

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М.В. ЛОМОНОСОВА

На правах рукописи

Мусоев Шарифджон Ахатович

**Реакционно-связанные материалы на основе
замещенных средних фосфатов кальция**

1.4.15 Химия твердого тела

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени кандидата химических наук

Москва - 2025

Работа выполнена на кафедре междисциплинарного материаловедения факультета наук о материалах Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова

Научный руководитель:

Кнотько Александр Валерьевич

доктор химических наук, доцент

Официальные оппоненты:

Дейнеко Дина Валерьевна

доктор химических наук

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, кафедра химической технологии и новых материалов химического факультета, доцент

Почиталкина Ирина Александровна

доктор технических наук, профессор

Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, профессор, кафедра технологии неорганических веществ и электрохимических процессов

Строкова Валерия Валерьевна

доктор технических наук, профессор РАН

Белгородский государственный технологический университет им. В.Г.Шухова, заведующая кафедрой материаловедения и технологии материалов

Защита состоится «23» декабря 2025 года в 17.00 на заседании диссертационного совета МГУ.014.8 по химическим наукам при Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова по адресу 119991, Москва, Ленинские горы дом 1, строение 3, МГУ, Химический факультет, ауд. 446.

E-mail: dissovetinorg@gmail.com (Хасанова Н.Р., ученый секретарь диссертационного совета МГУ.014.8).

С диссертацией можно ознакомиться в отделе диссертаций научной библиотеки МГУ имени М.В. Ломоносова (Ломоносовский просп., д. 27) и на портале: <https://dissovet.msu.ru/dissertation/3612>

Автореферат разослан «___» 2025 года

Ученый секретарь
диссертационного совета МГУ.014.8
кандидат химических наук

Н. Р. Хасанова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы.

Потребность в создании имплантатов для замены костных дефектов является актуальной проблемой в связи растущим объемом рынка остеозамещающих материалов. Данные материалы применяются при лечении различных дефектов таких как переломы, трещины и другие дефекты костей и могут частично или полностью заменить нативную костную ткань. Для создания эффективных биоимплантатов ежегодно исследуются и изучаются свойства различных материалов, включая материалы на основе фосфатов кальция (по причине их химической близости к составу неорганического компонента костной ткани). Объем мирового рынка костных имплантатов и заменителей оценивался в 2,91 миллиарда долларов США в 2021 году, и ожидается, что совокупный годовой темп роста составит 6,2% в период с 2022 по 2030 год. Одним из ключевых факторов, стимулирующих рост рынка, является рост числа заболеваний костей и суставов. Согласно отчету центра по контролю и профилактике заболеваний, ожидается, что глобальный уровень заболеваемости переломами бедра вырастет на 240% у женщин и на 310% у мужчин. По оценкам, остеопорозом страдают около 200 миллионов женщин во всем мире. Кроме того, ожидается, что растущий спрос на зубные костные трансплантаты будет стимулировать рынок костных трансплантатов и заменителей в течение прогнозируемого периода. Прогнозируется, что сегмент восстановления суставов будет демонстрировать устойчивый рост в течение прогнозируемого периода из-за увеличения количества операций по замене коленного и тазобедренного суставов. По данным Центра ортопедической и неврологической помощи и исследований, к 2030 году общее количество операций по замене коленного сустава увеличится на 673% до 3,5 миллионов операций в год. Травмы и повреждения конечностей, происходящие в результате дорожно-транспортных происшествий и спортивных состязаний, являются одними из факторов, которые стимулируют внедрение костных имплантатов и заменителей при операциях различной сложности.

В научном и технологическом аспекте основные задачи, возникающие при разработке таких материалов, заключаются в необходимости достижения обусловленного конкретной областью применения соотношения прочностных характеристик, совместимости с прилегающими тканями организма, биорезорбируемости, а в некоторых случаях и бактерицидного эффекта. В частности, именно соотношением прочности и резорбируемости определяется область применения кальций-фосфатных цементных материалов на основе брушита $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Такие материалы, характеризуясь прочностью до 15 МПа, значительно уступают по этому параметру как материалу кости

или спечённой фосфатной керамике, так и цементам на основе гидроксиапатита $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$, но, обладая существенно более высокой биорезорбируемостью, используются для лечения дефектов сложной формы, не требующих высокой прочности имплантата.

При этом ряд вопросов, связанных с фосфатными биоматериалами для лечения повреждений костной ткани, остается недостаточно исследованным, так остаются пока неизученными вопросы, связанные со способами химического управления целевыми характеристиками кальций-фосфатных цементных материалов. Такое управление может включать в себя использование различных кислых компонентов в кислотно-основной реакции при затворении цементов, а также твердых растворов замещения (как катионного, так и анионного) в высокоосновном компоненте на основе $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$. Можно ожидать, что изменение как состава затворяющей жидкости, так и высокоосновного твердого компонента приведут к изменению степени пересыщения при формировании новых фаз при схватывании и твердении цементов, а следовательно – к изменению параметров микроструктуры цемента.

Цель работы: формирование подходов к управлению микроструктурой и фазовым составом брушистых цементных композитов, в том числе и армированных неорганическими волокнами, посредством биосовместимых катионных (Na^+ , K^+) и анионных (SO_4^{2-} , SiO_4^{4-}) замещений в $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, используемом в качестве твердого основного компонента цементной смеси при затворении различными затворяющими жидкостями.

Для достижения данной цели в работе решались следующие **задачи**:

- 1) синтез твердых растворов на основе $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ с гетеровалентным катионным и анионным изоморфным замещением на различные биосовместимые ионы;
- 2) установление наличия и формы влияния состава твердых растворов на основе $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ и типа затворяющей жидкости на процессы, протекающие при схватывании и твердении брушистых цементов в системах, использующих $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ в качестве твердого основного компонента цементного раствора, в том числе в присутствии армирующих неорганических силикатных волокон;
- 3) установление физико-химической природы наблюдаемого действия состава твердых растворов на основе $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ на переход между α и β модификациями этого соединения, а также на процессы, протекающие при формировании цементных материалов с их участием в качестве высокоосновного компонента.

Научная новизна работы:

1) Установлены закономерности влияния изоморфных замещений ионов в $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ на времена схватывания и морфологию получаемых из этого фосфата брушитных цементов.

2) Установлены закономерности влияния силикатного (базальтового) стекловолокна и Na соли карбоксиметилцеллюлозы на микроструктуру, время схватывания и прочностные характеристики брушитных цементов, полученных из замещенного $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$.

3) В атомистической модели проведены расчеты энергий точечных дефектов в β - и α -полиморфных модификациях $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, позволившие показать их связь с фазовыми переходами в замещенном $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ и процессами при формировании цементов.

4) Уточнены условия изоморфного замещения иона фосфата на сульфат в $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$.

В соответствии с сформулированной выше научной новизной полученных в работе результатов, **на защиту выносятся** следующие установленные в работе положения:

1) Изоморфные замещения ионов (фосфата на сульфат или ортосиликат, кальция на натрий или калий) в $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ и использование различных затворяющих жидкостей (водного раствора фосфорной кислоты или воды при добавлении в твердый компонент $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) приводят к изменению времени схватывания и микроструктуры брушитных цементов, получаемых из твердых растворов на основе $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$.

2) Силикатное (базальтовое) стекловолокно, как армирующий и локально изменяющий состав жидкой фазы компонент позволяет направленно изменять время схватывания, микроструктуру, прочность при сжатии, а также кислотность водной фазы при ее длительном контакте с брушитными цементами, полученными из $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ с различными как катионными, так и анионными изоморфными замещениями.

