

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИМЕНИ М.В.ЛОМОНОСОВА
ФАКУЛЬТЕТ НАУК О МАТЕРИАЛАХ

На правах рукописи

МУСОЕВ ШАРИФДЖОН АХАТОВИЧ

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

1.4.15 Химия твердого тела

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Руководитель:

д.х.н., доцент

Кнотько А.В.

Москва 2025 г.

Оглавление

1. Список используемых сокращений.	4
2. Введение	5
3. Обзор литературы.	11
3.1. Строение кости и биоматериалы.	11
3.1.1. Костная ткань.	11
3.1.2. Синтетические биоматериалы в медицине.	14
3.1.3. Структурная иерархия.	14
3.1.4. Свойства биоматериалов.	15
3.1.5. Ответная реакция носителя имплантатов.	15
3.1.6. Совместимость.	16
3.1.7. Резорбируемость.	16
3.1.8. Токсичность.	17
3.1.9. Биоразлагаемые материалы.	17
3.1.10. Поверхностные и объемные свойства.	17
3.1.11. Механические свойства.	18
3.2. Кристаллическая структура и методы получения различных модификаций $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$.	19
3.2.1. Трикальцийфосфат (ТКФ): кристаллохимия, методы получения.	20
3.2.2. Описание структуры β - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$.	20
3.2.2.1. Окружение Са.	23
3.2.2.2. Ионы PO_4 и их окружение.	28
3.2.3. Структура α - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$.	31
3.2.4. Синтез α , β - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$.	32
3.3. Системы: $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ - CaNaPO_4 , $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ - CaKPO_4 , $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ - Ca_2SiO_4 , $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ - CaSO_4 .	32
3.3.1. $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ - CaNaPO_4 .	32
3.3.2. $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ - CaKPO_4 .	34
3.3.3. Фазовая диаграмма $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ – KCaPO_4 .	34
3.3.4. $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ - CaSO_4 .	36
3.4. Энергия кристаллической решетки фосфатов и потенциалы, описывающие межатомное взаимодействие.	36
3.4.1. Описание ковалентного вклада в межатомное взаимодействие. Потенциал Морзе.	38
3.5. Цементные и реакционно-связанные материалы.	40
3.5.1. Керамика и гидравлические цементы.	40
3.5.2. Общее определение реакционно-связанных керамик и цемента.	41
3.5.3. Природа химической связи в реакционно-связанных материалах РСМ.	42
3.5.4. Роль растворимости в реакционном связывании.	43
3.5.5. Кислотно-основные цементы. Реакционно-связанная керамика.	44

3.5.6.	Полиалкеноатные цементы.	45
3.5.7.	Фосфатная керамика.	45
3.5.8.	Кальций-фосфатные цементы: апатитные и брушитные.....	46
3.5.9.	Времена схватывания биоцементов и замедляющие добавки.	48
3.5.10.	Армирование волокном. Дисперсное армирование цементов.	49
3.6.	Выводы из обзора литературы:	51
4.	Экспериментальная часть.	53
4.1.	Синтез образцов.	53
4.1.1.	Синтез трикальцийфосфата $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	53
4.1.2.	Синтез ренанитов CaKPO_4 и CaNaPO_4	54
4.1.3.	Синтез ТКФ, замещенных ионами K^+ , Na^+ , SiO_4^{4-} , SO_4^{2-} и получение из них брушитных цементов.	55
4.1.4.	Получение цементов из ТКФ, замещенных ионами K^+ , Na^+ , SiO_4^{4-} , SO_4^{2-} , армированных базальтовым волокном.	56
4.1.5.	Получение цементов из ТКФ, замещенных ионами K^+ , Na^+ , SiO_4^{4-} , SO_4^{2-} , армированных базальтовым волокном и содержащие карбоксиметилцеллюлозу.	56
4.1.6.	Методика расчетной оценки энергий точечных дефектов в α - и β - формах $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$. ..	57
4.1.7.	Синтез $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ с двойным гетеровалентным замещением для получения кальций - фосфатных цементов.	58
4.2.	Методы исследования образцов.	58
4.2.1.	Рентгенодифракционные исследования.	58
4.2.2.	Растровая электронная микроскопия (РЭМ) и рентгеноспектральный микроанализ (РСМА). ..	59
4.2.3.	Ионометрия растворов.	59
4.2.4.	Определение времени схватывания цементной пасты.	59
4.2.5.	Определение прочности на сжатие.	60
5.	Обсуждение результатов.	61
5.1.	Исследование ТКФ, замещенных Na^+ , K^+ , SO_4^{2-} , SiO_4^{4-} и получаемых из них цементов.	61
5.2.	Исследование цементов из замещенных ТКФ, армированных базальтовым волокном.	71
5.3.	Расчетная оценка энергий точечных дефектов в ТКФ.	79
5.4.	Исследование цементов из замещенных ТКФ, армированных базальтовым волокном, содержащих карбоксиметилцеллюлозу.	89
5.5.	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ с двойным гетеровалентным замещением для получения кальций - фосфатных цементов.	95
6.	Заключение.	99
7.	Список литературы.	101

1. Список используемых сокращений.

ГАП – гидроксипатит $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$

ТКФ – трикальцийфосфат $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$

РСМ – реакционно-связанный материал

ХСМ – химически-связанный материал

ХСФМ – химически-связанный фосфатный материал

ДКФД – дикальцийфосфат дигидрат

МКФМ – монокальцийфосфат моногидрат

КМЦ – карбоксиметилцеллюлоза

РФА – рентгенофазовый анализ

РСМА – рентгеноспектральный микроанализ

РЭМ – Растровая электронная микроскопия

2. Введение

Потребность в создании имплантатов для замены костных дефектов является актуальной проблемой в связи растущим объемом рынка остеозаменяющих материалов. Данные материалы применяются при лечении различных дефектах таких как переломы, трещины и другие дефекты костей и могут частично или полностью заменить нативную костную ткань. Для создания эффективных био-имплантатов ежегодно исследуются и изучаются свойства различных материалов, включая материалы на основе фосфатов кальция (по причине их химической близости к составу неорганического компонента костной ткани). По данным [1], 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.

Имплантаты в свою очередь по своему назначению разделяются на несколько классификаций: Ортопедические (искусственные бедра, колени, плечи, запястья, межпозвонковые диски, фиксация переломов, костные трансплантаты), сердечно-сосудистые (сердечные клапаны, кардиостимуляторы, катетеры, трансплантаты, стенты и т. д.), стоматологические (эмали, пломбы, протезирование, ортодонтия) и операционные материалы (скобы, нити, скальпели, операционные инструменты).

По взаимодействию с тканью носителя имплантаты можно разделить на биоинертные, биоактивные и биорезорбируемые материалы. Биоактивные материалы вызывают специфическую биологическую реакцию и создают связи с тканью носителя. Инертный материал минимально взаимодействует с тканью носителя и остается изолированным. Резорбируемые материалы - это материалы, которые постепенно растворяются в организме человека. Механизм этого процесса различен и варьируется от растворения до гидролиза или даже коррозии. В то время как имплантат резорбируется, на его месте формируется новая костная ткань. По своей природе биоматериалы можно разделить на полимеры (синтетические и натуральные), керамические материалы (биоактивные, резорбируемые и инертные), металлы (Ta, Co, Cr, Mo, W, Ni, Ti и Fe) и композиты [2].

Как упоминалось выше, для создания имплантатов часто используются материалы на основе фосфатов, так как данные материалы имеют свойства биорезорбируемости и биосовместимости. Среди таких фосфатов можно выделить гидроксиапатит (ГАП, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ – материал, ближайший по составу к неорганическому компоненту костной ткани) и трикальцийфосфат (ТКФ, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, применяемый в α и β модификациях). До 50% по объему и 70% по весу кости человека представляют собой модифицированную форму гидроксиапатита, известного как костный минерал. Карбонизированный кальций-дефицитный гидроксиапатит является основным минералом, из которого состоят также зубная эмаль и дентин. Гидроксиапатит широко используется в стоматологии, оральной и челюстно-лицевой хирургии из-за его химического сходства с твердыми тканями. В этом случае используют наногидроксиапатит, который может проникать в поры на поверхности зубов, образуя при этом защитный слой.

По химическим свойствам ГАП является менее резорбируемым, чем ТКФ [3, 4], поэтому для получения керамики для медицинских применений часто используют именно ТКФ. Путем изменения морфологии поверхности и размеры пор в получаемых материалах, можно контролировать резорбируемость и механические свойства. Чем ниже в материале соотношение Ca/P, тем больше будет растворимость и, следовательно, резорбируемость. В фосфатных материалах размеры пор должен быть не менее 200 мкм, чтобы стимулировать естественную прорастание костной ткани и остеогенеза. Если размеры пор будут выше 200 мкм и материал будет избыточно пористым, это приведет к ухудшению механических свойств. Синтез биоматериалов, для замены костных дефектов и повреждений, должен давать материалы, способные выдерживать механические нагрузки (прочность на сжатие, изгиб, растяжение). Для варьирования и улучшения свойств материалов широко исследуются замещения катионов Ca^{2+} , например, на Na^+ , K^+ и анионов PO_4^{3-} (например, на SiO_4^{4-}).

Высвобождение ионов Ca^{2+} (либо совместно с замещающими их ионами) из фосфатного материала играет решающую роль в пролиферации и дифференцировке мезенхимальных стволовых клеток и остеобластов. Поскольку высвобождение Ca^{2+} тесно связано с процессом неоваскуляризации в месте перелома, а структура сгустка крови в месте перелома имеет решающее значение для заживления кости [2]. β -трикальцийфосфат часто используется для восстановления дефектов костей различной степени как биосовместимый и биоактивный материал. Применение β -ТСР позволяет значительно увеличить регенерацию кости у животных по сравнению с наноструктурированными углеродными имплантатами и пористым титаном [5]. Чтобы создать благоприятную остеогенную среду, матрицы из β -ТКФ модифицируются несколькими способами для ускорения заживления костей, включая регулирование физических характеристик таких как пористость и морфология поверхности.

Из фосфатных материалов получают керамику определенной формы и размера для замены костного дефекта или цемент, который непосредственно перед использованием принимает определенную форму в процессах схватывания и последующего твердения. Тогда как керамику получают путем обжига, цементы получают затворением при комнатной температуре твердого компонента определенными жидкими затворителями, например, растворами фосфорной кислоты, растворимых гидрофосфатов или водой, при этом учитывается, что конечный материал такой реакции (как правило кислотно-основной) должен быть биосовместимым, биорезорбируемым и иметь достаточные механические характеристики.

В научном и технологическом аспекте основные задачи, возникающие при разработке таких цементных 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 брусита $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. 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 цемента, а также твердых раствором 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 цемента, а следовательно – к изменению параметров микроструктуры цемента.

Цель работы: формирование подходов к управлению микроструктурой и фазовым составом бруштных 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 бруштных цемента 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 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 бруштных цемента.
- 2) Установлены закономерности влияния силикатного (базальтового) стекловолокна и соли карбоксиметилцеллюлозы на микроструктуру, время схватывания и прочностные характеристики бруштных цемента, 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 цемента.

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 микроструктурой, временем схватывания, 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 обеспеченна комплексом использованных в работе физико-химических методов исследования и атомистических расчетов, подробно

описанных в разделе «Экспериментальная часть», 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 проведения 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 1.4.15 Химия твердого тела, 2 статьи в сборниках научных статей, 2 тезисов докладов на российских и международных научных конференциях; отдельные части работы представлены на 8 конференциях в виде устных и стендовых 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).

3. Обзор литературы.

3.1. Строение кости и биоматериалы.

3.1.1. Костная ткань.

Для изготовления имплантатов для замены натуральной костной ткани необходимо учитывать физические, химические и механические свойства твердых тканей, поскольку они обуславливают требуемые параметры структуры и состава имплантата.

Костная ткань — разновидность соединительной ткани. Около 50% её объёма составляют нерастворимые соли (главным образом в виде гидроксилапатита, рис. 1). Клетки костной ткани (остеоциты) лежат в костных полостях и связаны между собой тонкими отростками, проходящими в костных канальцах, по которым осуществляется их питание. Межклеточное вещество костной ткани состоит из плотно упакованных коллагеновых волокон (на поверхности которых располагаются кристаллы гидроксилапатита), полисахаридов и белков. Образование межклеточного вещества и его обызвествление — результат деятельности костеобразующих клеток — остеобластов, которые по мере образования костной ткани замуровываются в межклеточном веществе и становятся остеоцитами. Костная ткань служит основным источником кальция в организме и активно участвует в кальциевом обмене. Высвобождение кальция достигается путём разрушения (резорбции), а его связывание — путём новообразования костной ткани. С этим связан процесс постоянной перестройки костной ткани, продолжающийся в течение всей жизни организма. При этом происходят изменения формы костей соответственно меняющимся механическим нагрузкам. Костная ткань скелета у человека практически полностью перестраивается каждые 10 лет. В резорбции костей принимают участие многоядерные клетки — остеокласты [6].

Костное вещество состоит из органических (оссеин) — 1/3 и неорганических (2/3) (главным образом солей кальция, 95 %) веществ. В состав костей входят как органические, так и неорганические вещества. У взрослого человека количество минеральных составных частей (главным образом, гидроксиапатита) составляет около 60—70 % веса кости, а органическое вещество (главным образом коллаген) — 30—40 %. Кости имеют большую прочность и хорошую механическую сопротивлению к сжатию, чрезвычайно долго противостоят разрушению. В таблице №1 приведен сравнительный состав кости и зубной ткани взрослого человека [7].

Таблица №1. Сравнительный состав и физические свойства неорганических фаз эмали, дентина и кости взрослого человека [7].

состав	эмаль	дентин	кость
Кальций, Ca^{2+}	36,5	35,1	34,8
Фосфор, как Р	17,7	16,9	15,2
Са/Р, моль	1,63	1,61	1,71
Натрий, Na^+	0,5	0,6	0,9
Магний, Mg^{2+}	0,44	1,23	0,72
Калий, K^+	0,08	0,05	0,03
Карбонат-ион, CO_3^{2-}	3,5	5,6	7,4
Фтор, F^-	0,01	0,06	0,03
Хлор, Cl^-	0,3	0,01	0,13
Пирофосфат, $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$	0,022	0,10	0,07
Сумм. Неорг.	97,0	70,0	65,0
Сумм. Орг.	1,5	20,0	25,0
Поглощенный H_2O	1,5	10,0	10,0

Органические компоненты кости (в основном коллаген) сами по себе являются материалом с высокой прочностью, низким модулем и другими свойствами, характерными для полимеров. Неорганические компоненты, т.е. кристаллы ГАП, обеспечивают жесткость костей. Как керамический органический композит, кость обладает высокой прочностью и относительно высоким модулем упругости. Высокая прочность связана не только с наличием коллагена, но и со сложной многоуровневой микроструктурой костей (рис.1).

Механические свойства натуральной кости приведены в Таблице 2 [8]. В случае губчатой кости модуль Юнга (измеренный при сжатии) и прочность на сжатие находятся в диапазоне 1–2 ГПа и 1–100 МПа соответственно. При увеличении плотности кости оба показателя модуля Юнга и прочность на сжатие значительно возрастают [9]. Механические свойства кости в значительной степени зависят от влажности, режима приложенной

нагрузки, направления приложенной нагрузки и вида кости. С увеличением минерализации костей, прочность увеличивается, а деформация перелома уменьшается. [10] Кроме того, прочность и другие механические свойства кости зависят от ориентации коллагеновых волокон, плотности и пористости кости [11], а также от молекулярной структуры и расположения составляющих ее кристаллов апатита внутри их коллагенового матрикса [12].

