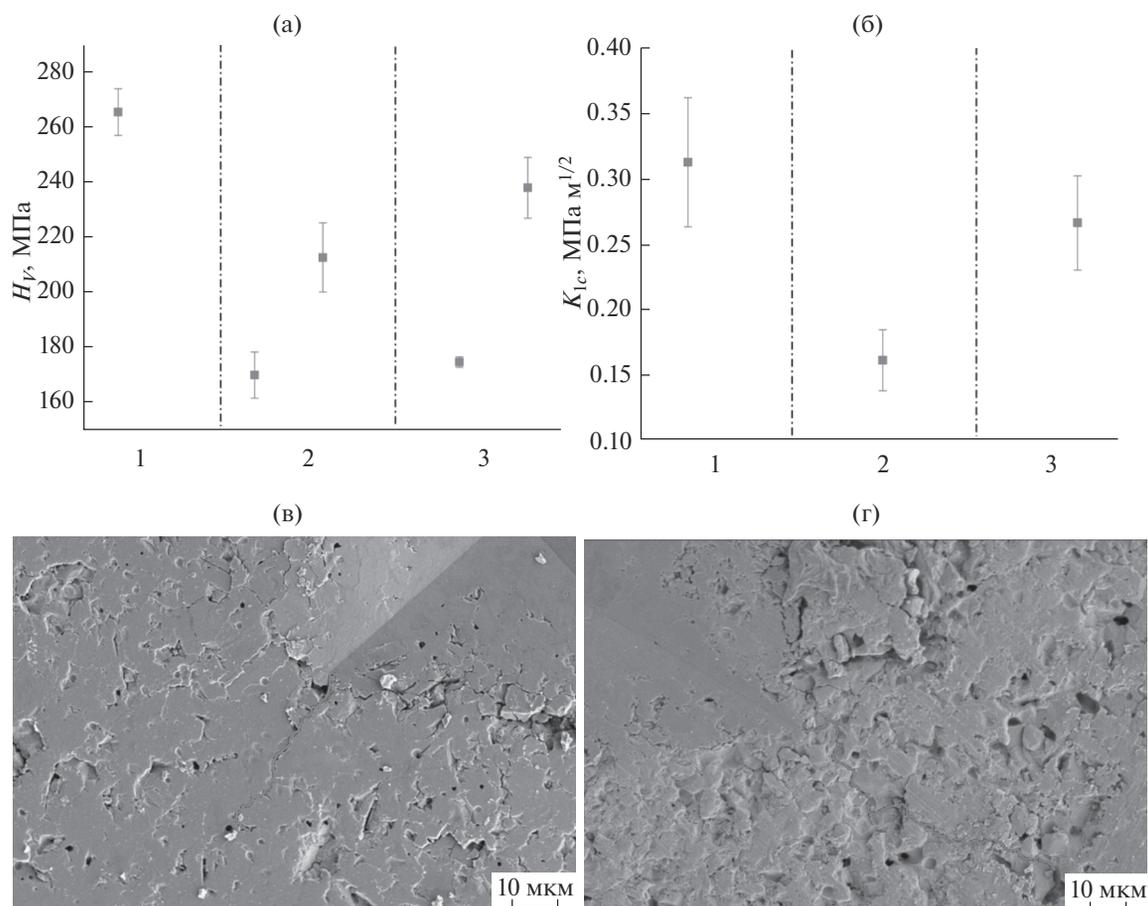


Рис. 4. Микротвердость (H_V) (а) и трещиностойкость (K_{Ic}) (б) образцов композитной керамики; распространение трещины от отпечатка микроиндентора для образцов керамики составов 1 (в) и 2 (г).