3) Рассчитанные энергии точечных дефектов в рамках атомистической модели межатомного взаимодействия, позволяют объяснить особенности термодинамики твердых растворов на основе $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, включая переход из β в α модификацию $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ как незамещенного, так и с изоморфным замещением катионов или анионов, а также выявить корреляцию микроструктуры получаемых из замещенного $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ брушитных цементов с изменением пересыщения системы при образовании твердых растворов.

Практическая значимость работы.

1) Полученные в работе научные результаты могут быть положены в основу разработки методов управления временем схватывания, микроструктурой, резорбируемостью и механическими характеристиками кальций-фосфатных цементов брушитного типа для медицинского применения через использование для получения таких цементов ортофосфата кальция $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ с изоморфными замещениями различного типа, а также добавление в такие цементы армирующих силикатных (базальтовых) волокон и/или регулятора схватывания – Na соли карбоксиметилцеллюлозы.

2) Разработана модель потенциалов межатомного взаимодействия, позволяющая в рамках атомистических расчетов описывать энергические характеристики точечных дефектов в $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ и связанные с ними свойства вещества, что может быть использовано при разработке и оптимизации свойств материалов на основе упомянутого фосфата.

Достоверность полученных результатов обеспечена комплексом использованных в работе физико-химических методов исследования и атомистических расчетов, подробно описанных в разделе «Экспериментальная часть» диссертации, подтверждена согласованием полученных результатов с имеющимися в литературе данными.

Личный вклад автора в защищаемую работу заключается в критической оценке литературных данных; получении исследуемых материалов и подготовке образцов для исследований; обработке результатов проведении анализов методами рентгеновской дифракции, растровой электронной микроскопии, рентгеноспектрального микроанализа, механических испытаний цементных материалов, самостоятельном проведении ионометрических исследований; самостоятельном проведении всего комплекса атомистических расчетов, участии в интерпретации полученных в этих расчетах результатов; участии в подготовке публикаций.

Публикации и апробация работы.

По теме работы имеется 4 статьи в научных журналах, включая 3 статьи в журналах, рекомендованных для защиты в диссертационном совете МГУ по специальности и отрасли наук.

Отдельные части работы представлены на 8 конференциях в виде устных и стеновых докладов: на Международной научно-практической конференции «Перспективные технологии и материалы» ПТиМ-2021 (Севастополь, 2021), XX и XXI Всероссийской конференции молодых ученых "Актуальные проблемы неорганической

химии: материалы с функционально активной поверхностью" (Красновидово, 2021, 2022), XII Конференции молодых ученых по общей и неорганической химии (Москва, 2022), XXIX Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых "Ломоносов 2022" (Москва, 2022), Всероссийской конференции «Химия твёрдого тела и функциональные материалы - 2022» (Екатеринбург, 2022), Седьмой международной конференции стран СНГ «Золь-гель синтез и исследование неорганических соединений, гибридных функциональных материалов и дисперсных систем «Золь-гель 2023» (Москва, 2023), XVI Российской конференции (с международным участием) по теплофизическим свойствам веществ «РКТС-16» (Махачкала, 2023).

Структура работы.

Диссертационная работа изложена на 109 страницах машинописного текста, иллюстрирована 40 рисунками и 28 таблицами. Список цитируемой литературы содержит 110 ссылок. Работа состоит из 7 глав, включая список используемых обозначений, введение, литературный обзор, экспериментальную часть (описание методов синтеза и исследования материалов), обсуждение результатов, заключение, а также список литературы.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

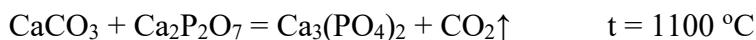
Во **введении** кратко обоснована актуальность работы, сформулированы цели и задачи, показаны научная новизна и практическая значимость работы, а также описаны основные этапы исследования.

В первой главе, посвященной **обзору литературы**, рассмотрено строение кости и биоматериалов, описаны свойства биоматериалов, включающие в себя биорезорбируемость, совместимость, нетоксичность, механические свойства. В обзоре, также приведено описание кристаллических структур трикальцийфосфата (α - и β - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$), методы их синтеза, фазовые диаграммы ТКФ в системе с ренанитами калия ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2\text{-CaKPO}_4$), натрия ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2\text{-CaNaPO}_4$), сульфата ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2\text{-CaSO}_4$) и силиката кальция ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$). Рассмотрены потенциалы, описывающие межатомное взаимодействие, которые могут быть использованы для оценки энергии кристаллической решетки фосфатов, дано определение цементным и реакционно-связанным материалам. При этом, обсуждаются условия синтеза, применения цементных и реакционно-связанных материалов с армирующими компонентами для улучшения характеристик получаемых конечных продуктов.

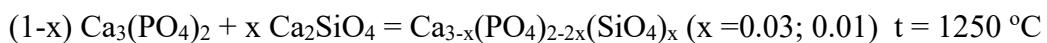
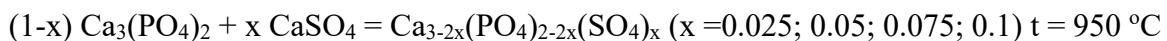
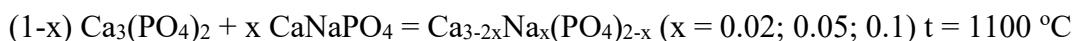
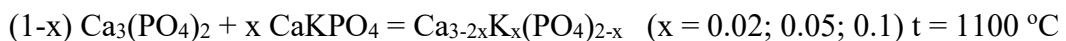
На основании проведенного обзора и анализа имеющейся литературы сделан вывод о научной актуальности сформулированных цели и задач работы.

Экспериментальная часть содержит описание основных методик, использованных в работе.

Синтез брушита и трикальцийфосфата: брушит синтезировали методом ионного обмена между водными растворами нитрата кальция ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$) и гидрофосфата аммония ($(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$). Полученный брушит был отожжен при температуре 700 °C, в течение 6 часов для получения пирофосфата кальция. Трикальцийфосфат (ТКФ) был синтезирован по твердофазной реакции между карбонатом и пирофосфатом кальция:



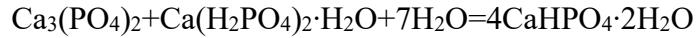
Синтез замещенных фосфатов кальция: В работе твердые растворы на основе ТКФ были синтезированы по твердофазным реакциям между предварительно синтезированным β - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ и также предварительно синтезированными CaNaPO_4 , CaKPO_4 или Ca_2SiO_4 (температура реакции 1100 °C, охлаждение с печью), коммерческим CaSO_4 (температура реакции 950 °C, охлаждение с печью).



Для получения калиевых и натриевых ренанитов был проведен твердофазный синтез:



Синтез ТКФ замещенных брушитных цементов (с армированием и без): для получения фосфатных цементов были использованы синтезированные замещенные катионами K^+ , Na^+ и анионами SO_4^{2-} , SiO_4^{4-} ТКФ, H_3PO_4 , монокальцийфосфат моногидрат (МКФМ) $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и H_2O . Цементы получали из ТКФ замещенных образцов, затворением 3 М раствором H_3PO_4 или водой (с рассчитанным количеством твердого МКФМ в твердофазной смеси) в соотношении 1 мл воды на 1 г сухой смеси (реакции приведены для ТКФ):



Для получения армированных брушиных цементов во время затворения добавляли базальтовое волокно с элементным составом (согласно РСМА) $\text{Na}_{3,4}\text{Mg}_{1,87}\text{Al}_{6,26}\text{Si}_{17,4}\text{K}_{0,53}\text{Ca}_{5,0}\text{Ti}_{0,53}\text{Fe}_{4,25}\text{O}_{60,62}$ и диаметром от единиц до нескольких десятков мкм в количестве 5 % (по массе).