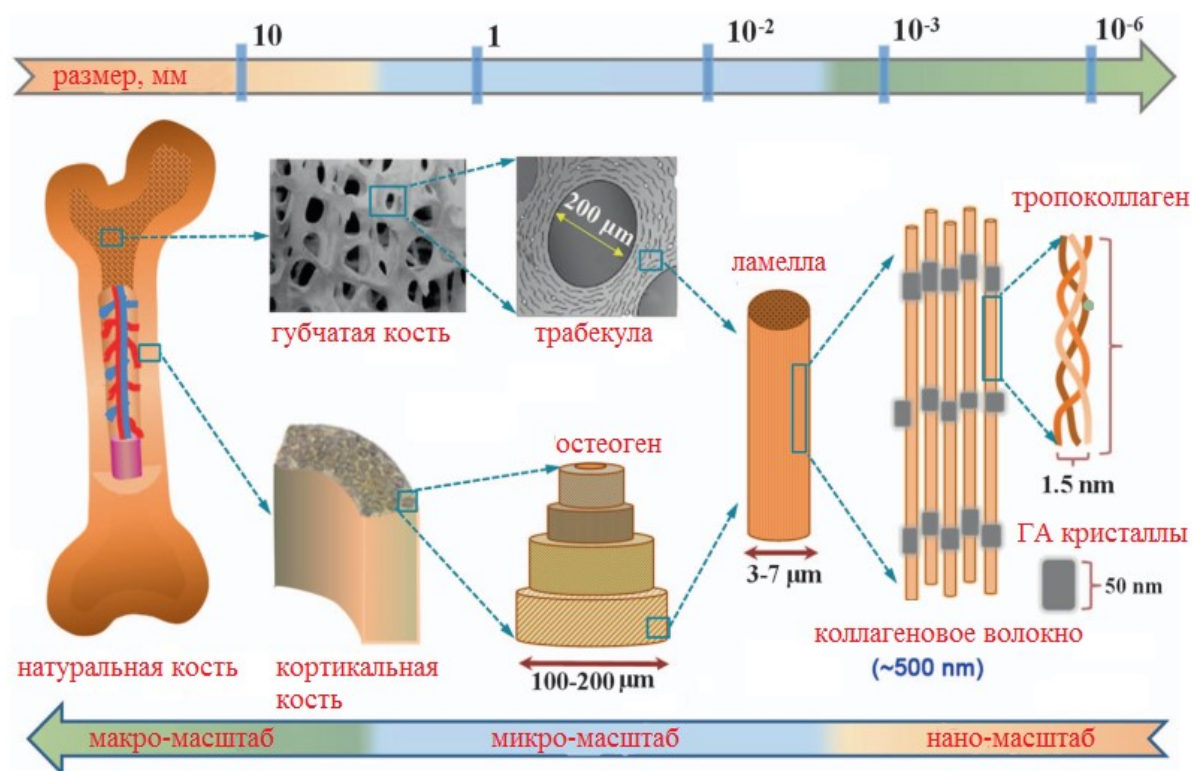


Рис. 1. Многоуровневая структура натуральной кости [6].

Таблица №2. Механические свойства компактной кости человека [8].

	Направление испытаний относительно оси кости	
характеристики	параллельно	перпендикулярно
Прочность на растяжение, МПа	124 - 174	49
Прочность на сжатие, МПа	170 - 193	133
Прочность на изгиб, МПа	160	-
Модуль Юнга, ГПа	17 - 27	11.5
Трещиностойкость, K_{Ic} , МПа*м ^{1/2}	2 - 12	-

3.1.2. Синтетические биоматериалы в медицине.

Термин “биоматериал” начали использовать впервые в опубликованную статью 1980 года и он означал синтетический материал биологического назначения, но небиологического происхождения.

Биоматериал — это вещество, которое синтезируется для взаимодействия с биологическими системами в медицинских целях, либо терапевтических (лечение, увеличение, восстановление или замена тканевой функции организма), либо диагностических. Наука о биоматериалах включает в себя элементы медицины, биологии, химии, тканевой инженерии и материаловедения [13]. Важно обратить внимание, что биоматериал отличается от биологического материала, такого как кость, который воспроизводится биологической системой. Биоматериал, который является биосовместимым или подходящим для одного применения, может оказаться несовместимым для другого (в одних применениях, например, может быть совместим с костью, но может реагировать с кровью).

Биоматериалы могут быть получены из природных источников и в лабораториях. они часто используются для медицинского применения и составляют всю или часть живой структуры, которое выполняет или заменяет естественную функцию [14]. Такие функции могут быть относительно пассивными, например, использоваться для сердечного клапана, или могут быть биоактивными с более интерактивными функциями, такими как тазобедренные имплантаты с покрытием из гидроксиапатита. Биоматериалы также ежедневно используются в стоматологии, хирургии и доставке лекарств [15].

Способность сконструированного биоматериала вызывать физиологический ответ, поддерживающий функцию и характеристики биоматериала, называют биоактивностью. Чаще всего в биоактивных стеклах и биоактивной керамике этот термин относится к способности имплантированных материалов хорошо связываться с окружающими. Материалы для костных имплантатов часто предназначены для стимулирования роста костей при растворении в окружающей жидкости организма [16]. Таким образом, для многих биоматериалов желательна хорошая биосовместимость наряду с хорошей прочностью и скоростью растворения. Обычно о биологической активности биоматериалов судя по биоминерализации поверхности, при которой на поверхности образуется природный слой гидроксиапатита.

3.1.3. Структурная иерархия.

Почти все материалы можно рассматривать как иерархически структурированные, поскольку изменения в пространственном масштабе вызывают различные механизмы деформации и повреждения. Однако в биологических материалах иерархическая организация присуща микроструктуре самих материалов. Одним из первых примеров этого в истории структурной биологии является ранняя работа [17] по рассеянию рентгеновских лучей на иерархической структуре волос и шерсти. В кости коллаген является строительным блоком органического матрикса, тройной спирали диаметром 1,5 нм. Эти молекулы тропоколлагена интеркалируются минеральной фазой (гидроксиапатит, фосфат кальция), образуя фибриллы, которые закручиваются в геликоиды чередующихся направлений (рис.1). Эти «остеоны» являются основными строительными блоками костей с распределением объемных долей между органической и минеральной фазами примерно 60/40.

Биоматериалы должны быть совместимы с организмом, и часто возникают проблемы биосовместимости, которые необходимо решить, прежде чем продукт можно будет разместить на рынке и использовать в клинических условиях. Из-за этого к биоматериалам обычно предъявляются те же требования, что и к новым лекарственным препаратам.

3.1.4. Свойства биоматериалов.

Как обсуждалось ранее, биоматериалы используются в медицинских целях для лечения, поддержки или замены в организме человека. Применение конкретного биоматериала должно сочетать в себе необходимый состав, свойства материала, структуру и желаемую реакцию *in vivo*, чтобы выполнять желаемую функцию в подходящую и нужную среду организма. Определены категории различных желаемых свойств, чтобы максимизировать функциональные результаты[18, 19].

3.1.5. Ответная реакция носителя имплантатов.

Реакция носителя определяется как «реакция организма-носителя на имплантированный материал». Большинство материалов будут иметь реакцию при контакте с человеческим телом. Успех биоматериала зависит от реакции ткани носителя на чужеродный материал. Конкретные реакции между тканью хозяина и биоматериалом могут быть вызваны биосовместимостью материала [20].

На функциональность и долговечность любого имплантируемого медицинского материала, влияет реакция организма носителя. [21].

3.1.6. Совместимость.

Биосовместимость связана с поведением биоматериалов в различных средах при различных химических и физических условиях. Этот термин может относиться к конкретным свойствам материала без указания, где и как этот материал должен использоваться. Например, материал может вызывать слабый иммунный ответ или не вызывать его совсем у данного организма, а также может быть способен или не способен интегрироваться с конкретным типом клеток или тканью [22]. Неоднозначность термина отражает постоянное развитие понимания того, «как биоматериалы взаимодействуют с человеческим телом» и, в конечном итоге, «как эти взаимодействия определяют клинический успех медицинского устройства (например, кардиостимулятора или замены тазобедренного сустава)». Современные медицинские имплантаты и протезы часто изготавливаются более чем из одного материала, поэтому не всегда может быть достаточно говорить о биосовместимости конкретного материала [23]. Хирургическая имплантация биоматериала в организм вызывает воспалительную реакцию организма с сопутствующим заживлением поврежденной ткани. В зависимости от состава имплантируемого материала, поверхности имплантата, механизма усталости и химического разложения возможны несколько других реакций [24].

3.1.7. Резорбируемость.

Резорбируемость — это способность материала или вещества, как правило, биологического происхождения, распадаться или разлагаться естественным способом внутри организма. В медицинском контексте резорбируемые материалы используются в различных медицинских процедурах для временной поддержки тканей или структур, после чего они постепенно разлагаются и усваиваются организмом. Например, резорбируемые швы применяются в хирургии для закрытия ран и заживления тканей. Эти швы со временем разлагаются и не требуют удаления. Также резорбируемые имплантаты, такие как пины, пластины или винты, могут использоваться при ортопедических операциях или в стоматологии. Они обеспечивают временную опору и позволяют тканям заживать, прежде чем полностью рассосаться в организме. Скорость резорбции может варьироваться в зависимости от материала и его состава, размера имплантата и условий окружающей среды. Также важно учитывать механические свойства резорбируемого материала и его совместимость с организмом, чтобы избежать негативной реакции или тканевого повреждения. Резорбируемые материалы могут быть полимерными, керамическими или металлическими. Они широко используются в медицине, особенно в таких областях, как

ортопедия, стоматология, реконструктивная хирургия и восстановительная медицина, где временная медицинская поддержка или имплантация требуются в течение определенного периода времени, прежде чем они рассосутся и заменятся органическими тканями или веществами[25].

3.1.8. Токсичность.

Биоматериал должен выполнять предназначенную ему функцию в живом организме, не оказывая негативного влияния на другие ткани и органы организма. Для предотвращения нежелательных взаимодействий органов и тканей биоматериалы должны быть нетоксичными. Токсичность биоматериала относится к веществам, которые выделяются из биоматериала в естественных условиях. Биоматериал не должен ничего выделять в окружающую среду, если он не предназначен для этого. Нетоксичность означает, что биоматериал является: неканцерогенным, апирогенным, неаллергенным, совместимым с кровью и невоспалительным [26]. Однако биоматериал может быть разработан таким образом, чтобы он обладал токсичностью по назначению. Например, применение токсичного биоматериала изучается при тестировании иммунотерапии рака *in vivo* и *in vitro*. Токсичные биоматериалы дают возможность манипулировать раковыми клетками и контролировать их [28, 28], кроме того, широко исследуются и используются биоматериалы с бактерицидными свойствами, формируемыми в том числе неорганическими (катионные или анионные замещения) и органическими (антибиотики) добавками.

3.1.9. Биоразлагаемые материалы.

Биоразлагаемые биоматериалы относятся к материалам, которые разлагаются в результате естественных ферментативных реакций. Биоразлагаемые материалы имеют преимущество перед другими материалами, поскольку они имеют меньший риск вредного воздействия в долгосрочной перспективе. Помимо этических достижений с использованием биоразлагаемых материалов, они также улучшают биосовместимость материалов, используемых для имплантации [29].

3.1.10. Поверхностные и объемные свойства.

Два свойства, которые оказывают большое влияние на функциональность биоматериала, — это поверхностные и объемные свойства [30].

Объемные свойства относятся к физическим и химическим свойствам, которые составляют биоматериал на протяжении всего срока его службы. Они могут быть созданы

специально для имитации физико-химических свойств ткани, которую заменяет материал. Механические свойства генерируются атомной и молекулярной структурой материала.

Важные объемные свойства: [31]

- Химический состав
- Микроструктура
- Эластичность
- Предел прочности
- Плотность
- Твердость
- Электрическая проводимость
- Теплопроводность

Поверхностные свойства относятся к химическим и топографическим особенностям поверхности биоматериала, которые будут иметь прямое взаимодействие с кровью/тканью носителя [32].

Важные свойства поверхности: [33]

- Смачиваемость (поверхностная энергия)
- Химия поверхности
- Текстуры поверхности (гладкая/шероховатая)
- Топографические факторы: размер, форма, выравнивание, структура определяют шероховатость материала [34].
- Поверхностное натяжение
- Поверхностный заряд.

3.1.11. Механические свойства.

В дополнение к тому, что материал имеет рассмотренные выше свойства биосовместимости, биоматериалы должны быть разработаны специально для их целевого применения в медицине. Это особенно важно с точки зрения механических свойств, которые управляют поведением данного биоматериала. Одним из наиболее важных параметров материала является модуль Юнга, который описывает упругую реакцию материала на

напряжения. Модули Юнга ткани и присоединяемого к ней имплантатов должны быть близки для обеспечения оптимальной совместимости между материалом и телом. Подбор модуля упругости позволяет ограничить подвижность и расслоение на биоинтерфейсе между имплантатом и тканью, а также избежать концентрации напряжений, которые могут привести к механическому разрушению. Другими важными свойствами являются прочность на растяжение и сжатие, которые количественно определяют максимальные напряжения, которые материал может выдержать до разрыва, и могут использоваться для установления предельных значений напряжений, которым может подвергаться материал внутри или снаружи матрицы. В зависимости от применения желательно, чтобы биоматериал имел достаточно высокую прочность, чтобы он был устойчив к разрушению при воздействии нагрузки, однако в других применениях может быть выгодно, чтобы материал имел низкую прочность. Существует баланс между прочностью и жесткостью, который определяет, насколько устойчивым к напряжениям будет биоматериал. Как правило, по мере увеличения эластичности биоматериала предел прочности при растяжении будет уменьшаться, и наоборот. Одно из применений, где использование высокопрочного материала нежелательно, - это нейронные зонды; если в этих приложениях используется высокопрочный материал, ткань всегда будет разрушаться раньше, чем сам материал, потому что модуль Юнга твердой мозговой оболочки и мозговой ткани составляет порядка 500 Па.

Для имплантированных биоматериалов, которые могут испытывать колебания температуры, т.е. зубных имплантатов, важна пластичность. Материал должен быть пластичным по той же причине, что предел прочности при растяжении не может быть слишком высоким, пластичность позволяет материалу изгибаться без разрушения, а также предотвращает концентрацию напряжений в ткани при изменении температуры. Свойство прочности материала также важно для зубных имплантатов, а также для любых других жестких, несущих нагрузку имплантатов, таких как замена тазобедренного сустава. Прочность описывает способность материала деформироваться под приложенным напряжением без разрушения, а высокая прочность позволяет имплантатам из биоматериала дольше оставаться в организме, особенно при воздействии больших нагрузок или циклических, таких как нагрузки на тазобедренный сустав во время бега человека [35].

3.2. Кристаллическая структура и методы получения различных модификаций $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$.

Химический состав биоматериала определяет физические и химические свойства биоматериала. Эти композиции создают сложные структуры, которые позволяют

биоматериалу функционировать, и поэтому их необходимо определить и понять для разработки биоматериала [36, 37]. Структуру биоматериала изучается на разных уровнях, чтобы лучше понять свойства и функции получаемых материалов.

3.2.1. Трикальцийфосфат (ТКФ): кристаллохимия, методы получения.