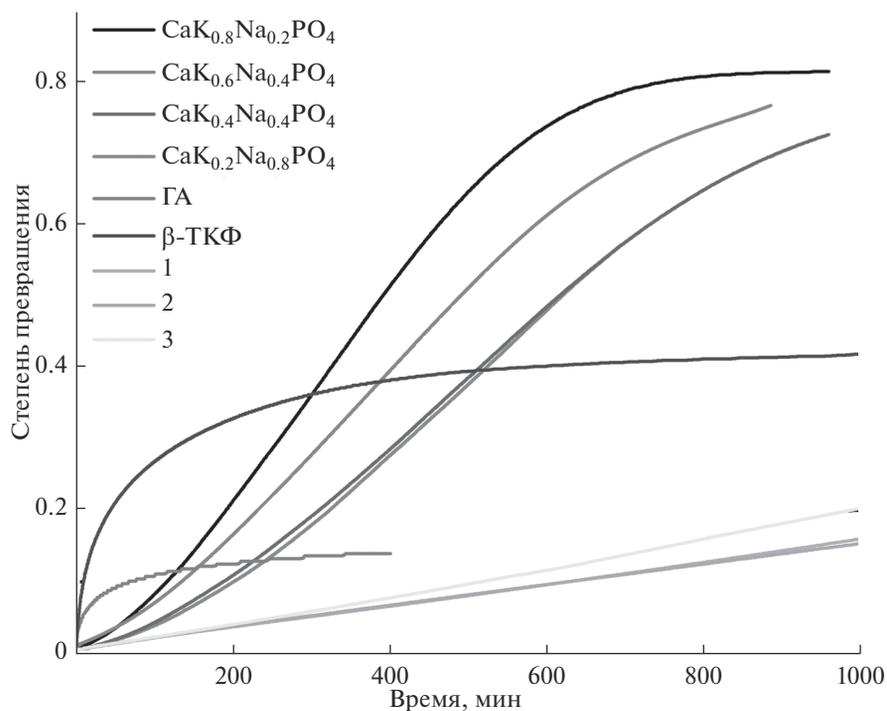


Рис. 5. Кинетика растворения композитной керамики составов 1, 2 и 3 в сравнении с кинетическими кривыми растворения керамических гранул составов системы CaNaPO_4 - CaKPO_4 , ТКФ и ГА, взятыми из [6].

рассматриваемых трех составов. Это означает, что при практически одинаковых резорбционных свойствах керамики можно выбрать образцы, демонстрирующие лучшие прочностные характеристики – 1 или 3, спекаемые при 1200°C в одно- и трехфазной областях.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В области температур спекания керамики (1200°C) в фазовых равновесиях участвуют фазы ТКФ (β -Ca₃(PO₄)₂), А (Ca₅Na₂(PO₄)₄), Х (Ca₈K₂(PO₄)₆) и α -CaK_yNa_{1-y}PO₄. При охлаждении ниже 500°C в равновесие вступают фазы β -ТКФ, β -CaK_yNa_{1-y}PO₄, β -CaNaPO₄ и β -CaKPO₄. Практический интерес, с точки зрения использования в качестве резорбируемой биокерамики, представляют составы, принадлежащие при температуре спекания к однофазной области твердого раствора фазы А, двухфазной области А + β -ТКФ и трехфазной области А + Х + β -ТКФ, а при охлаждении представляющие собой композиты фаз β -ТКФ, β -CaK_yNa_{1-y}PO₄, β -CaNaPO₄.

Для керамики, находящейся в процессе спекания в двухфазном поле А + β -ТКФ, неоднородное спекание композита приводит к худшим прочностным свойствам в сравнении с двумя другими ($H_V \leq 210$ МПа и $K_{Ic} = 0.15$ МПа м^{1/2}). Для образцов, находящихся в процессе спекания в однофазном поле фазы А, прочностные свойства достигали $H_V = 265$ МПа и $K_{Ic} = 0.31$ МПа м^{1/2}, а для образцов из трехфазного поля А + Х + β -ТКФ – $H_V \leq 235$ МПа и $K_{Ic} = 0.22$ МПа м^{1/2}.