Получение цементов из ТКФ, замещенных ионами K^+ или SiO_4^{4-} , армированных базальтовым волокном и содержащих карбоксиметилцеллюлозу: В работе рассматривалось влияние добавки карбоксиметилцеллюлозы (КМЦ) на характеристики армированных силикатным стекловолокном образцов брушиных цементов, полученных с использованием в качестве твердого компонента ТКФ с замещением Ca^{2+} на K^+ или PO_4^{3-} на SiO_4^{4-} с мольными соотношениями ТКФ/СаKPO₄ 98/2, 95/5 и 90/10, а ТКФ/Са₂SiO₄ – 99/1 и 97/3. Массовая доля добавленного армирующего базальтового волокна составляла 5% от массы твердого компонента, а Na соли КМЦ – 10%.

Оценка энергий точечных дефектов в α - и β - формах $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$: В работе рассмотрены два подхода к расчету энергии ионной связи в фосфате кальция. В первом подходе, разработанном для фосфатов РЗЭ, дополнение к кулоновскому вкладу, обеспечивающему основную часть сил межатомного притяжения, для описания сил отталкивания на малых расстояниях был использован потенциал Морзе

$$V(r) = D \cdot [\exp(-2\alpha(r - r_0)) - 2\exp(-\alpha(r - r_0))], \quad (1)$$

а оценка зарядов атомов фосфора проводилась по зависимости степени ионности межатомной связи от разности электроотрицательностей атомов. Применение полученных параметров взаимодействия Р-О к рассматриваемым системам дало с учетом требования электронейтральности значения +1,06667 для Са, +0,53333 для На и К, +1,2 для Р и -0,7 для О. Второй подход предполагал для связи катионов металлов с кислородом ионную связь с зарядами на Са +2, на О - -0.75, на Р – 0 (заряд группировки РО₄ в этом случае составит -3), Борн-Майеровским потенциалом отталкивания $A \cdot \exp(r/\rho)$ и Ван-дер-Ваальсовым притяжением $(-C/r^6)$ между атомами кислорода (потенциал Букингема). Связь Р-О (ковалентная) в этом случае описывается потенциалом Морзе (1) с $D=530$ кДж/моль (разрыв связи Р=О в РОCl₃) с нормировкой по соотношению расстояний Р-О (1,45 Å для РОCl₃ и 1,52 Å для фосфат-иона), α - из частоты колебаний Р-О (валентные несимметричные, 1100 cm^{-1}), r_0 – 1.5 Å (характерная для фосфатных ионов).

Синтез $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ с двойным гетеровалентным замещением для получения кальций - фосфатных цементов: Твердые растворы с одновременным замещением Ca^{2+} на Na^+ и PO_4^{3-} на SO_4^{2-} были синтезированы по твердофазной реакции $(1-x)\cdot\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + x\cdot(\text{CaSO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_4)$, где $x=0,05; 0,15; 0,25$. Для проведения реакций использовали коммерческие Na_2SO_4 , $\beta\text{-CaSO}_4$. Образцы были синтезированы при температуре 950^0C , в течение 6 часов.

Методы исследования образцов.

Рентгенодифракционные исследования: Рентгенодифракционные исследования проводили на дифрактометре Rigaku D/Max-2500 с вращающимся анодом (Япония). Съёмку проводили в режиме на отражение (геометрия Брегга-Брентано) с использованием $\text{CuK}\alpha_{\text{ср.}}$ излучения (средняя длина волны 1.54183 \AA). Обработка рентгенодифракционных данных, включая рентгенофазовый анализ (РФА) проводилась с помощью программы WinXPOW (STOE, версия 1.2), при использовании базы данных ICDD PDF-2. По методу корундовых чисел были посчитаны соотношения фаз в образцах, а по формуле Шеррера определены размеры областей когерентного рассеяния.

Растровая электронная микроскопия (РЭМ) и рентгеноспектральный микроанализ (PCMA): Микроструктуру получаемых образцов изучали на растровом электронном микроскопе LEO SUPRA 50VP в режиме низкого (40 Па азота) вакуума при ускоряющем напряжении 21 кВ, элементный состав анализировался методом PCMA с использованием энергодисперсионного спектрометра X/MAX (Oxford.Inst.), установленного на упомянутом выше электронном микроскопе.

Ионометрия растворов: Измерения полученных фосфатных цементов на изменение кислотности контактирующей с ними водной фазы в течение длительных выдержек, проводились с помощью стеклянного рН-метрического электрода ЭСК-10301/4, подключенного к иономеру «Эксперт-001». Измерения проводились при комнатной температуре в течение двух недель, на 1 г. образца добавлялась 40 мл дистиллированной воды.

Определение времени схватывания цементной пасты: Время схватывания цементной пасты определяли методом Вика. Приготовленные образцы, при добавлении кислоты или воды, заливали в форму и оставили затвердевать. Время схватывания фиксировали по моменту, когда игла перестала погружаться в образец.

Определение прочности на сжатие: Для проведения механических испытаний по определению прочностных свойств на скальвание готовили цилиндрические образцы диаметром 10 мм и высотой – 12 мм для реакционно-связанных материалов. Образцы

подвергали одноосному (вдоль оси цилиндра) сжатию со скоростью деформации 1 мм/мин. Испытания проводили на универсальной испытательной машине Р-05, снабженной многоканальной измерительной системой Spider (Германия).

В следующей главе представлено **обсуждение полученных результатов**.

Исследование ТКФ, замещенных Na^+ , K^+ , SO_4^{2-} , SiO_4^{4-} и получаемых из них цементов.

Образцы $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ – CaNaPO_4 , $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ – CaKPO_4 и $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ – Ca_2SiO_4 были синтезированы в соответствии с фазовыми диаграммами данных твердых систем, с составами в случае ТКФ, легированного CaNaPO_4 или CaKPO_4 2, 5 и 10 мольных % (относительно формульных единиц матрицы $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$), а в случае ТКФ, легированного Ca_2SiO_4 – 1 и 3 мольных %. Согласно по данным РФА, твердые растворы, замещенные до 10 мольных % образуют твердые растворы со структурой $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, а система с Ca_2SiO_4 при мольных 1 и 3 % образует твердые растворы со структурой $\alpha\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ (Рис. 1).