ТКФ имеет несколько модификаций: α' -ТКФ, α -ТКФ и β -ТКФ. α' -ТКФ существует выше температуры 1470 °С и имеет гексагональную структуру, близкую к структуре α - K_2SO_4 и к структуре α -ТКФ [38]. α -ТКФ стабилен в области температур от 1150 до 1470 °С (но может, в отличие от α' формы, метастабильно существовать при низких температурах после закалки) [39]. β -ТКФ имеет кристаллическую структуру витлокита ромбоэдрической пространственной группы $R\bar{3}c$ (161) [40], α -ТКФ имеет моноклинную кристаллическую структуру с пространственной группой $P2_1/n$ (14), производную от структуры глазерита $NaK_3(SO_4)_2$ [41]. β -ТКФ образуются при твердофазном синтезе в области температур от 900 – 1150 °С [42, 43]. В чистом состоянии β -ТКФ является фазой, стабильной ниже 1150 °С, хотя включение малых катионов в качестве примесей стабилизирует структуру β -ТКФ до температур выше 1350 °С.

3.2.2. Описание структуры β - $Ca_3(PO_4)_2$.

β -ТКФ и минерал витлокит ($Ca_9(Mg,Fe)(PO_4)_6PO_3OH$) изоструктурны между собой, а также изоструктурны большому количеству других соединений, например $Ba_3(PO_4)_2$ и $Sr_3(PO_4)_2$ [44-46]. Можно описать общие характеристики β -ТКФ в терминах ее сходства со структурой $Ba_3(VO_4)_2$ [47] (рис. 2). Структуру $Ba_3(VO_4)_2$ можно рассматривать как содержащую слои групп VO_4 . Каждый слой имеет группы VO_4 на одной поверхности, ориентированные одним вектором V-O вдоль $[0001]$, и группы VO_4 , на другой поверхности, ориентированные одним вектором V-O вдоль $[0001']$. Векторы V-O из соседних слоев сцеплены друг с другом. Ионы Ba(1) с 12 координированными кислородами лежат в центре этих слоев, а ионы Ba(2) с 10 координированными кислородами лежат между слоями. Слои $VO_4...Ba(1)...Ba(2) ...Ba(1)...VO_4$ лежит параллельно $[0001]$ и показаны на рис. 3.

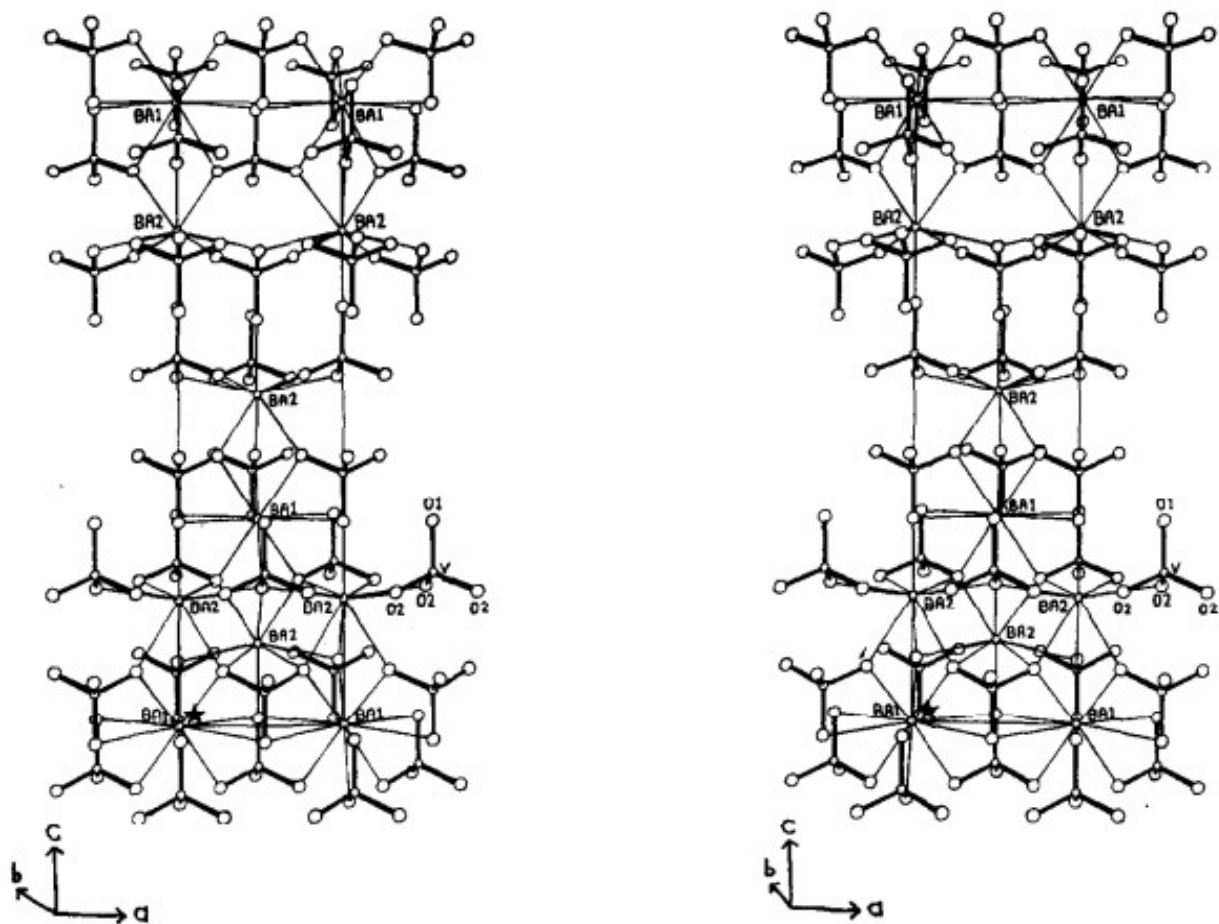


Рис. 2. Структура $\text{Ba}_3(\text{VO}_4)_2$ [47].

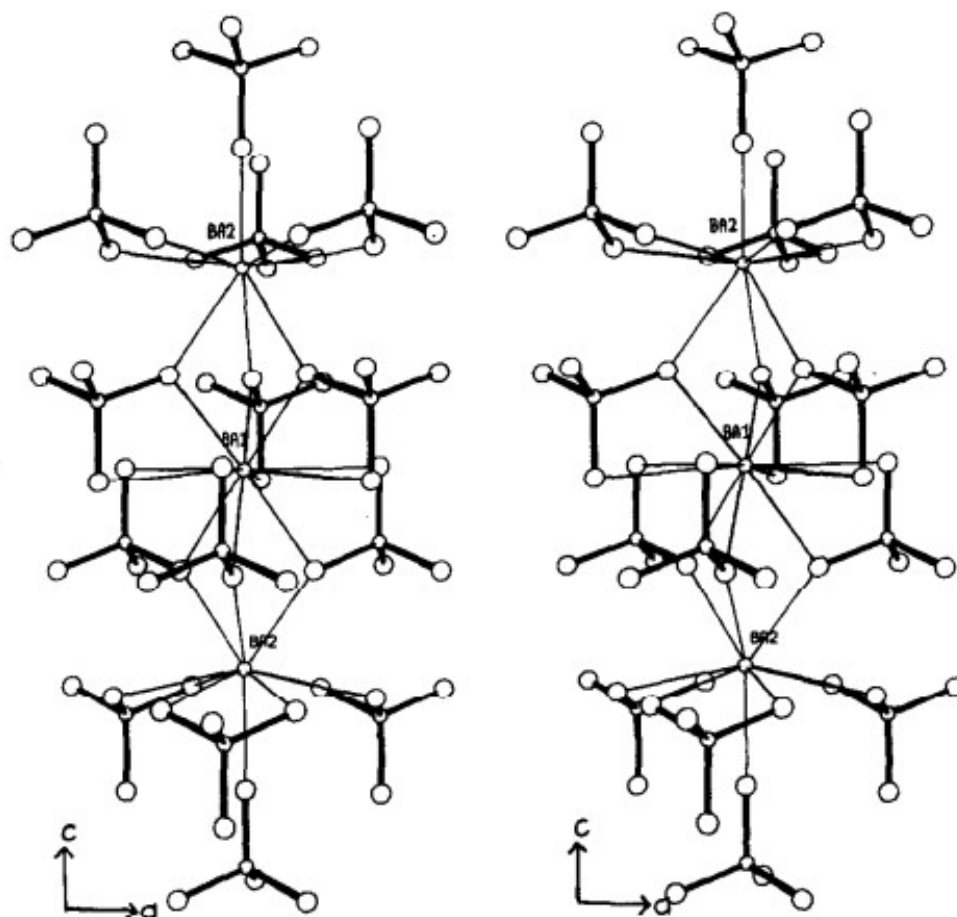


Рис. 3. Группы $\text{VO}_4\text{...Ba(2)...Ba(1)...Ba(2)...VO}_4$ в структуре $\text{Ba}_3(\text{VO}_4)_2$ [47].

Часть структуры $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ (рис.4), аналогичная фрагменту $\text{VO}_4\text{...Ba(1)...Ba(2)...Ba(1)...VO}_4$ в $\text{Ba}_3(\text{VO}_4)_2$, представлена последовательностью $\text{P(3)O}_4\text{...Ca(1)...Ca(3)...Ca(2)...P(2)O}_4$ и может рассматриваться как искажённый вариант столбца Ba/VO_4 . В структуре $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ наблюдается нарушение слоёв PO_4 -групп, при этом отсутствуют векторы P-O , ориентированные параллельно $[0001]$. Вероятной причиной этого являются меньшие координационные полиэдры Ca в $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ по сравнению с координационными полиэдрами Ba в $\text{Ba}_3(\text{VO}_4)_2$. Конечным результатом этого искажения структуры $\text{Ba}_3(\text{VO}_4)_2$ стала потеря большей части координации краевого типа и исключение одной группы PO_4 и $1(1/2)$ ионов Ca , что приводит к формированию структуры $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$.

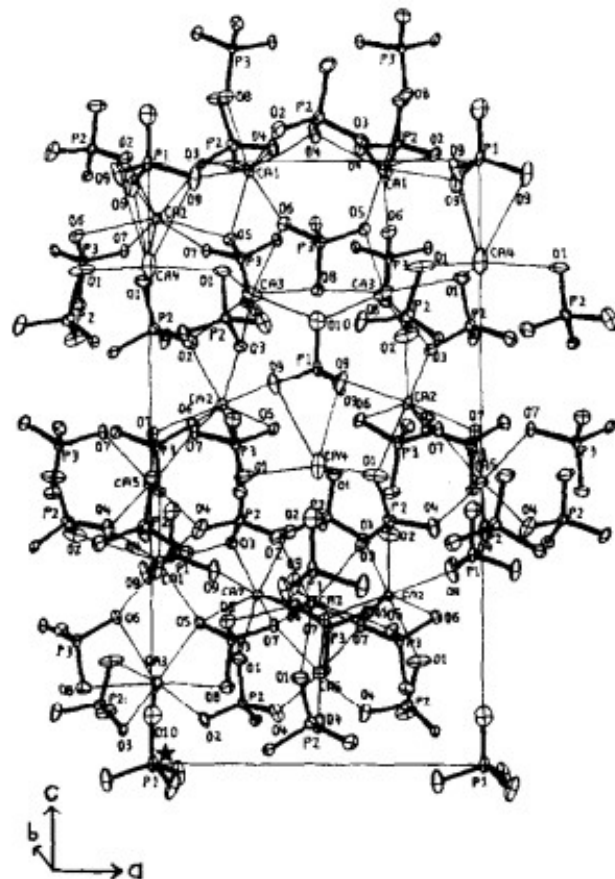
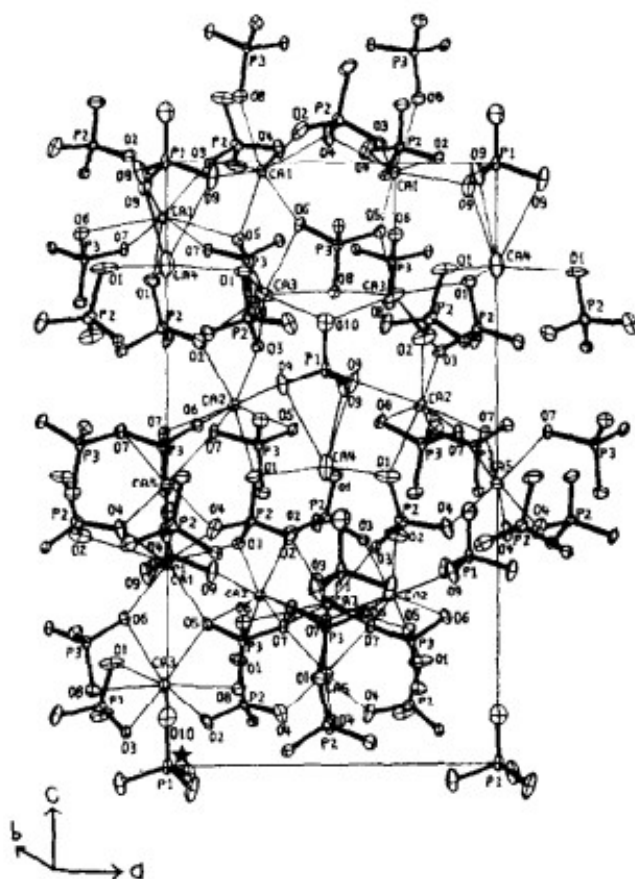


Рис. 4. Структура β - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$. Только половина ячейки показана вдоль и две трети перпендикулярно плоскости ac . Начало системы координат отмечено * [40].

3.2.2.1. Окружение Ca.

Ca(1).

Окружение атома Ca(1) в структуре β - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ показано на рис. 4 и 5 и описано в таблице 3. Катион Ca(1) координирован семью атомами кислорода: двумя — через связь (edge-sharing) с тетраэдрами PO_4 и тремя — через вершины. Для кальций-фосфатных соединений семикоординация Ca атомами кислорода является типичной и обычно включает одну связь с тетраэдром PO_4 . Небольшой ионный радиус кальция и его ограниченная способность координироваться более чем с восемью атомами кислорода существенно влияют на расположение и стабильность групп $\text{P}(1)\text{O}_4$ вдоль тройной оси.

Ca(2).