Предложенные в работе керамические материалы на основе фосфатов кальция-натрия-калия обладают невысокой и практически постоянной скоростью растворения (резорбции) при рН 5 на уровне 2×10^{-4} мин⁻¹, что позволяет рассматривать их как перспективные материалы для остеопластики.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена в рамках гранта РНФ № 14-19-00752.

Результаты, использованные в работе, получены на оборудовании, приобретенном за счет средств Программы развития Московского университета.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Баринов С.М.* Керамические и композиционные материалы на основе фосфатов кальция для медицины // *Успехи химии*. 2010. Т. 79. № 1. С. 15–32.
2. *Vallet-Regi M.* Ceramics for Medical Applications // *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 2001. V. 2. № 2. P. 97–108.
3. *Bohner M.* Physical and Chemical Aspects of Calcium Phosphates Used in Spinal Surgery // *Eur. Spine J.* 2001. V. 10. P. 114–121.
4. *Russmueller G. et al.* Tricalcium Phosphate-Based Biocomposites for Mandibular Bone Regeneration—A Histological Study in Sheep // *J. Cranio-Maxillofacial Surgery*. 2015. V. 43. № 5. P. 696–704.
5. *LeGeros R.Z., Lin S., Rohanizadeh R., Mijares D.* Biphasic Calcium Phosphate Bioceramics: Preparation, Properties and Applications // *J. Mater. Sci.-Mater. Med.* 2003. V. 14. № 3. С. 201–209.
6. *Орлов Н.К., Путляев В.И., Евдокимов П.В., Сафронова Т.В., Климашина Е.С., Милькин П.А.* Резорбция кальцийфосфатной биокерамики Ca_{3-x}M_{2x}(PO₄)₂ (M = Na, K) в модельных растворах // *Неорган. материалы*. 2018. Т. 54. № 5. С. 523–531.
7. *Znamierowska T.* Uklad Ca₃(PO₄)₂–CaKPO₄–CaNaPO₄ // *Zesz. Nauk. Politech. Slask. Ser.: Chem.* 1982. Т. 709[100]. С. 35–56.
8. *Евдокимов П.В., Путляев В.И., Иванов В.К., Гаршев А.В., Шаталова Т.Б., Орлов Н.К., Климашина Е.С., Сафронова Т.В.* Фазовые равновесия в системах трикальциевый фосфат–смешанный фосфат кальция и натрия (калия) // *Журн. неорган. химии*. 2014. Т. 59. № 11. С. 1462–1471.
9. *Ando J.* Phase Diagrams of Ca₃(PO₄)₂–Mg₃(PO₄)₂ and Ca₃(PO₄)₂–CaNaPO₄ Systems // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1958. V. 31. № 2. P. 201–205.
10. *Evans A.G., Charles E.A.* Fracture Toughness Determinations by Indentation // *J. Am. Ceram. Soc.* 1976. V. 59. № 7–8. P. 371–372.
11. *Bredig M.A.* Isomorphism and Allotropy in Compounds of the Type A₂XO₄ // *J. Phys. Chem.* 1942. V. 46. № 6. P. 747–764.
12. *Berger G., Gildenhaar R., Ploska U.* Rapid Resorbable, Glassy Crystalline Materials on the Basis of Calcium Alkali Orthophosphates // *Biomaterials*. 1995. V. 16. № 16. P. 1241–1248.
13. *Путляев В.И., Евдокимов П.В., Гаршев А.В. и др.* Прочностные характеристики резорбируемой osteoconductive керамики на основе двойных фосфатов кальция и щелочных металлов // *Изв. вузов. Физика*. 2013. Т. 56. № 10. P. 72–77.
14. *Евдокимов П.В.* Синтез двойных фосфатов Ca_(3-x)M_{2x}(PO₄)₂ (M = Na, K) для создания макропористой биокерамики со специальной архитектурой: дис. ... канд. хим. наук: 02.00.21. М.: МГУ. 2015. 144 с.