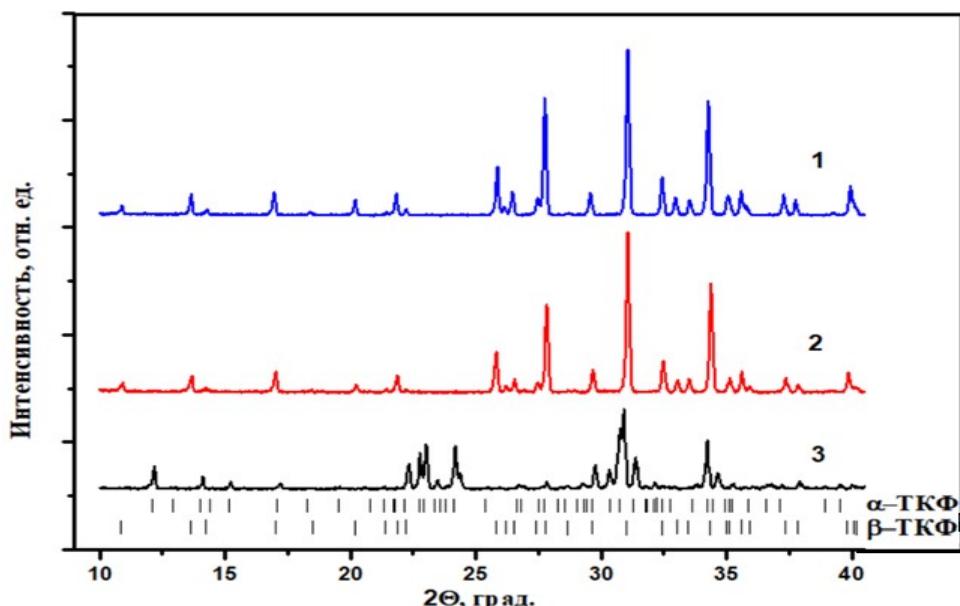


Рис. 1. Дифрактограммы образцов с мольными соотношениями: 1- $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ – CaKPO_4 (90-10%), 2- $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ – CaNaPO_4 (90-10%), 3- $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ – Ca_2SiO_4 (99-1%).

Дифракционное исследование образцов системы $(\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ – CaSO_4) с составами 0,90:0,10 и 0,80:0,20 показало (рис. 2), что образец с соотношением 0,8:0,2 содержит фазу CaSO_4 , в то время как на 2 образце с соотношением 0,9:0,1 пик 31,32° по 2θ , соответствующий фазе CaSO_4 не наблюдается. Для образцов 0,95:0,05 и 0,90:0,10 был получен однофазный твердый раствор на основе $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, а при переходе к соотношению компонентов 0,85:0,15 появляется упомянутый пик фазы CaSO_4 . При этом повышение температуры термообработки данных образцов до 1100 °C приводило к

исчезновению пиков CaSO_4 и появлению пиков гидроксиапатита $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$, тем более интенсивных, чем больше было CaSO_4 в образце.

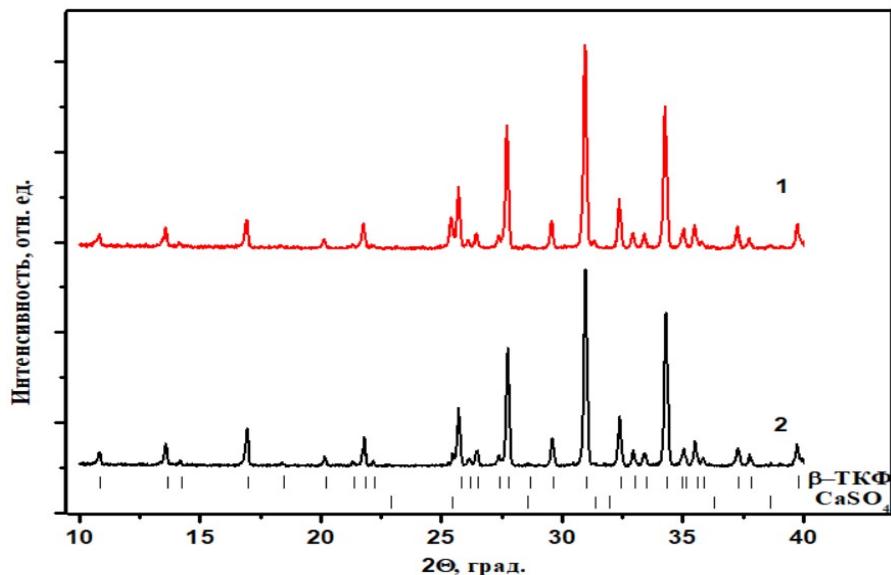


Рис. 2. Дифрактограммы образцов с мольными соотношениями: 1 - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ – CaSO_4 (80-20%) и 2 - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ – CaSO_4 (90-10%).

Для исследования твердых растворов $\text{Ca}_{3-2x}\text{Na}_{2x}(\text{PO}_4)_{2-2x}(\text{SO}_4)_{2x}$ были получены образцы с мольными соотношениями $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ и $(\text{CaSO}_4+\text{Na}_2\text{SO}_4)$ 0,75:0,25; 0,85:0,15; 0,95:0,05. Как следует из рис. 3, образец 0,95:0,05 однофазен, в то время как, образцы 0,75:0,25 и 0,85:0,15 являются двухфазными. При частичном замещении катиона Ca^{2+} на Na^+ и аниона PO_4^{3-} на SO_4^{2-} , фаза твердого раствора на основе трикальцийфосфата остается единственной наблюдаемой в 0,95:0,05 образце. По мере увеличения количества сульфатов, в образце 0,85:0,15 наблюдается фаза Na_2SO_4 , а в образце 0,75:0,25 еще и фаза CaSO_4 .

РФА цементных образцов, полученных их ТКФ с замещением кальция на калий или натрий в количестве 10 моль %, 5 моль% и 2 моль % (также в случае с замещением ионом SO_4^{2-}) показал, что при затворении приготовленных порошков как ортофосфорной кислотой, так и водой в присутствии в порошковой смеси твердого МКФМ, формируется в качестве основной фазы брушист.

При использовании для получения кальций-фосфатных цементов, содержащих карбоксиметилцеллюлозу и твердых растворов $\beta\text{-ТКФ-К}$ после затворения образцов как кислотой, так и водой в присутствии МКФМ в составе цемента, по данным РФА образуются фазы брушиста и монетита, примерно, в равных количествах. Расчетом

соотношения фаз по корундовым числам было определено, что в образцах фаза монетита (кроме образца 95-5, H_2O , табл. 2) является преобладающей.