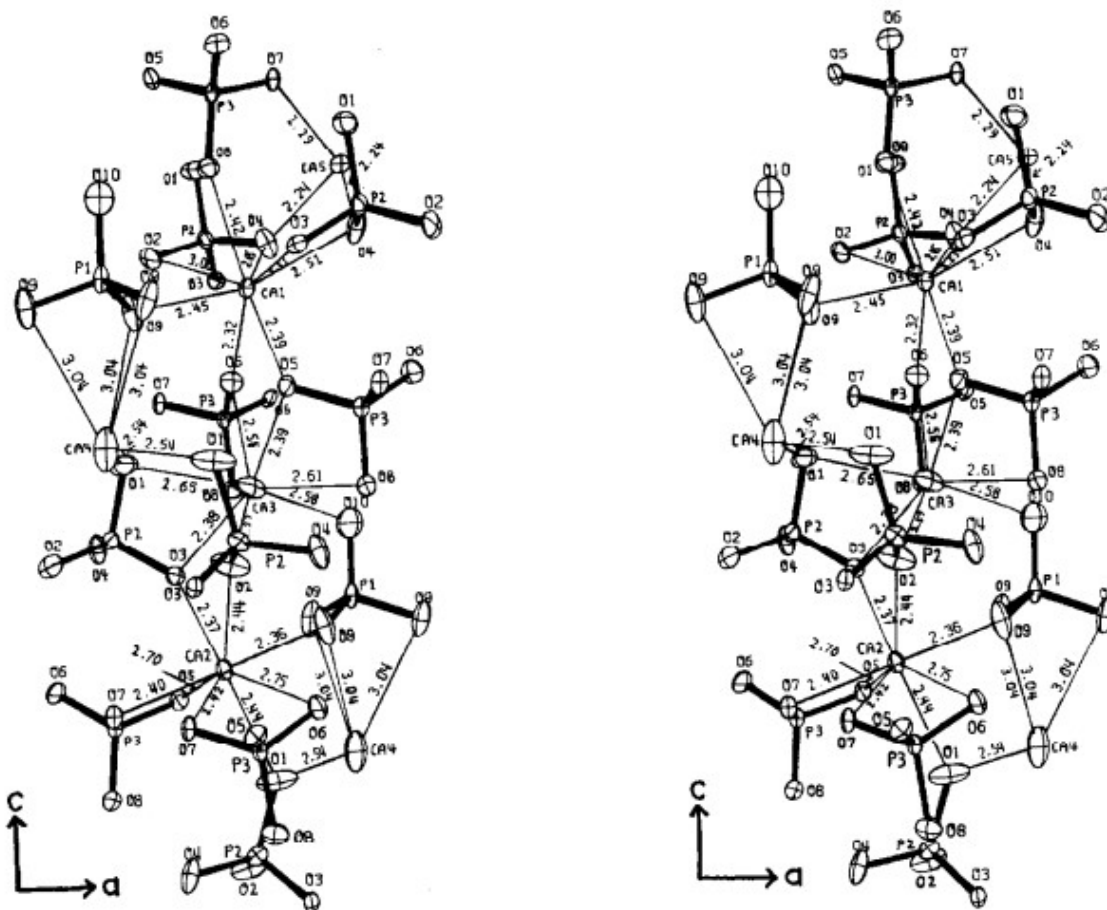


Рис. 5. Группы $P(2)O_4 \dots Ca(1) \dots Ca(3) \dots Ca(2) \dots P(3)O_4$ в структуре β - $Ca_3(PO_4)_2$ [40].

Ca(2).

Окружение Ca(2), приведено в табл. 3 и показано на рис. 5 и 6. Ca(1) и Ca(2) являются противоположными (но кристаллографически неэквивалентными) концами катионной последовательности в фрагменте $P(3)O_4 \dots Ca(1) \dots Ca(3) \dots Ca(2) \dots P(2)O_4$. На основе расстояний $Ca \dots O$, Ca(2) сильно координируется с шестью атомами кислорода и менее сильно с двумя другими, O(5) и O(6), с общими ребрами PO_4 [O(6), O (7)] и [O(5'), O(7'')]. Кажущиеся тепловые параметры Ca(2) менее изотропны, чем у Ca(1).

Ca(3).

Окружение Ca(3) представлено на рис. 7 и 8 и в табл. 3. Ca(3) координируется с восемью атомами кислорода, включая ребра PO_4 [O(5), O(8)], [O(1), O(3)] и [O(6), O(8)]. Максимальная среднеквадратичная амплитуда Ca(3) направлена к O(10), и предполагается, что Ca(3) находится в двух или более различных положениях в зависимости от положения группы $P(1)O_4$, которое, в свою очередь, зависит от занятости позиции Ca(4). Некоторые из координированных атомов кислорода имеют кажущиеся тепловые параметры,

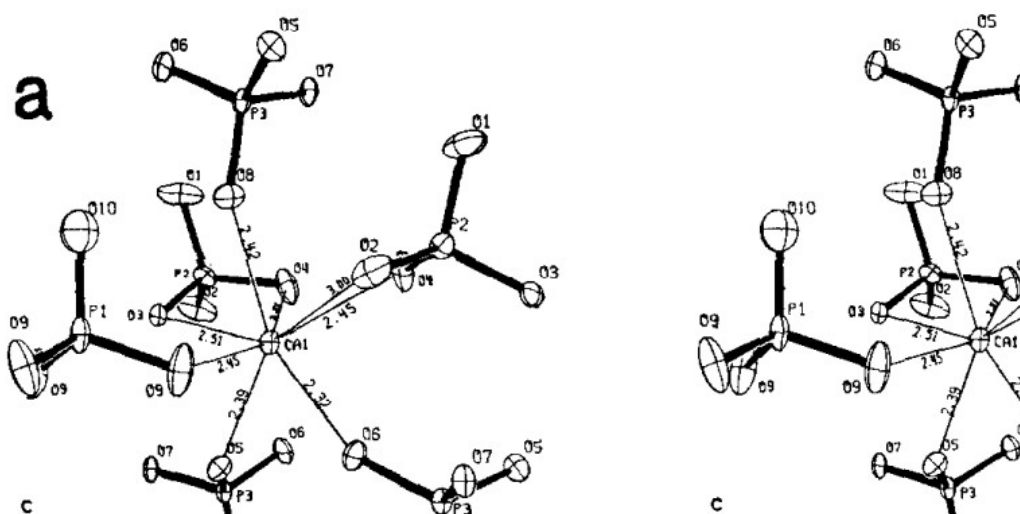
соответствующие большому смещению (O(10), 0.23 Å; O(1), 0.19 Å; O(9), 0.18 Å) параллельному к связям Ca(3)...(O). Это говорит о том, что эффект заселенности Ca(4) передается через несколько взаимодействий между соседями.

Ca(4).

Окружение Ca(4) показано на рис. 8 и приведено в табл. 3. Ca(4) имеет необычную координацию с гранями O(9), O(9'), O(9'') группы P(1)O₄. Связи Ca...O(9) длинные (3,041(1)Å) в соответствии с правилом Полинга [48] из-за отталкивания между Ca и P(1). Симметрия, кратность позиций и стехиометрические соображения требуют, чтобы в структуре имелось несколько вакансий, и уточнения заселенности показывают [40], что эти вакансии можно считать находящимися только в позиции Ca(4), которая, таким образом, оказывается занятой наполовину. Частичная занятость этого места согласуется с расстояниями Ca...O, все из которых превышают значения 2,4 Å. Кажущиеся тепловые параметры Ca(4) дают среднеквадратичную амплитуду 0,14 Å перпендикулярную к *c* и 0,28Å вдоль *c*. Значение 0,14 Å сравнимо со значениями для других структур, но среднеквадратичная амплитуда 0,28 Å предполагает, что Ca(4) слегка разупорядочен вдоль *c* и/или слабой связи.

Ca(5).

Окружение Ca(5) представлено на рис. 9 и в табл. 3. Координация Ca(5) по существу октаэдрическая, без общих PO₄ ребер, и все шесть расстояний Ca...O относительно короткие, попадающие в диапазон 2,238–2,287 Å. Атомы кислорода в окружающей среде имеют малые тепловые параметры. Тепловые параметры Ca(5) можно отнести к нормальному тепловому движению.



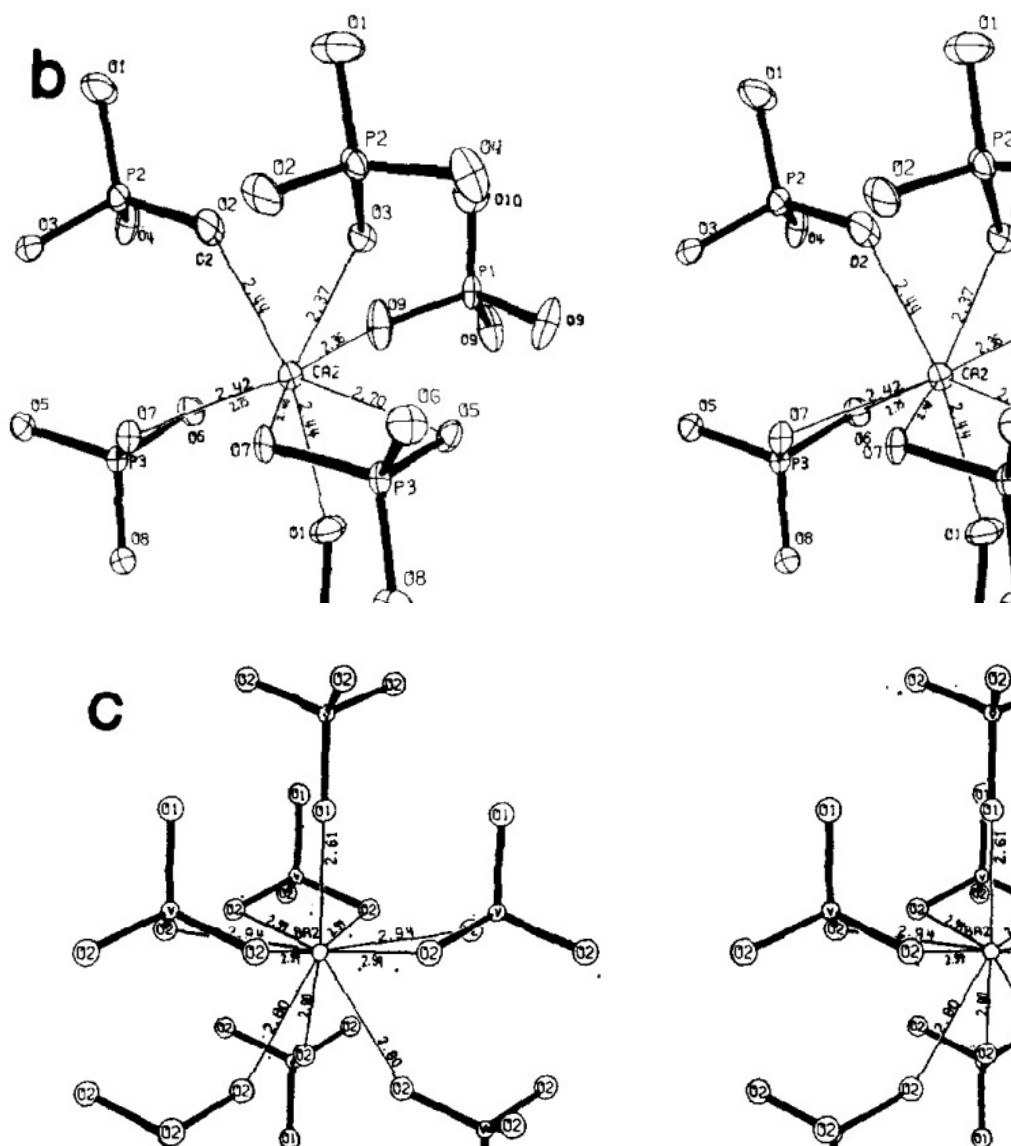
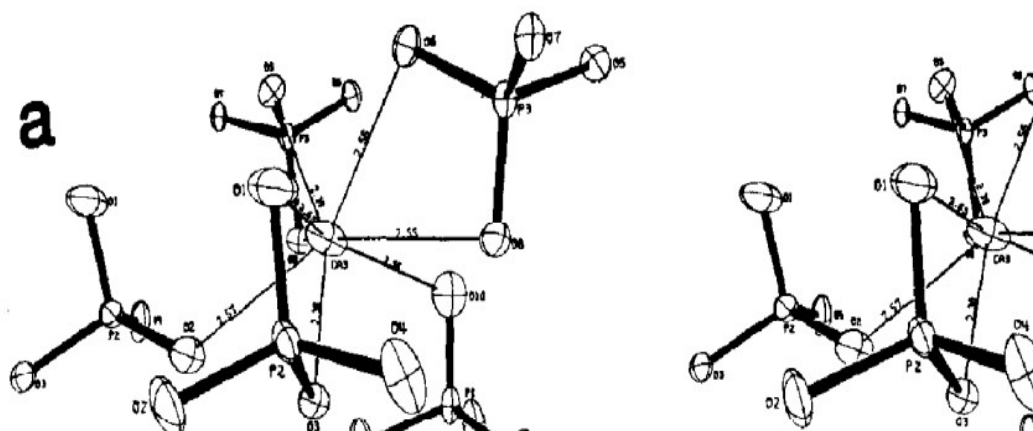


Рис. 6. Сравнение окружений (а) Ca(1) и (b) Ca(2) в β - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ и (c) Ba(2) в $\text{Ba}_3(\text{VO}_4)_2$ [40].



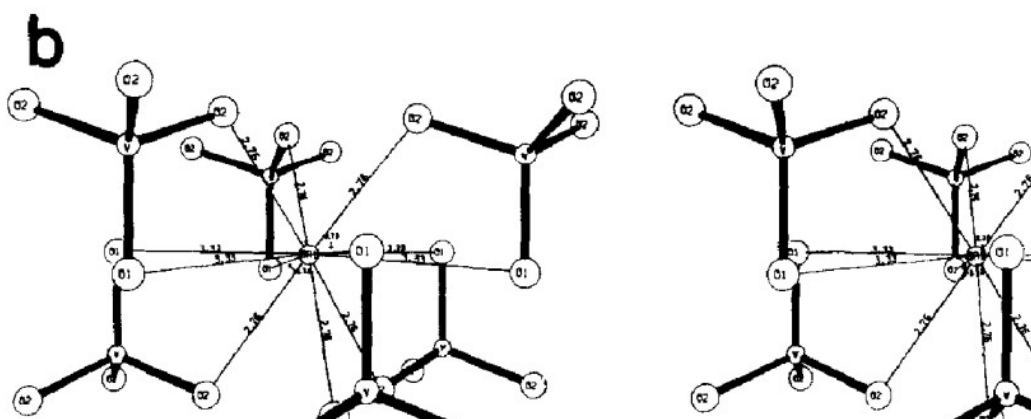


Рис. 7. Сравнение окружения (а) Ca(3) в β -Ca₃(PO₄)₂ и (b) Ba(1) в Ba₃(VO₄)₂[40].

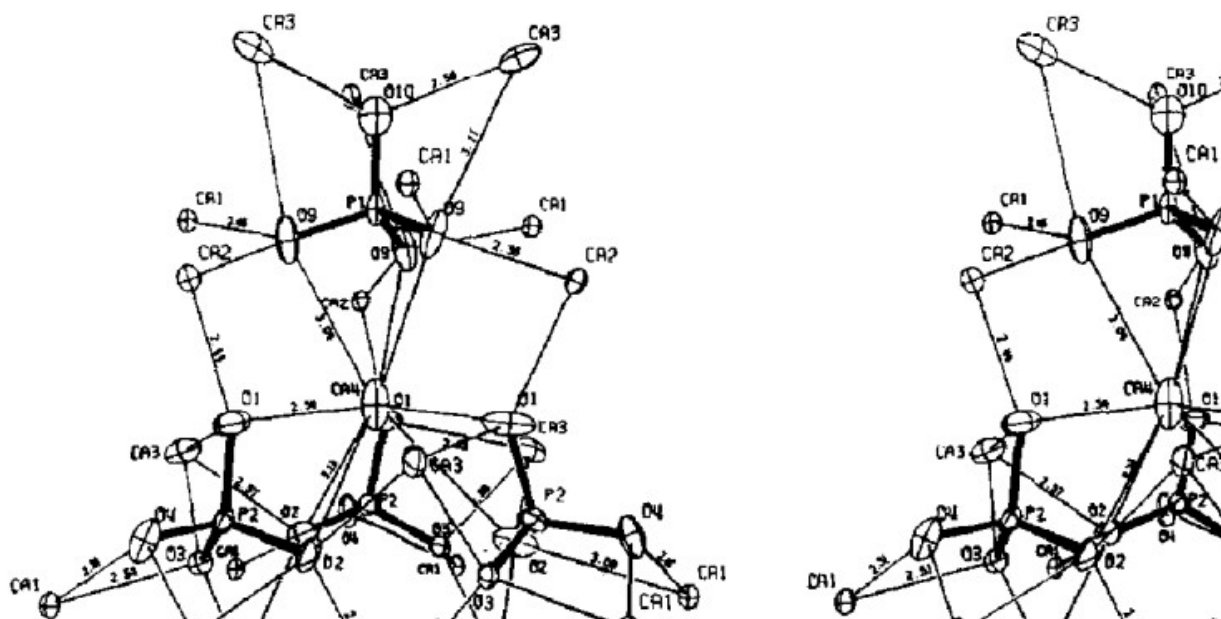


Рис.8. Окружение группы Ca(4) и группы P(1)O₄ в β -Ca₃(PO₄)₂. Кажущиеся тепловые движения, определяемые размерами эллипсов, показывают, что статистическая занятость только половины позиций Ca(4) накладывает позиционный беспорядок на группы P(2)O₄ и распространяет аналогичные нарушения через группы P(1)O₄ на ионы Ca(3) [40].

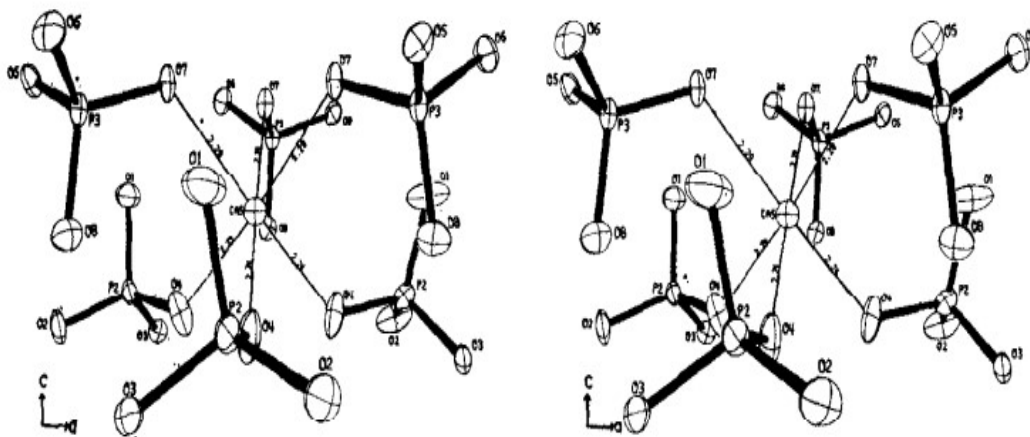


Рис. 9. Приблизительная октаэдрическая координация Ca(5). Среднее расстояние Ca(5)...O равно 2,263 Å [40].

3.2.2.2. Ионы PO_4^{3-} и их окружение.

Окружения ионов PO_4 приведены в табл. 3 и показаны на рис. 10 [40].

$\text{P}(1)\text{O}_4$.

Средняя длина связи P—O в группе $\text{P}(1)\text{O}_4$ (рис. 10) составляет 1,534 Å, а углы по существу все тетраэдрические. То, что расстояние $\text{P}(1) - \text{O}(10)$ (1,547 Å) оказывается короче, чем расстояние $\text{P}(1) - \text{O}(9)$, вероятно, является результатом неспособности простых выражений для того, чтобы посчитать тепловое движение этого иона. Это осложняется координацией иона $\text{Ca}(4)$ с O(9, 9', 9'') гранью $\text{P}(1)\text{O}_4$, так как $\text{Ca}(4)$ занят лишь частично. Анализ кажущихся тепловых тензоров $\text{P}(1)\text{O}_4$ с помощью модели TLS (T-translational tensor, L-librational tensor, S-additional tensor) [49] показал, что они несовместимы с PO_4 групповыми трансляциями и либрациями. Это свидетельствует о позиционном беспорядке $\text{P}(1)\text{O}_4$, который, скорее всего, коррелирует с занятостью $\text{Ca}(4)$.

$\text{P}(2)\text{O}_4$.

Окружение группы $\text{P}(2)\text{O}_4$ показано на рис. 10а. Каждый кислород в группе $\text{P}(2)\text{O}_4$ координирован к трем катионам. Потому что O(4) является только $\text{P}(2)\text{O}_4$ кислородом близко координированным к Ca и связь $\text{P}(2)-\text{O}(4)$ является самым длинным. Исходя из других расстояний катионов O..., можно ожидать, что $\text{P}(2)-\text{O}(3)$ будет следующим по длине, но это не так. Однако O(2) имеет самую слабую связь с катионами и образует самую короткую связь $\text{P}(2)-\text{O}$. Три ребра [O(1), O(3)], [O(3), O(4)] и [O(2), O(4)] координированы с ионами Ca; все связанные углы O-P(2)-O меньше тетраэдрического угла. Наибольший угол,

O(2)-P(2)-O(3), по-видимому, является результатом координации совместного использования ребер в том смысле, что O(2) и O(3) смещаются в сторону Ca(1) и Ca(1').

Таблица 3. Межатомные расстояния и углы в β -Ca₃(PO₄)₂[40].

Ca(1), O(6)	2.316(4) Å	O(4)	108.5(3)
O(5)	2.393(4)	O(3), P(2), O(4)	104.9(2)
O(8)	2.421(4)	P(3), O(5)	1.548(4) Å
O(4)	2.449(5)	O(6)	1.532(4)
O(9)	2.456(5)	O(7)	1.542(4)
O(4')	2.503(4)	O(8)	1.518(4)
O(3)	2.507(4)	O(5), O(6)	2.584(6)
O(2)	2.997(5)	O(7)	2.496(5)
Ca(2), O(3)	2.369(4)	O(8)	2.477(5)
O(9)	2.371(5)	O(6), O(7)	2.467(6)
O(7)	2.398(4)	O(8)	2.481(5)
O(7')	2.419(4)	O(7), O(8)	2.533(5)
O(2)	2.437(4)	O(5), P(3), O(6)	114.0(2)°
O(1)	2.444(5)	O(7)	107.7(2)
O(5)	2.704(4)	O(8)	107.8(2)
O(6)	2.752(4)	O(6), P(3), O(7)	106.8(2)
Ca(3), O(5)	2.384(4)	O(8)	108.9(2)
O(3)	2.388(4)	O(7), P(3), O(8)	111.7(2)
O(8)	2.554(4)	PO ₄	
O(6)	2.558(4)	P(1)O ₄ :	
O(2)	2.568(5)	O(9), Ca(2)	2.358(9) Å
O(10)	2.580(4)	Ca(1)	2.454(8)
O(8')	2.611(4)	Ca(4)	3.041(12)
O(1)	2.650(5)	Ca(3)	3.111(9)
O(9)	3.115(8)	O(10), Ca(3, 3', 3'')	2.581(6)
Ca(4), O(1, 1', 1'')	2.538(5)	P(2)O ₄ :	
O(9, 9', 9'')	3.041(11)	O(1), Ca(2)	2.444(5)
O(2, 2', 2'')	3.228(9)	Ca(4)	2.538(5)
Ca(5), O(4, 4', 4'')	2.238(4)	Ca(3)	2.650(5)
O(7, 7', 7'')	2.287(4)	O(2), Ca(2)	2.437(4)
PO ₄		Ca(3)	2.568(4)
P(1), O(9, 9', 9'')	1.536(5) Å	Ca(1)	2.997(5)
O(10)	1.498(12)	Ca(4)	3.228(9)
O(9), O(9')	2.512(7)	O(3), Ca(2)	2.369(4)
O(9), O(10)	2.473(12)	Ca(3)	2.388(4)
O(9), P(1), O(9')	109.8(4)°	Ca(1)	2.507(4)
O(9), P(1), O(10)	109.2(4)	O(4), Ca(5)	2.238(4)
P(2), O(1)	1.539(4) Å	Ca(1)	2.449(5)
O(2)	1.532(4)	Ca(1')	2.503(4)
O(3)	1.530(4)	P(3)O ₄ :	
O(4)	1.537(4)	O(5), Ca(3)	2.384(4)
O(1), O(2)	2.518(5)	Ca(1)	2.393(4)
O(3)	2.442(5)	Ca(2)	2.704(4)
O(4)	2.550(7)	O(6), Ca(1)	2.316(4)
O(2), O(3)	2.594(5)	Ca(3)	2.558(4)
O(4)	2.490(6)	Ca(2)	2.752(5)
O(3), O(4)	2.431(5)	O(7), Ca(5)	2.287(4)
O(1), P(2), O(2)	110.2(2)°	Ca(2)	2.398(4)
O(3)	105.5(2)	Ca(2')	2.419(4)
O(4)	112.0(3)	O(8), Ca(1)	2.421(4)
O(2), P(2), O(3)	115.9(2)	Ca(3)	2.554(4)
		Ca(3')	2.611(4)

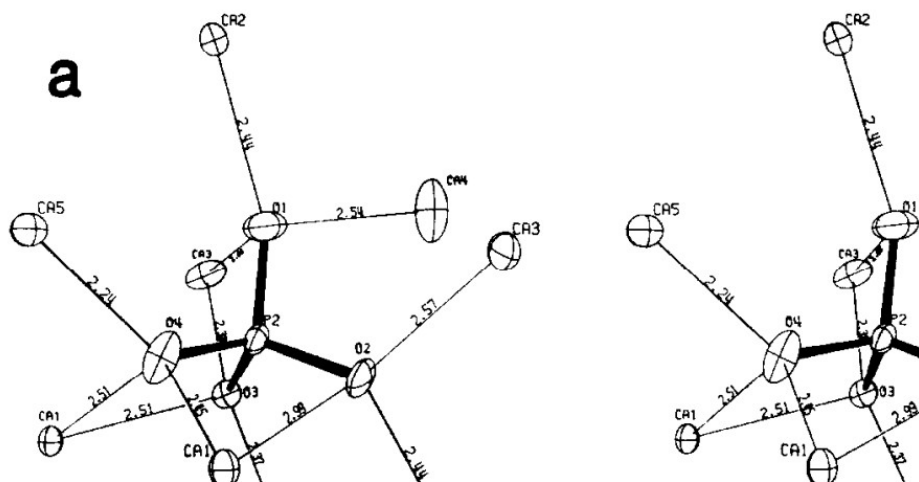
P(3)O₄.

Четыре кислородные позиции [O(5), O(7)], [O(5), O(8)], [O(6), O(7)] и [(6), O(8)] в группе P(3)O₄ координируются с катионами (рис. 10б) и имеют ассоциированные углы O-P(3)-O меньше тетраэдрического угла, и, наоборот, оставшиеся два угла O-P(3)-O больше

чем четырехгранный угол. Для облегчения сравнения групп PO_4 в $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ и группы VO_4 в $\text{Ba}_3(\text{VO}_4)_2$, окружения группы VO_4 , приведены на рис. 10.

Таким образом, на рисунках 6, 7, 10 показано соответствие структур $\text{Ba}_3(\text{VO}_4)_2$ и $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$. Ва(1) координирован 12 атомами кислорода, которые составляют шесть ребер VO_4 , ион Са(3) в $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ координируется с 8 атомами кислорода, включая три группы PO_4 , Ва(2) координируется с 10 атомами кислорода, включая три ребра VO_4 , оба Са(1) и Са(2) связаны с восемью атомами кислорода, включая две группы PO_4 . На рисунках видны искажения координационных полиэдров Са по сравнению с Ва.

Атомы кислорода ионов $\text{P}(2)\text{O}_4$ и $\text{P}(3)\text{O}_4$ $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ (рис. 10) являются координированными к трем катионам вместо четырьмя (не считая V), к которым кислороды группы VO_4 в $\text{Ba}_3(\text{VO}_4)_2$ координированы (рис. 10с). Наклоны иона $\text{P}(2)\text{O}_4$ вблизи оси третьего порядка таковы, что нет места для другой группы PO_4 , и вместо нее создается новая катионная позиция Са(4) (рис. 8) в $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$. Затем этот катион присоединяется к грани группы $\text{P}(1)$. Для уравнивания заряда также необходимо исключить три катиона; результирующие промежутки вдоль оси третьего порядка, где два иона Са были опущены (рис. 4). Третий катион исключен из половины позиций Са(4), оставив один ион Са(4) на каждые две позиции Са(4). Ион Са(5) (рис. 9) находится в другом катионном положении, не встречающемся в структуре $\text{Ba}_3(\text{VO}_4)_2$. Оставшийся ион на оси третьего порядка, $\text{P}(1)\text{O}_4$ находится в центре слоев PO_4 , а не на поверхности, как $\text{P}(2)\text{O}_4$ и $\text{P}(3)\text{O}_4$. Таким образом, структуры $\text{Ba}_3(\text{VO}_4)_2$ и $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ значительно различаются по оси третьего порядка.



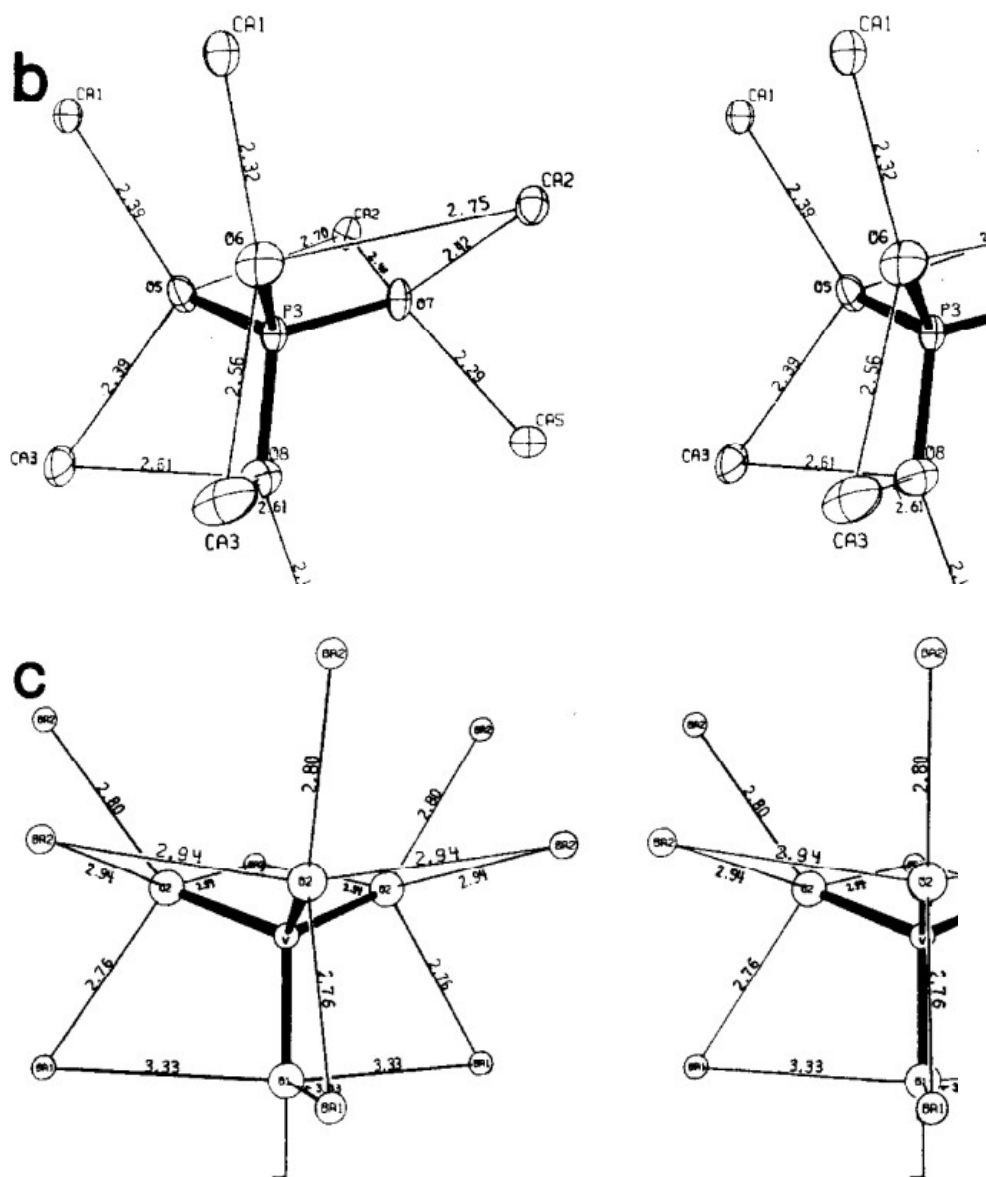


Рис. 10. Сравнение окружения (а) $P(2)O_4$, (б) $P(3)O_4$ в β - $Ca_3(PO_4)_2$ и (с) VO_4 в $Ba_3(PO_4)_2$ [40].