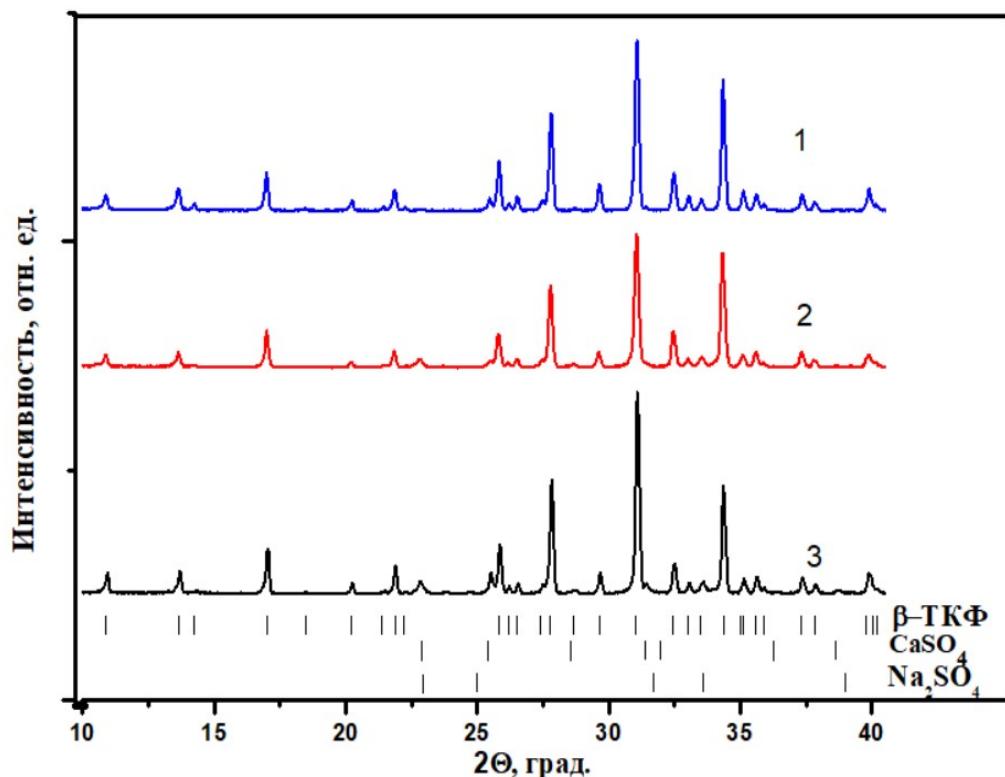


Рис. 3. Дифрактограммы образцов $(1-x)\cdot\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2+x\cdot(\text{CaSO}_4+\text{Na}_2\text{SO}_4)$: 1) 0,95:0,05, 2) 0,85:0,15, 3) 0,75:0,25. (β - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ PDF [9-169], CaSO_4 PDF [72-916], Na_2SO_4 PDF [78-1883])

При получении брушиных цементов из α -ТКФ, с замещающим ионом SiO_4^{4-} , преобладающей фазой, при затворении водой в присутствии МКФМ, и при затворении 3М раствором H_3PO_4 , будет являться бруши, а также остается часть не вступившего в реакцию ТКФ (табл. 3). Сопоставляя полученные результаты с данными, полученные для систем без КМЦ, можно увидеть, что добавление стекловолокна и карбоксиметилцеллюлозы не оказывают существенного влияния на фазовый состав получаемых цементных образцов.

Результаты РФА брушиных цементов, полученных из ТКФ с двойным гетеровалентным (на Na^+ и SO_4^{2-}) замещением затворенных 3М раствором H_3PO_4 показали, что в случае ТКФ-0,75, основной фазой будет являться бруши, а при соотношении ТКФ-0,85 и 0,95 образуются как фаза бруши, так и фаза монетита и остается часть ТКФ.

Таблица 2. Результаты оценки соотношения фаз в цементах, полученных из ТКФ, замещенного CaKPO_4 , содержащего стекловолокно и КМЦ.

соотношение ТКФ и CaKPO_4 , %	Волокно, %	КМЦ, %	Затворение водой		Затворение кислотой	
			Брушил, %	Монетит, %	Брушил, %	Монетит, %
90-10	5	10	46	54	42	58
95-5	5	10	51	49	38	62
98-2	5	10	47	53	42	58

Таблица 3. Результаты оценки соотношения фаз в цементах, полученных из ТКФ, замещенного Ca_2SiO_4 , содержащего стекловолокно и КМЦ.

соотношение ТКФ и Ca_2SiO_4 , %	Волокно , %	КМЦ , %	Затворение водой			Затворение кислотой		
			Брушил, %	Монетит, %	α -ТКФ, %	Брушил, %	Монети т, %	α -ТКФ, %
97-3	5	10	53	3	44	61	2	37
99-1	5	10	55	3	42	61	2	37

По данным рентгеновской дифрактометрии поученных брушильных цементов были посчитаны (с использованием метода корундовых чисел) соотношение фаз брушилита, монетита и ТКФ, а также определены области когерентного рассеяния (ОКР), которые приведены на таблице 4.

Таблица 4. Результаты оценки размеров областей когерентного рассеяния и соотношение фаз для цементов, полученных из замещенных ТКФ 0,95:0,05; 0,85:0,15; 0,75:0,25.

Состав т.р. на основе ТКФ	0,95:0,05			0,85:0,15			0,75:0,25		
фазы	брушил	монетит	ТКФ	брушил	монетит	ТКФ	брушил	монетит	ТКФ
d, нм	45	17	57	50	42	55	44	21	58
Соотношение фаз, %	21	20	59	44	11	45	74	23	3

На основе полученных данных, можно предполагать, что при уменьшении доли ТКФ в исходных образцах, также уменьшается его остаточное содержание в конечном цементном продукте, а содержание фазы брушилита наоборот увеличивается, при этом фаза монетита остается почти неизменной. Таким образом, содержание большего количества CaSO_4 и Na_2SO_4 в образцах, способствует почти полному протеканию реакции ТКФ с

кислотой в составе затворяющей жидкости. Расчеты размеров областей когерентного рассеяния показали, что вне зависимости от изменения состава фаз конечных образцов, они остаются примерно одинаковыми.

По данным РЭМ в цементных образцах, полученных из β -ТКФ с частичным замещением Са на Na, образуются плоские частицы микронного размера, как при затворении фосфорной кислотой, так и при затворении водой при содержании МКФМ в твердофазной смеси. При замещении в исходном β -ТКФ кальция на калий частицы образуют длинные игольчатые формы, в случае с замещением в β -ТКФ фосфата на SO_4^{2-} также наблюдаются подобные частицы, но меньшего размера. Такая морфология характерна для частиц брушита $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и сходного с ним $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. При замещении в ТКФ фосфата на SiO_4^{4-} (такое замещение стабилизирует α форму ТКФ) образуются большое количество почти сферических частиц, покрытых по поверхности наноразмерными иглами, сходными по морфологии с известными в материаловедении силикатных цементов частицами «С-С-Н геля». В случае армирования цементов стекловолокном и/или КМЦ такая характерная морфология образцов вблизи частиц наполнителя теряется, что, возможно, связано с наблюдавшимся с помощью РСМА заметным обогащением цементной матрицы кремнием, а поверхности волокон – фосфором. Так же очевидно, что данный ионный обмен будет влиять и на pH среды вблизи поверхности волокна. На поверхности самого волокна наблюдаются следы эрозии и частицы новообразующихся фаз цемента.

В результате проведенных измерений pH водной фазы, при длительном контакте с образцами, содержащими волокно было показано, что не наблюдается снижение или повышение pH с переходом в существенно кислую или щелочную область (рис. 4). Результаты измерения кислотности среды образцов, содержащих КМЦ, также показали, что диапазон значений pH остается практически неизменным (рис. 5). Причем, в отличие от ранее исследованных аналогичным методом цементных образцов без добавки КМЦ, для цементов из К-содержащего ТКФ наблюдается монотонное снижение, а для цементов из Si-содержащего ТКФ – монотонный рост pH, остающегося при этом в диапазоне значений 5,0 – 7,2. Происходящие при взаимодействии водой процессы, вероятно, аналогичны происходящим в не содержащих КМЦ брушитных цементах.

По результатам механических испытаний, представленным на рис.6, можно видеть, что для цементных образцов, полученных из Na замещенного ТКФ (рис. 6 (1)), в результате армирования прочность возрастает в 2 – 3 раза в зависимости от способа

затворения, для цементов из β -ТКФ-К (рис. 6 (2)), затворенных водой в присутствии МКФМ, механическая прочность при армировании практически не изменяется, тогда как для цементов из тех же составов замещенного ТКФ при затворении 3М H_3PO_4 прочность повышается на 87%.

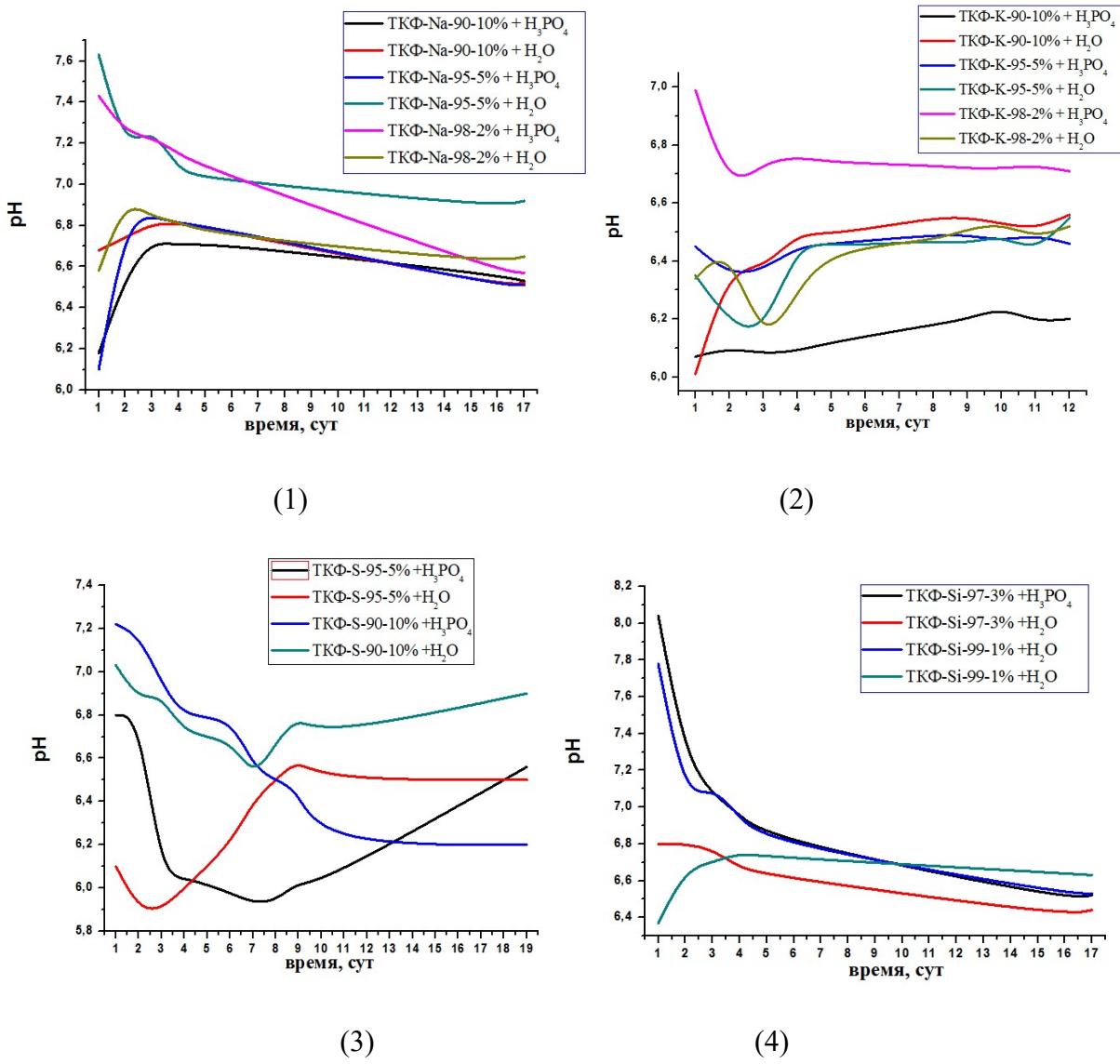


Рис. 4. pH-измерения воды, при длительном контакте с образцами цементов из замещенных ТКФ, затворенных 3М раствором H_3PO_4 3М или H_2O : 1- β -ТКФ-На, 2- β -ТКФ-К, 3- β -ТКФ-С, 4- α -ТКФ-Си.

Образцы цементов из сульфатзамещенного ТКФ показали наименьшую прочность среди исследованных образцов (рис. 6 (3)) с повышением прочности при армировании на 20 - 85% в зависимости от способа затворения. В случае цементов из кремний замещенного ТКФ изменение прочности после армирования было незначительным (0 - 10% в зависимости от способа затворения, рис. 6(4)).

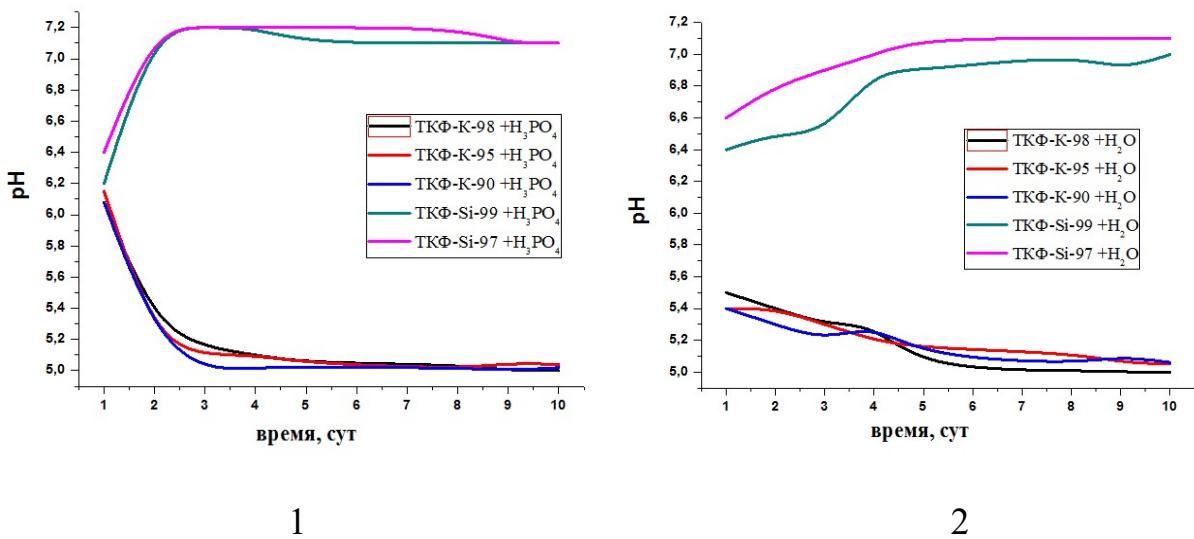


Рис. 5. pH-измерения воды при длительном контакте с цементами из замещенного ТКФ с добавлением базальтового стекловолокна и карбоксиметилцеллюлозы, затворенные 3М раствором H_3PO_4 (1) и H_2O в присутствии МКФМ (2).

Обобщая полученные результаты, можно сделать вывод, что при всех рассмотренных замещениях в ТКФ, для образцов, затворенных кислотой механическая прочность оказывается несколько выше, чем у образцов, затворенных водой в присутствии МКФМ, при этом влияние армирования стекловолокном на прочность образцов существенно различается для различных замещений в исходных для получения цементов ТКФ.