3.2.3. Структура α - $Ca_3(PO_4)_2$.

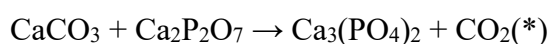
Высокотемпературная фаза α -трикальцийфосфат (α -ТКФ) — это одно из важных кальций-фосфатных соединений, применяемых в различных областях, включая медицину и строительство. Он является биосовместимым материалом и по причине своей метастабильности при низких температурах обладает большей резорбируемостью по сравнению с β -ТКФ.

Можно сказать, что окружение ионов Ca в α -ТКФ похоже на рассмотренное выше для позиций Ca1, Ca2, Ca3 и Ca5 в β форме, при том, что в моноклинной α модификации наблюдается 18 различных позиций Ca и 12 позиций фосфат-ионов. По этой причине

подробное рассмотрение геометрии различных атомных позиций структуры α -ТКФ здесь не приводится, это рассмотрение можно найти в работе [41]. Важно заметить, что в сравнении со структурой глазерита α -ТКФ катиондефицитен, что выражается в наличии у него структурных катионных вакансий, учет которых важен при рассмотрении гетеровалентных замещений.

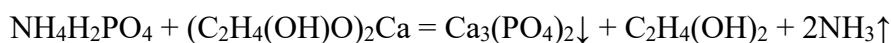
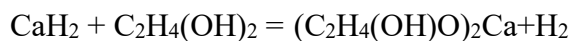
3.2.4. Синтез $\alpha, -\beta$ -Ca₃(PO₄)₂.

β -Ca₃(PO₄)₂ получают методом твердофазного синтеза из карбоната кальция (CaCO₃) и пирофосфата (Ca₂P₂O₇), тщательно смешивая стехиометрические количества порошков в ступке, при температуре печи до 1100 °С в течение 6 часов [50]:

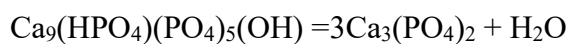


α -ТКФ также получают по реакции (*), но при температурах выше 1230 °С последующей закалкой [50-52].

В работе [53] β -Ca₃(PO₄)₂ был получен методом осаждения из NH₄H₂PO₄ (0,05 М) и (C₂H₄(ОН)О)₂Ca (0,2 М), в среде безводного этиленгликоля, при этом этиленгликолят кальция был синтезирован из CaH₂ и C₂H₄(ОН)₂:



В работах [54-56] β -Ca₃(PO₄)₂ синтезировали в водно-метанольных и водно-этиленгликольных растворах и мокрехимическим методом [53] по реакции термического разложения нестехиометрического апатита, являющего промежуточным метастабильным продуктом осаждения фосфата кальция в средне щелочной среде (соотношение Ca/Рв осадке при этом зависит от pH среды, концентрации растворов и времени выдержки осадка под маточным раствором):



3.3. Системы: Ca₃(PO₄)₂-CaNaPO₄, Ca₃(PO₄)₂-CaKPO₄, Ca₃(PO₄)₂-Ca₂SiO₄, Ca₃(PO₄)₂-CaSO₄.

3.3.1. Ca₃(PO₄)₂-CaNaPO₄.

Фазовая диаграмма β -Ca₃(PO₄)₂-CaNaPO₄ [57] приведена на рис. 11. При нагревании ТКФ при температуре 1180 °С наблюдается переход из β на α -ТКФ, а затем при дальнейшем повышении температуры с α на α' -ТКФ. На ренатит (CaNaPO₄) переходит из β в α -CaNaPO₄

при 690 °С. В диапазоне составов, содержащем CaNaPO_4 примерно от 10 до 98% по весу, стабильная фаза $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + \beta\text{-CaNaPO}_4$ (при комнатной температуре), превращается в $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + \alpha\text{-CaNaPO}_4$ при 650⁰С. Фаза $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + \alpha\text{-CaNaPO}_4$ при 980°С превращается в $\text{Ca}_5\text{Na}_2(\text{PO}_4)_4$ при содержании ренанита 50,5% по весу и в $\text{Ca}_5\text{Na}_2(\text{PO}_4)_4 + \beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, когда содержание ренанита будет меньше чем 50,5%. При повышении температуры $\text{Ca}_5\text{Na}_2(\text{PO}_4)_4 + \beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ переходит в твердый раствор $\text{Ca}_5\text{Na}_2(\text{PO}_4)_4$, затем при еще более высокой температуре переходит в $\alpha\text{-CaNaPO}_4$. Путем закалки твердых растворов содержащих от 35 до 50,5% ренанита при 1400°С получается однофазный твердый раствор $\text{Ca}_5\text{Na}_2(\text{PO}_4)_4$ уже при комнатной температуре.

Таким образом, фазовая диаграмма для системы $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2\text{-CaNaPO}_4$ ([57], уточнена в работе [58]) имеет более широкую область твердых растворов на основе ТКФ – до 30 мол.% NaCaPO_4 при 980 °С, 23 мол.% при 650 °С и 11 мол.% при 500 °С. Замещение Са на Na несколько (около 20 град для 21 мол.% NaCaPO_4) снижает температуру фазового перехода $\alpha\text{-}\beta$ ТКФ, при этом содержание Na выше в α форме. Также авторы отмечают низкую скорость перехода из α в β форму для незамещенного ТКФ.

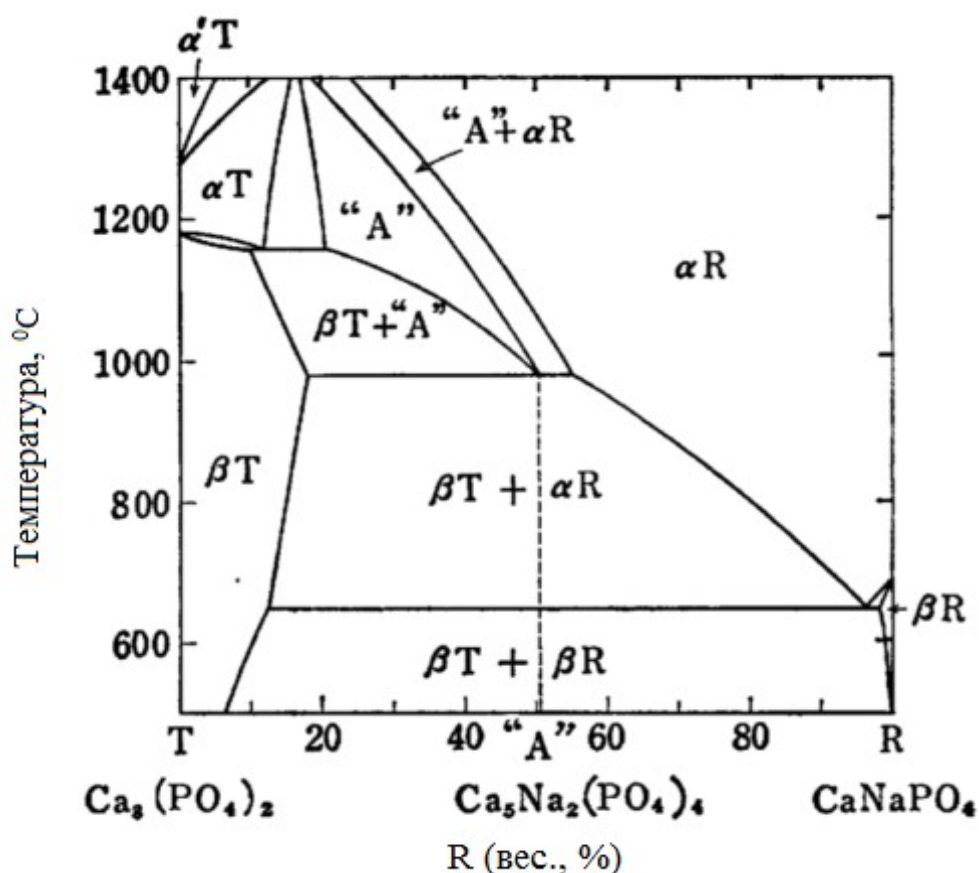


Рис. 11. Фазовая диаграмма системы $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2\text{-CaNaPO}_4$ ($A=\text{CaNaPO}_4$) [57].

3.3.2. $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ - CaKPO_4 .

На рис. 12 представлены данные ДТА для состава $\text{Ca}_{2,7}\text{K}_{0,6}(\text{PO}_4)_2$, на приведенных на рисунке кривых ДТА в режиме нагрева наблюдаются 3 эндозффекта при 664 ± 5 , 1130 ± 5 и 1233 ± 5 °С. Исходя из этого, авторами работы [58] предполагалось, что как в случае $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ - CaNaPO_4 фаза типа «А» (см. рис.11) может существовать либо нет, так как при $T > 1130 \pm 5^\circ\text{C}$ α -ТКФ и α - CaKPO_4 находятся в равновесии. Дальнейшие исследование методом РФА (рис. 13) выявили, что фаза типа «А» может существовать, но промежуточный состав и ее строение отличается.

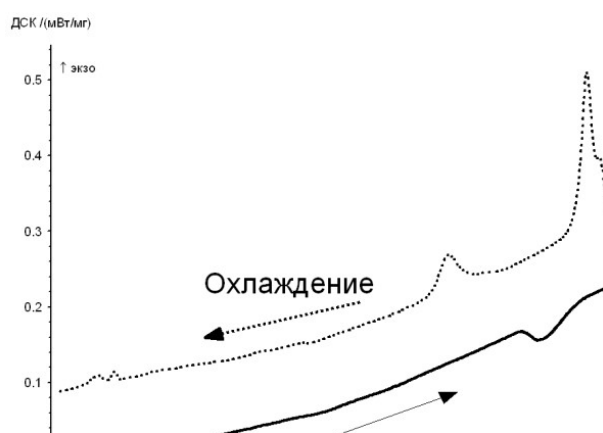


Рис. 12. Данные ДТА для определения фазовых превращений, на примере $\text{Ca}_{2,7}\text{K}_{0,6}(\text{PO}_4)_2$ (сегменты нагрева и охлаждения) [58].

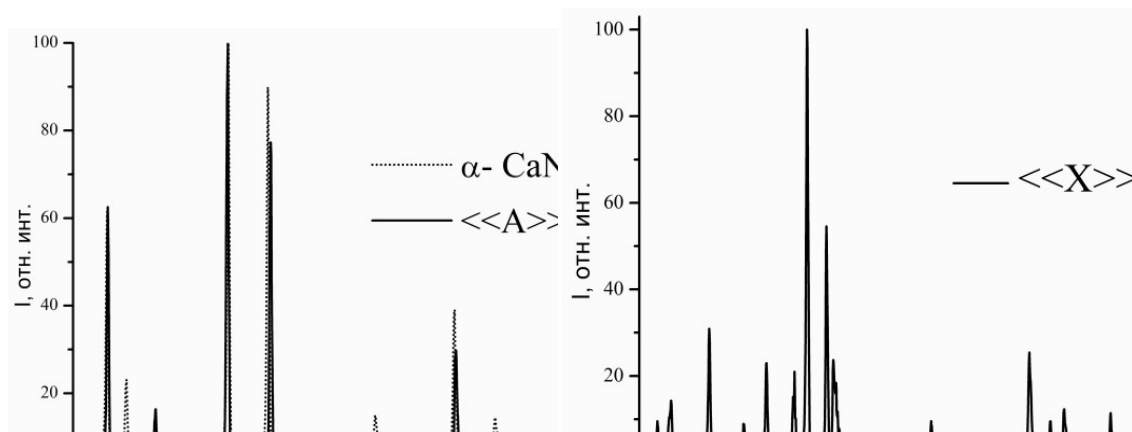


Рис. 13. Фаза А при сравнении α - CaNaPO_4 и фазой X [58].

3.3.3. Фазовая диаграмма $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ – KCaPO_4 .

Область твердых растворов на основе ТКФ в системе $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ – KCaPO_4 [58] демонстрирует меньшую зависимость от температуры по сравнению с Na-содержащей

системой: от 21 мол.% при 1130 °С до 16 мол.% при 600 °С. В отличие от ранее рассмотренного случая, замещение Са на К повышает температуру фазового перехода α - β ТКФ – на около 50 град. с более высоким содержанием К в β форме (рис. 14).

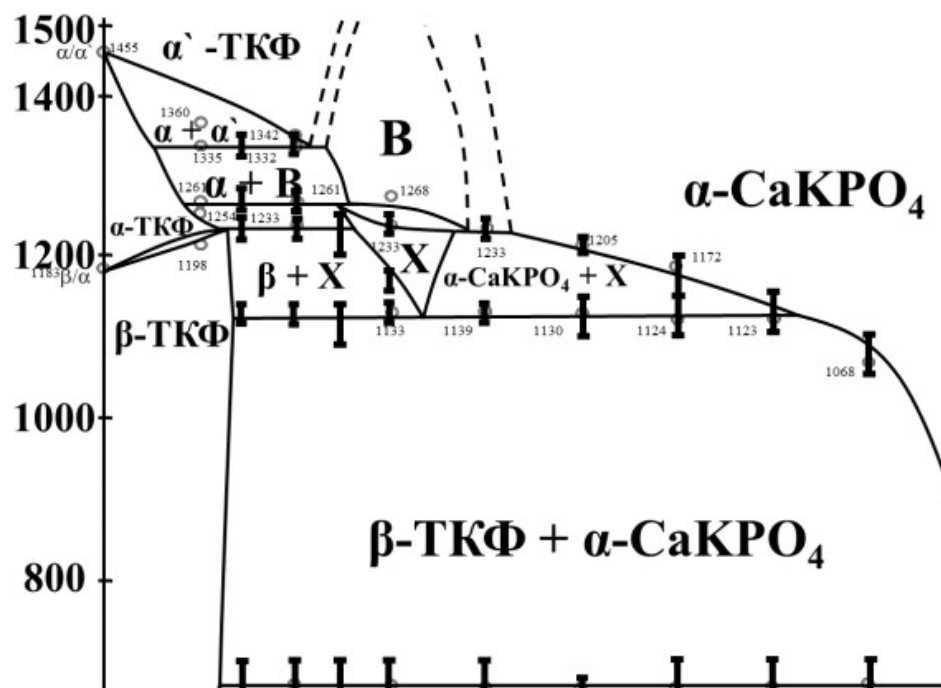


Рис. 14. Фазовая диаграмма системы $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ - CaKPO_4 с нанесенными данными ДТА (круги) и Т-РФА (отрезки, обозначающие температурный диапазон, в котором наблюдалось фазовое превращение, концы отрезков – температуры проведения Т-РФА [58].