На рис. 7 представлены результаты механических испытаний образцов цементов, полученных из ТКФ-К с различной степенью замещения, содержащих базальтовое стекловолокно и карбоксиметилцеллюлозу. Как можно увидеть из рисунка прочность на скальвание образцов, затворенных 3 М раствором H_3PO_4 выше (почти в 4 раза), чем механические характеристики образцов, затворенных водой. При этом, прочность образцов содержащих карбоксиметилцеллюлозу, по сравнению с образцами без содержания полимера, оказалась почти в 6 раз больше. С увеличением доли иона K^+ , также можно увидеть увеличение прочностных характеристик синтезированных брушитных цементов. Для образцов цементов из кремнийсодержащих ТКФ с содержанием карбоксиметилцеллюлозы механические испытания провести не получилось, так как образцы получались очень хрупкими.

Оценка энергий точечных дефектов в α - и β - формах $Ca_3(PO_4)_2$:

Для понимания термодинамических аспектов природы влияния гетеровалентного замещения на поведение замещенного ТКФ был проведены атомистические расчеты

энергий точечных дефектов в α - и β - формах ТКФ. Были рассмотрены две модели потенциала межатомного взаимодействия, описанные в экспериментальной части работы.

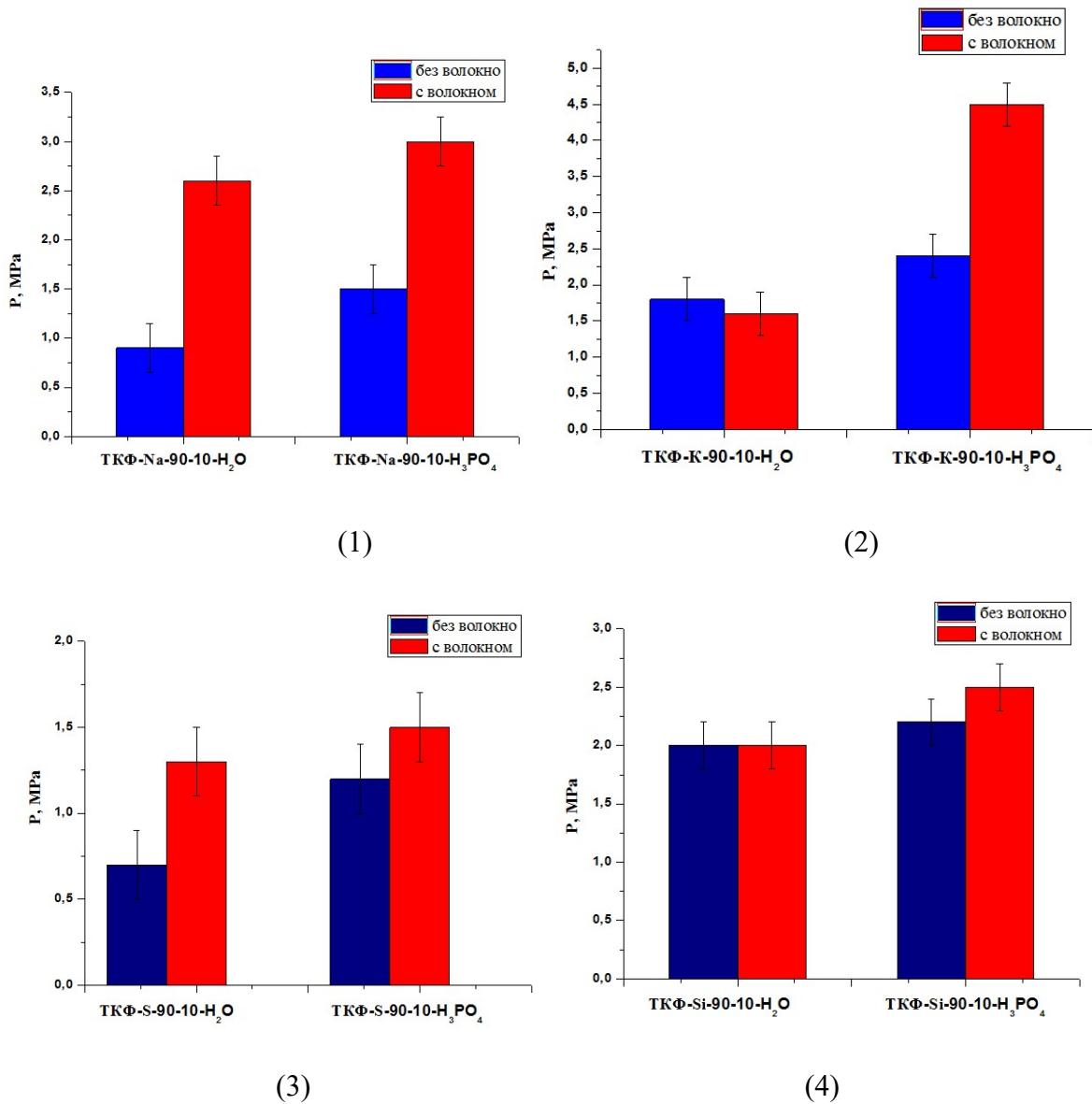


Рис. 6. Результаты механических испытаний на сжатие цементов из ТКФ с замещением катионов и анионов: Na^+ (1), K^+ (2), SO_4^{2-} (3), SiO_4^{4-} (4), затворенных различными затворяющими жидкостями.

Как показали расчеты энергетической оптимизации структур α - и β - форм ТКФ, первый подход дает существенно лучшее описание структуры (изменение в результате оптимизации по энергии параметров элементарной ячейки β -ТКФ – 0,38-0,69%, изменение объема элементарной ячейки 0,12%), но получаемые значения максимальной частоты оптических фононов в центре зоны Бриллюэна намного ниже экспериментально наблюдаемых, тогда как второй подход при несколько лучшем описании колебательного

спектра существенно (изменения и параметров и объема элементарной ячейки около 2%) хуже описывает параметры элементарной ячейки и координаты атомов.

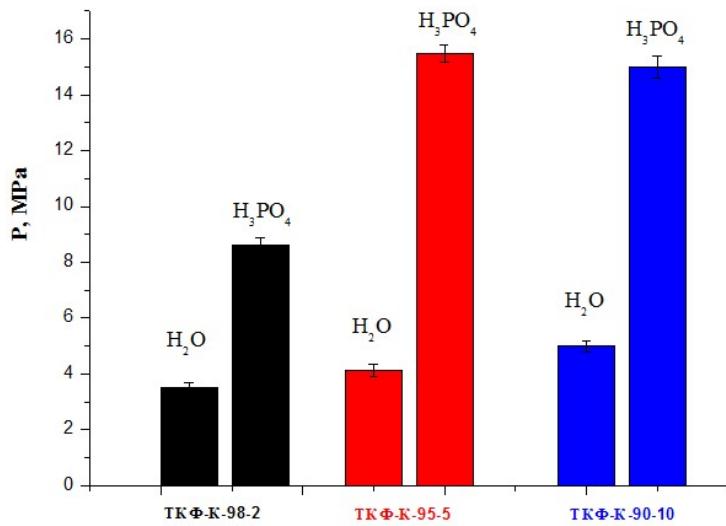


Рис. 7. Результаты механических испытаний на сжатие цементов, полученных из ТКФ с замещением катионом K^+ , содержащие базальтовое волокно и карбоксиметилцеллюзу.

Поскольку при расчете энергии дефектов производится оптимизация положений атомов на некотором расстоянии до дефекта, для дальнейших расчетов был выбран первый подход. При этом очевидно, что в этом подходе использованные для оптимизации потенциала параметры связаны со значением его производной по межатомному расстоянию в точке минимума, тогда как величина энергии решетки при оптимизации определяется значениями зарядов на атомах. Кроме того, модель кулоновского притяжения с отталкиванием, описываемым потенциалом Морзе, не может считаться полностью физически адекватной при описании ковалентной связи Р-О в фосфатном ионе.

Полученные результаты расчетов на качественном уровне согласуются (в предположении, что α форма ТКФ стабилизируется при высоких температурах энтропийным фактором) с приведенными в литературе фазовыми диаграммами рассматриваемых систем. Наличие энтропийной стабилизации α -ТКФ связано, вероятно, с наличием в этой структуре упоминавшийся ранее 6 вакантных структурных позиций относительно структуры глазерита, которые могут частично заселяться при высоких температурах. С этим же частичным заселением междуузельных относительно структуры α -ТКФ позиций может быть связана наблюдаемая эндотермичность перехода из β -ТКФ в α форму (расчетная минимизация энергии решетки дает некоторую весьма малую энергетическую предпочтительность α -ТКФ). При этом низкотемпературная стабильность β -ТКФ связана, вероятно, тоже с энтропийным фактором, определяемым малой

заселенностью при низких температурах структурных вакансий в α -ТКФ при наличии наполовину заполненной катионной позиции в β -ТКФ.

Сопоставление полученных энергий точечных дефектов в ТКФ с наблюдавшимися в работе микроструктурами получаемых из твердых растворов на основе ТКФ брушиных цементов на предмет поиска возможных корреляций позволяет отметить, что дополнительное пересыщение системы в реакциях ТКФ одинаковой структурной модификации с затворяющей средой закономерно приводит к получению более мелких частиц игольчатых брушиных новообразований, формирующих цементный камень.

Заключение.

Работа посвящена выявлению особенностей влияния изоморфных замещения в среднем фосфате кальция $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ на скорость процессов, образующиеся продукты и их микроструктуру при формировании гидрофосфатных (брушиных) цементов из таких замещенных фосфатов, а также установления возможности улучшения свойств кальций-фосфатных цементных материалов за счет использования при их формировании замещенных средних фосфатов. В работе было показано, что катионные и анионные замещения в $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ являются эффективными способами управления микроструктурой, химическими и механическими свойствами получаемых их таких замещенных фосфатов кальций-фосфатных цементов брушиного типа в том числе с использованием дисперсного армирования получаемых цементов неорганическими (силикатными) волокнами. Также в модельных экспериментах было показано, что получаемые материалы перспективны для дальнейших биомедицинских исследований.

Основные научные результаты работы соответствуют **положениям, выносимым на защиту.**

По результатам выполнения работы могут быть сформулированы следующие **выводы:**

1. Замещение в $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ кальция на Na^+ или K^+ и PO_4^{3-} на SO_4^{2-} или SiO_4^{4-} позволяет управлять фазовым составом, формой, размером, пространственным взаиморасположением частиц новообразующихся фаз в получаемых из этих твердых растворов кальций-фосфатных цементах вследствие изменения степени пересыщения системы при образовании твердых растворов на основе $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ той же или другой кристаллической модификации.
2. Кальций-фосфатные цементы на основе твердых растворов $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ (включая цементы, содержащие базальтовое стекловолокно без карбоксиметилцеллюлозы или с

ней) при длительном времени контакта с водой, незначительно изменяют значения рН водной среды, причем значения рН находятся в близком к физиологически приемлемому диапазону (от 5 до 7.5), что позволяет рекомендовать исследуемые материалы для медико-биологических испытаний.

3. При армировании брушиных цементов базальтовым стекловолокном (как без карбоксиметилцеллюлозы, так и с ней) в прилегающей к волокну области цементного камня не формируются частицы с характерной для брушина морфологией, что вероятно, вызвано ионным обменом поверхности волокна с жидкой фазой цемента. При взаимодействии волокна с жидкой фазой цементной матрицы происходит частичное разрушение его поверхности с формированием на ней новообразующихся частиц цементных фаз.
4. Область гомогенности твердых растворов $\text{Ca}_{3-2x}(\text{PO}_4)_{2-2x}(\text{SO}_4)_x$ и $\text{Ca}_{3-2x}\text{Na}_{2x}(\text{PO}_4)_{2-2x}(\text{SO}_4)_{2x}$ соответствует диапазону $0 < x < 0,1$.
5. Проведенный атомистический сравнительный расчет энергий гетеровалентного замещения в фосфате кальция $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ в α и β формах ионов Ca^{2+} на Na^+ и K^+ , или ионов PO_4^{3-} на SO_4^{2-} и SiO_4^{4-} а также энергий сопутствующих такому замещению точечных дефектов дает результаты, удовлетворительно согласующиеся с литературными данными по фазовым равновесиям в рассматриваемых системах, что свидетельствует о применимости использованной при расчете модели межатомных потенциалов для анализа распределения дефектов по структурным позициям. Для объяснения экспериментально наблюдаемых характеристик перехода из β - в α -форму $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ необходим учет энтропийного фактора, связанного с распределением внедренных катионов по шести структурным вакансиям структуры $\alpha\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ по сравнению со структурой глазерита.
6. Механические испытания затвердевших цементов показали, что цементы, затворенные водой в присутствии МКФМ обладают меньшей прочностью при сжатии по сравнению с цементами, затворенными раствором фосфорной кислоты, а добавление в состав цемента силикатного стекловолокна повышает его прочность в различной степени (до примерно трехкратного) для цементов, полученных с использованием ТКФ с различными изоморфными замещениями. Добавление к цементной смеси карбоксиметилцеллюлозы в несколько (до 6) раз увеличивает прочность цементного камня.

Дальнейшая разработка данной темы может быть связана с проведением биологических испытаний исследованных материалов как *in vitro*, так и *in vivo*.

Публикации по теме диссертации:

Статьи, опубликованные в рецензируемых научных журналах, входящих в ядро РИНЦ и рекомендованных для защиты в диссертационном совете МГУ по специальности и отрасли наук:

1. **Мусоев Ш.А.**, Кнотко А.В. Влияние изоморфных замещений в трикальцийфосфате $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ на микроструктурные и химические свойства получаемых из него фосфатных цементов // Неорганические материалы, **2023**, Т. 59, № 4, С. 399-407. EDN: VUBKPI. Импакт-фактор 1.244 (РИНЦ) 0.46 п.л. Личный вклад автора 50%.
2. **Мусоев Ш.А.**, Кнотко А.В., Филиппов Я.Ю. Кальцийфосфатные брушитные цементы из замещенного трикальцийфосфата $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, армированные силикатным стекловолокном // Материаловедение, **2023**, № 5, С. 19-27. EDN: UQIOSJ. Импакт-фактор 0.424 (РИНЦ). 0.46 п.л. Личный вклад автора 50%.
3. **Sh.A. Musoev**, A.V. Knotko, N.N. Eremin. Calculated evaluation of the energies of point defects in α - and β - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ // Crystallography Reports, **2023**, vol.68, №7, pp.1010-1015. EDN: WOXWDH. Импакт-фактор 0.776 (РИНЦ). 0.29 п.л. Личный вклад автора 50%.

Статьи в прочих научных изданиях.

1. **Musoev Sh.A.**, Knotko A.V. Tricalcium phosphate ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$) with dual heterovalent substitution for obtaining calcium-phosphate cements. // Biomedical Journal of Scientific & Technical Research. **2023**, vol. 52, №3, pp. 43679-43684. EDN: LIOZAM. Импакт-фактор отсутствует. 0.29 п.л. Личный вклад автора 50%.