Для случая анионных замещений в $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ в литературе представлена фазовая диаграмма системы $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ - Ca_2SiO_4 [59], на которой присутствует область твердых растворов на основе ТКФ с максимальным содержанием Ca_2SiO_4 9 мол.% при 1200 °С и 6 мол.% при комнатной температуре. При этом замещение фосфат-иона на силикат в значительной степени стабилизирует α форму ТКФ (вплоть до комнатной температуры), содержание Ca_2SiO_4 в β форме составляет около 1 мол.%, несколько повышаясь с понижением температуры (рис. 15).

Оценка данных рентгенофазового анализа, представленных на фазовой диаграмме, дают линии ликвидуса-солидуса и температуру плавления $3\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ при 1800 °С [60]. Температуры переходов ортосиликата кальция и ортофосфата кальция согласуются с результатами [59] и в системе $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ - Ca_2SiO_4 полиморфные переходы $3\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ протекают медленнее, чем $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$.

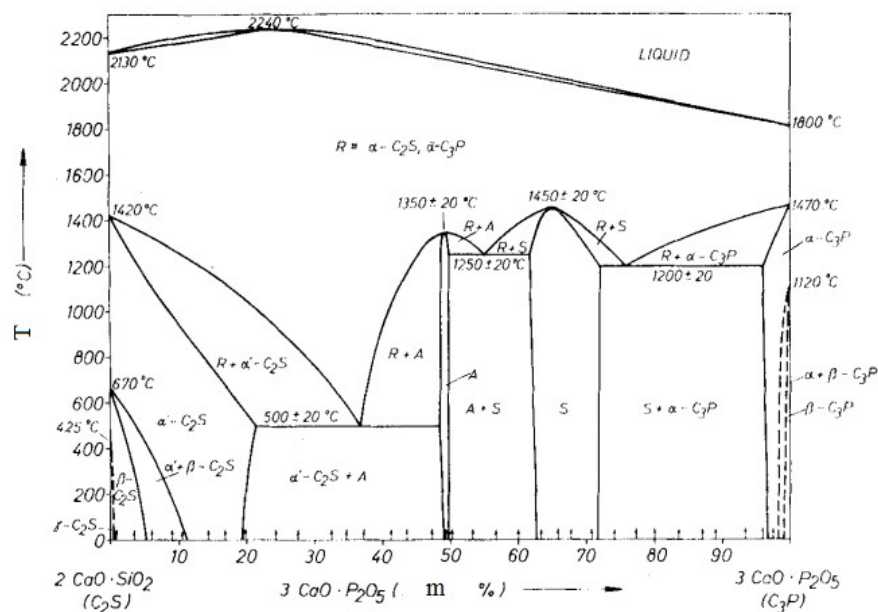


Рис. 15. Система $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 - 3\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ [59].

3.3.4. $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 - \text{CaSO}_4$.

Из общих соображений (близкие форма и размеры фосфат и сульфат ионов) можно ожидать существования некоторой области твердых растворов и в системе $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 - \text{CaSO}_4$, но информация о соответствующих этой системе фазовых диаграммах в литературе отсутствует. Меньший по абсолютной величине заряд сульфат иона по сравнению с фосфатом позволяет ожидать энергетическую невыгодность такого замещения, которое, однако, может стабилизироваться энтропийным фактором. В то же время при получении сульфатзамещенного ТКФ необходимо учитывать с возможным термолиз сульфата с образованием газообразных SO_2 и O_2 . Высказанные соображения подтверждаются результатами работы [62].

Рассмотренные в данном разделе фазовые диаграммы для систем с участием $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ дают информацию только о равновесных состояниях систем (кинетические особенности тех или иных процессов вносят, скорее, искажения в представляемые диаграммы), тогда как с практической точки зрения, при синтезе той или иной представленной на диаграммах фаз с определенным составом твердого раствора необходимо учитывать и кинетические особенности их формирования.

3.4. Энергия кристаллической решетки фосфатов и потенциалы, описывающие межатомное взаимодействие.

Потенциал Борна-Мейера обеспечивает математическую основу для описания взаимодействия между атомами или молекулами в ионной кристаллической структуре. Понимание принципов и приложений потенциала Борна-Мейера имеет решающее значение для изучения ионных кристаллических структур, динамики решетки и свойств материалов.

Потенциал назван в честь Макса Борна и Ганса Мейера, который основывается на принципах классической электростатики. Данный потенциал учитывает такие факторы, как заряды, радиусы и коэффициенты экранирования, чтобы точно описать силы между атомами или молекулами в кристаллической решетке. Потенциальная энергия зависит от зарядов ионов, расстояния между ионами и постоянной Маделунга [63, 64], которая представляет дальнodelствующиe электростатические взаимодействия в кристалле. Короткодействующие силы отталкивания электронных оболочек часто описываются экспоненциальной функцией (собственно, потенциал Борна-Мейера):

$$V(r) = C \cdot \exp(-r/\rho),$$

где $V(r)$ — потенциальная энергия отталкивания электронных оболочек между двумя ионами на расстоянии r , параметр C определяется из условия механического равновесия (равенства сил притяжения и отталкивания), параметр ρ для большого количества ионных кристаллов близок к 0,345 Å. При добавлении к этому потенциалу универсальных сил Ван-дер-Ваальсового притяжения ($-B/r^6$) получается часто используемый потенциал Борна-Майера-Букингема.

Для расчета полной энергии, связанной с взаимодействием между ионами в кристалле, потенциал Борна-Мейера суммируется по всей кристаллической решетке, что и дает характеризующую структурный тип константу Маделунга в формуле для энергии кристаллической решетки, которая для бинарного ионного кристалла и одним типом позиций для каждого иона выглядит как:

$$E = -\frac{N_A \cdot A \cdot Z_1 Z_2 e^2}{r_0} \cdot \left(1 - \frac{\rho}{r_0}\right)$$

где N_A — число Авогадро, Z_1 и Z_2 — заряды ионов, e — заряд электрона, r_0 — механически равновесное расстояние между ближайшими ионами.

Энергия решетки является важным параметром, определяющим стабильность и физические свойства материалов.

Потенциал Борна-Мейера находит широкое применение в материаловедении и физике твердого тела. Некоторые из его известных приложений включают в себя:

Определение кристаллической структуры: Потенциал Борна-Мейера помогает определить кристаллическую структуру, предоставляя информацию о расположении, координатах и расстояниях между атомами или ионами, соответствующим минимуму энергии кристаллической решетки.

Динамика решетки: рассматривая межатомные силы, описываемые потенциалом Борна-Мейера, можно изучить колебания и фононные спектры кристаллов. Эти данные важны для понимания тепловых свойств, таких как теплоемкость и теплопроводность.

Свойства материалов: Энергия ионной решетки кристалла, описываемая потенциалом Борна-Мейера, играет решающую роль в прогнозировании и объяснении различных свойств материалов, включая механические свойства (такие как эластичность и твердость), электропроводность и оптические свойства (такие как показатель преломления и диэлектрическая проницаемость). Потенциальная энергия, описываемая потенциалом Борна-Мейера, также играет важную роль в изучении фазовых переходов в материалах, например, в таких как твердофазные переходы или реакции, которые проходят в твердом состоянии.

Таким образом, потенциал Борна-Мейера — является инструментом для понимания взаимодействия между атомами или молекулами в кристаллической структуре. Его происхождение из классической электростатики и последующая интеграция дают ценную информацию об энергии, связанной с атомными или молекулярными взаимодействиями. Применение потенциала в материаловедении и физике твердого тела обширно, начиная от определения кристаллической структуры и заканчивая прогнозированием свойств материалов.

3.4.1. Описание ковалентного вклада в межатомное взаимодействие.

Потенциал Морзе.

Рассмотренный выше потенциал межатомного взаимодействия описывает электростатическое взаимодействие между ионами с учетом сил отталкивания электронных оболочек при малых межатомных расстояниях. При этом межатомная связь в реальных ионных кристаллах представляет собой комбинацию чисто ионного взаимодействия с ковалентным. Потенциал Морзе представляет собой удобную модель межатомного взаимодействия для потенциальной энергии ковалентной связи между двумя атомами. Это лучшее приближение для колебательной структуры молекулы, чем квантовый

гармонический осциллятор, потому что оно явно включает эффекты разрыва связи, такие как существование несвязанных состояний. Он также объясняет ангармоничность реальных связей и ненулевую вероятность перехода для полос обертонов и комбинаций. Потенциал Морзе также можно использовать для моделирования других взаимодействий, таких как взаимодействие между атомом и поверхностью. Развитием и уточнением потенциала Морзе является потенциал MLR (Morse/Long-range), одна из наиболее популярных функций потенциальной энергии, используемых для подгонки данных колебательной спектроскопии [65, 66].

Для лучшего понимания природа влияния катионного замещения на переход между структурными модификациями ТКФ представляет интерес рассмотрение возможности полуэмпирического расчета энергий соответствующих дефектов замещения. В современных полуэмпирических расчетах кристаллических структур атомы обычно наделяются эффективными зарядами, отличными от формальных значений. Величины этих зарядов зависят от степени ионности - ковалентности химических связей и могут изменяться от нуля (для ковалентных соединений) до значений формальных валентностей (в случае ионных кристаллов). Кроме кулоновского взаимодействия всех эффективных зарядов между собой, в короткодействующих потенциалах межатомного взаимодействия учитывается отталкивание электронных оболочек атомов и дисперсионные взаимодействия между атомами. Наибольшее распространение для описания межатомного взаимодействия ковалентно связанных атомов получили парные потенциалы (потенциалы Морзе) вида:

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

где три варьируемых параметра потенциала D_M (eV), α (\AA^{-1}) и r_0 (\AA) имеют физический смысл энергии диссоциации связи между атомами, параметра «мягкости» химической связи и оптимальной длины межатомного контакта, соответственно.

В работе [65] для решения расчетных задач, (в частности, для возможности рассчитывать гетеровалентные изоморфные замещения) был использован так называемый «согласованный» набор потенциалов. Это значит, что форма потенциала для изоморфно замещающих друг друга атомов должна быть аналогичная, а параметры общих потенциалов взаимодействия (Р-О и О-О) для всех изучаемых фосфатов должны быть одинаковы. Кроме того, атомы одной валентности должны иметь одинаковый эффективный заряд, а при гетеровалентных замещениях баланс атомных зарядов также должен строго соблюдаться. В работе [67] разработанный в [65] потенциал после некоторой модификации были применен для анализа катионных замещений (на Na и Mg) в ТКФ.

Критический обзор существующих моделей для моделирования различных фосфатов был проведен недавно в работе [65].

Среди согласованных наборов потенциалов, известных в литературе, большое распространение получил набор, разработанный в работе [68]. В этом наборе используется фиксированная степень ионности f всех химических связей (все формальные заряды атомов умножаются на 0,6). В качестве парных потенциалов используется потенциал Морзе. Наличие потенциалов О-О, Р-О позволяет, в принципе, использовать этот набор как возможной прототип для решения расчетных задач настоящей работы.

Проведенный анализ многочисленной прямой и косвенной информации позволяет утверждать, что заряд фосфора в кислородных соединениях не может быть выше, чем $+1.5e$. Степень ионности f связи А-В в кристалле можно также быстро оценить по эмпирическим формулам Полинга, Урусова или Филлипса. Поэтому в разработанной в [65] для монацитов TRPO_4 модели величины зарядов были понижены до следующих величин: $q(\text{TR}) = 1.6 e_0$, $q(\text{P}) = 1.2 e_0$. В этом случае из условия электронейтральности элементарной ячейки $q(\text{O}) = -\frac{1}{4}(q(\text{P}) + q(\text{TR})) = -0.7 e_0$. Параметры D_M , α и r_0 всех потенциалов Морзе (TR-O, О-О и Р-О) оптимизировались с привлечением 22 экспериментальных структурных значений уже с этими значениями атомных зарядов.

3.5. Цементные и реакционно-связанные материалы.

3.5.1. Керамика и гидравлические цементы.

Керамика и гидравлический цемент представляют собой два основных класса неорганических твердых веществ, созданных человеком и широко используемых [69]. Керамика образуется путем прессования порошков и их последующего спекания при высоких и очень высоких температурах, в пределах от 700 до 2000°C. После спекания полученная керамика становится твердой и плотной и обладает очень хорошей коррозионной стойкостью. Существуют пористые керамические материалы, такие как фильтры и мембраны, которые также изготавливаются в процессе спекания, но пористость в них вводится преднамеренно. Керамика, как правило, высококристаллическая с некоторой долей стеклообразной фазы. Если преобладает стекловидная фаза, то такой материал называют «стеклокерамикой».

Гидравлические цементы представляют собой еще один класс технологически важных материалов. Примеры включают портландцемент, цемент из алюмината кальция и др. Они

затвердевают при комнатной температуре, когда порошок цемента смешивается с водой. Сформированные таким образом пасты схватываются в твердую массу, обладающую достаточной прочностью на сжатие, и могут быть использованы в качестве конструкционных материалов. Их структура, как правило, некристаллическая.

Гидравлические цементы являются отличными примерами ускоренного химического связывания. Водородные связи в этих материалах образуются в результате химической реакции при добавлении к порошкам воды. Эти связи отличаются от связей в керамике, в которой высокотемпературная диффузия между частицами приводит к уплотнению порошков.

Таким образом, основное различие между керамикой и цементом заключается в том, как они производятся. Объекты, проходящие интенсивную термическую обработку для консолидации, представляют собой керамику, а образующиеся в результате химической реакции при комнатной температуре – цементы.

Однако разница между керамикой и цементом выходит за рамки этого определения. Со структурной точки зрения различие между керамикой и цементом касается связей между частицами, которые удерживают их вместе и обеспечивают необходимую прочность. Частицы в гидравлических цементах связаны, как правило, водородными связями или силами Ван-дер-Ваальса, а в керамике либо ионными, либо ковалентными связями. Поскольку ковалентные и ионные связи прочнее, чем водородные или связи Ван-дер-Ваальса, керамика, как правило, обладает большей прочностью, чем цементы.

Еще одним важным отличием керамики от гидравлических цементов является пористость. Керамику делают плотной, если ее применение не требует некоторой степени пористости. Однако гидравлические цементы по своей природе являются пористыми. Пористость составляет <1 об.% для лучшей керамики, но обычно 15–20 об.% для цемента. Керамика выдерживает очень высокие температуры и устойчива к коррозии в широком диапазоне pH, в то время как цементы предназначены для использования при температуре окружающей среды и подвержены влиянию высокой температуры, а также кислотной среды. По сравнению с цементом керамика дороже; таким образом, цемент производится в больших объемах, в то время как керамика, является специализированной продукцией [70].

3.5.2. Общее определение реакционно-связанных керамик и цементов.

С научной точки зрения не вполне корректно называть все материалы, затвердевающие при комнатной температуре, цементами. Высококристаллические структуры, такие как фосфатная керамика, синтезируются путем химической реакции при комнатной температуре. Они подобны керамике из-за своей кристаллической структуры, а цементом, потому что образуются при комнатной температуре. И все эти материалы классифицируются как реакционно-связанная керамика или реакционно-связанный цемент (РСК или РСЦ). Если для их формирования используются силикаты, они будут называться химически связанными силикатными керамиками. Когда для их формирования используются фосфаты, они представляют собой химически связанную фосфатную керамику (РСФК или ХСФК).

Свойства реакционно-связанных фосфатов (РСФ) лежат между керамикой и цементом. Эти материалы образуются при комнатной температуре, как цементы, или могут быть синтезированы при повышенных температурах, но их структура представляет собой высококристаллический или стеклокристаллический композит. Частицы РСК связаны с пастой, образующейся в результате химической реакции, как и в цементах, но сами частицы в основном кристаллические. Их прочность выше, чем у цемента, но уступает спеченной керамике, коррозионная стойкость близка к керамике, но в то же время они могут быть подвержены эрозии, как и цементы. Легкость формирования этой керамики, ее быстрое схватывание и низкая стоимость делают ее очень привлекательной для различных применений.

3.5.3. Природа химической связи в реакционно-связанных материалах РСМ.

Химическая связь в реакционно-связанных материалах (РСМ) происходит при комнатной температуре, и этот аспект отличает их от спеченной керамики. РСМ образуются в присутствии воды, но в некоторых работах [71] также упоминается о формировании цементов в неводной среде. В большинстве случаев вода связана в структуре РСМ, но в отдельных случаях она может быть вытеснена. Формирование РСМ основано на растворении отдельных компонентов в водной фазе, что в конечном итоге приводит к образованию катионов и анионов. Образовавшиеся катионы и анионы в свою очередь реагируют между собой и образуют нейтральные осадки. В зависимости от скорости реакции продукты будут образовывать сеть связанных частиц и давать хорошо упорядоченные кристаллы или неупорядоченные структуры. Если рассмотреть образование карбоната кальция в морской воде (морская вода богата растворенными ионами кальция Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , CO_3^{2-} и др.), то можно выделить, что при правильных условиях, таких как pH и температура, ионы кальция и

карбоната реагируют с образованием карбоната кальция. Процесс растворения и рекомбинации не ограничивается морской водой. Формирование таких карбонатов также происходит тогда, когда двуокись углерода (CO_2) растворяется в воде с образованием угольной кислоты (H_2CO_3), которая затем реагирует с оксидами кальция или магния, и при этом осаждается в виде пород карбоната кальция или магния. Эти процессы показывают, что растворение-осаждение и условия (pH, температура) являются основой формирования керамики карбоната кальция.

3.5.4. Роль растворимости в реакционном связывании.

В работе [72] обобщены необходимые этапы образования кислотно-основных цементов:

- а) растворение оснований в богатом анионами растворе кислоты с образованием катионов,
- б) взаимодействие катионов и анионов в растворе с образованием нейтральных комплексов,
- в) гелеобразование этих комплексов и насыщение раствора этими комплексами, и
- г) осаждение твердых веществ из насыщенного раствора геля, которые образуют связанную сеть в виде кристаллических, полукристаллических или неупорядоченных твердых веществ.

Основания, образующие кислотно-основные цементы, малорастворимы, т. е. медленно растворяются в малой доле. С другой стороны, кислоты по своей природе растворимы. Обычно сначала образуется раствор кислоты, в котором медленно растворяются основания. Затем растворенные частицы реагируют с образованием геля. Когда гель кристаллизуется, он образует твердое вещество в виде керамики или цемента. Кристаллизация этих гелей по своей природе медленная. Поэтому слишком быстро растворяющиеся основания быстро насыщают раствор продуктами реакции. Быстрое образование продуктов реакции приведет к образованию осадков и не будет образовывать хорошо упорядоченные или частично упорядоченные когерентные структуры. Если основания растворяются слишком медленно, образование продуктов реакции будет слишком медленным и, следовательно, образование геля и его насыщение в растворе займет много времени. Такой раствор необходимо хранить в покое в течение длительного времени, чтобы обеспечить непрерывный рост кристаллов. По этой причине скорость растворения основания является решающим фактором для образования когерентной структуры и твердого продукта. Основания не должны быть ни хорошо растворимыми, ни почти нерастворимыми. Малорастворимые основания кажутся идеальными для образования кислотно-щелочных цементов.

Для кислотно-основных цемента растворение оснований в кислом растворе всегда частичное и никогда не бывает полным. В большинстве случаев насыщение геля происходит еще до растворения всего основного материала. Частичное растворение отдельных частиц основы и последующая реакция растворенного компонента с анионами насыщают раствор гелем, который образует кристаллы продуктов реакции на поверхности оставшейся части частиц основы и связывает их. Впоследствии формируется керамическая или цементная структура. Процесс проиллюстрирован на рис. 16.



Рис. 16. Этапы образования реакционно-связанного материала [70].

Если вся матрица превратиться в связующую фазу в РСМ, то не останется зародышей для кристаллизации и в результате осажденного продукта образуется стеклообразная неупорядоченная структура, которая может не обладать достаточной прочностью. Таким образом, связующие фазы должны образовываться только на поверхности частиц основы, а химическая конверсия компонентов должна быть лишь частичной. Затем непрореагировавшие частицы сформируют вторую фазу, которая придаст жесткость матрице. Такова структура идеального РСМ.

3.5.5. Кислотно-основные цементы. Реакционно-связанная керамика.

Кислотно-основные цементы образуются при комнатной температуре, но обладают свойствами, подобными керамике. Они образуются при взаимодействии кислоты с основанием. Обычно эта реакция дает несвязный осадок. Однако, если скорость реакции между некоторыми кислотами и основаниями правильно контролируется, между осаждающимися частицами могут образоваться когерентные связи, которые будут расти в кристаллические структуры и образовывать керамику. Кислотные и щелочные компоненты

быстро нейтрализуют друг друга, и полученная паста быстро схватывается в продукты с нейтральным pH.

3.5.6. Полиалкеноатные цементы.

В основном это полимерные цементы, образованные связыванием полиионов (или макроионов), которые представляют собой анионы с небольшими катионами, называемыми противоионами. Хорошими примерами являются поликарбоксилатные цементы [73], стеклоиономерные цементы [74] и полифосфоновые цементы [75,76]. Поликарбоксилат цинка, полиалкеноат стекла и полиалкеноат смолы стекла являются некоторыми их примерами. Они были разработаны в качестве стоматологических или костных цементов. Эти материалы плотные, быстротвердеющие и биосовместимые.

3.5.7. Фосфатная керамика.

Спекание — это процесс, который используется для формирования однородных твердых масс путем нагревания порошкообразных материалов ниже точки их плавления до тех пор, пока частицы не соединятся вместе. Основным путем для получения твердых масс является применения тепла, давления или их комбинации [77]. Спекание обычно используется в различных отраслях промышленности, таких как для получения керамики, в металлургии и, в частности, в порошковой металлургии, для создания объектов с заданной прочностью, плотностью и характерной формой [78].

Фосфатную керамику получают путем спекания фосфатных порошков, таких как фосфаты металлов, алюминия, магния или кальция и с другими добавками, например, способствующие процессу спекания. Во время спекания, порошки фосфатных соединений подвергаются высоко температурной обработке и давлению, что позволяет частицам соединяться и образовывать компактную керамическую структуру. Данный процесс обеспечивает механическую прочность и хорошую стабильность формы полученной керамики. Процесс спекания может варьироваться в зависимости от композиции фосфатной керамики и желаемых свойств конечного материала. Он может включать такие этапы как предварительная обработка порошков, формование готовой детали, нанесение дополнительных слоев и последующая обработка при высоких температурах. В результате спекания, фосфатная керамика может обладать высокой прочностью, химической стойкостью и другими полезными свойствами для различных применений [79].

В рассматриваемой в работе системе фосфатов кальция получение материала в виде спеченной керамики подразумевает использование фаз, устойчивых при температурах

порядка 1100°C (температура Таммана для температуры плавления 1800°C составляет около 1200°C, но это выше области стабильности β -ТКФ). К таким фазам относятся гидроксиапатит $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, трикальцийфосфат $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, а также более резорбируемые пирофосфат кальция $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ и тетракальциевый фосфат $\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_2\text{O}$. Использование более плавкого полифосфата кальция $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$ позволяет получать стеклообразные или стеклокерамические материалы.

В ряде исследований также показано, что нанокерамика на основе ортофосфатов кальция обладает высокой биорезорбируемостью и перспективна для медицинских применений [80]. Авторы статьи рассматривают влияние ультразвуковой и гидротермальной обработки на фазовый состав и свойства образцов. Отмечено формирование стехиометрического гидроксиапатита при относительно низких температурах. Особое внимание уделено образованию двойных фосфатов кальция и щелочных металлов, отличающихся повышенной растворимостью. Материалы характеризуются развитой микроструктурой и биосовместимостью. Авторы отмечают возможность регулирования свойств керамики за счёт выбора условий обработки.

3.5.8. Кальций-фосфатные цементы: апатитные и брушитные.

Основным преимуществом цементных материалов является возможность использования их для лечения костных дефектов сложной формы, хотя по прочности они заметно уступают спеченным керамическим материалам.

Кальций фосфатные апатитные цементы (КФАЦ) являются важным классом биосовместимых материалов, которые применяются в медицине и стоматологии. Они обладают способностью связываться с тканями организма и стимулировать регенерацию костной ткани. КФАЦ получают по реакции между более кислым и более основным, чем гидроксиапатит, компонентами, которые реагируют между собой при смешивании с жидкостью, образуя гидроксиапатит - основной компонент костной ткани. КФАЦ используют в качестве заполнителей при восстановлении костей, а также в качестве материалов для создания имплантатов и структурных материалов для стоматологии. КФАЦ обладают хорошей биосовместимостью и механической прочностью, что делает их привлекательными для использования в медицинских приложениях, но при этом относительно невысокой резорбируемостью (из-за высокой стабильности гидроксиапатита). Они также могут быть модифицированы для улучшения свойств, таких как скорость реакции, пористость и механические характеристики в зависимости от конкретного применения.

Синтез апатитных цемента включает несколько основных этапов:

1. Подготовка реагентов: Необходимо подготовить порошковые компоненты, которые являются исходными материалами для синтеза апатитных цемента. Обычно в качестве кислого компонента смеси используют дикальцийфосфат (CaHPO_4) или (реже из-за медленного схватывания и твердения) трикальцийфосфат ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$), а в качестве основного – тетракальцийфосфат $\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_2\text{O}$. В качестве затворяющей жидкости используется вода, иногда с добавками, регулирующими скорость схватывания, например, цитратом натрия.

2. Смешивание порошков: Порошковые компоненты смешиваются в определенных пропорциях. Для получения желаемых свойств цемента может потребоваться добавление других добавок, например, кислот или оснований для регулирования pH или добавление стеклокерамики для улучшения механических свойств. В смесь порошковых компонентов добавляется также вода или растворы солей. Жидкая среда играет роль активатора реакции, и ее количество и состав могут влиять на скорость реакции и свойства получаемого цемента.

4. Смешивание и формовка: Смесь порошков и жидкости хорошо перемешивается, образуя пасту. Затем паста может быть формована в желаемую форму, например, с использованием шприцев или форм. Далее, в процессе затвердевания водные растворы и реагенты реагируют между собой, образуя кристаллическую структуру апатита. Формирование апатита приводит к затвердеванию и укреплению материала. После затвердевания апатитные цементы будут готовы для использования. Характеристики полученных цемента (такие как механические свойства, скорость реакции и биорезорбируемость) могут быть контролированы путем изменения состава и свойств исходных компонентов, а также параметров процесса синтеза.

В статье [81] исследован процесс получения реакционно-связанных фосфатных биоматериалов на основе α -трикальцийфосфата и воды. Показано, что температура гидратации существенно влияет на скорость реакции и морфологию образующихся кристаллов гидроксиапатита. При низких температурах формируются пластинчатые структуры, а при более высоких — игольчатые. Наибольшая прочность (до 90 МПа) достигается при 60 °C благодаря оптимальной микроструктуре. Авторы делают вывод, что регулирование температуры является ключевым фактором при создании прочных остеопластических имплантатов.

Кальций-фосфатные брешитные цементы, так же, как и апатитные цементы обладают рядом преимуществ, таких как возможность стимулировать регенерацию костной ткани, биосовместимость при существенно большей резорбируемости, но, как правило, меньшей

прочности по сравнению с апатитными. Также данные цементы используются в различных медицинских приложениях, включая устранения костных дефектов, замена костей с последующей регенерацией, в имплантологии и стоматологии.

Синтез кальций-фосфатных брушитных цементов: дикальцийфосфат (CaHPO_4), являющийся главным компонентом цементов после твердения получают по кислотно-основной реакции между как правило ТКФ и монокальцийфосфатом ($\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$) (в этом случае в качестве затворяющей жидкости используется вода) или раствором фосфорной кислоты. Порошковые компоненты смешиваются с водой или раствором, чтобы получить (также как в случае КФАЦ) пасту с определенной консистенцией. Паста должна быть достаточно текучей для удобства нанесения на поверхность, но при этом достаточно вязкой, чтобы сохранять свою форму. Смесь порошка и жидкости, после того как, формируется в нужную форму, их наносят на костный дефект, при этом важно, чтобы время схватывания и твердения было оптимальным и позволило как провести операцию, так и исключить длительный контакт тканей организма с растворами жидкой фазы цемента [82].

3.5.9. Времена схватывания биоцементов и замедляющие добавки.

Биоцементы могут использоваться в различных целях, и время их схватывания может варьироваться в зависимости от конкретного состава и условий. Как правило, биоцементы имеют относительно быстрое время схватывания по сравнению с традиционными цементами. Время схватывания может варьироваться от нескольких минут до пары часов. Например, для биоцементов на основе минеральных составляющих, таких как цементы на основе оксида цинка или оксида магния, время схватывания может составлять от 30 мин. до нескольких часов. Это позволяет проводить процедуры фиксации и восстановления в течение короткого времени.

С другой стороны, биоцементы на основе биологически активных веществ, таких как биостекло, биокерамика (или реакционно-связанные материалы на основе фосфатов), могут иметь более длительное время схватывания, обычно от нескольких часов (минут) до нескольких дней. Это связано с процессом реакции между материалом и окружающей средой, который требует времени для полного завершения.

Нужно указать, что такие факторы, как температура, влажность и наличие ускорителей или замедлителей, могут влиять на время схватывания биоцементов. Кроме того, желаемое время схватывания также может определяться конкретным применением и требованиями.

Например, в стоматологии часто предпочитают биоцементы с более коротким временем схватывания, чтобы свести к минимуму дискомфорт пациента и время лечения.

Ускорители (напр, неорганические волокна) и замедлители (лимонная кислота, пирофосфат натрия, серная кислота, фитиновая кислота и соль Na-карбоксиметилцеллюлозы) действительно могут влиять на время схватывания биоцементов. Эти вещества используются для контроля и регулирования скорости гидратации, что напрямую влияет на время схватывания и набор прочности цемента [83, 84]. В случае биоцементов использование ускорителей может ускорить процесс схватывания, позволяя быстрее набрать раннюю прочность. С другой стороны, замедлители могут замедлить процесс схватывания, обеспечивая большую гибкость с точки зрения рабочего времени и лучший контроль времени схватывания. Конкретный выбор ускорителей или замедлителей будет зависеть от желаемого времени схватывания и характеристик набора прочности биоцемента.

3.5.10. Армирование волокном. Дисперсное армирование цементов.

Несмотря на ряд достоинств, неармированных цементов, они характеризуются низкой ударостойкостью, сопротивлением к механическим воздействиям и образованию усадочных трещин при твердении. Все это приводит к относительно малой долговечности конечных продуктов из таких цементов [85]. Эти проблемы решает армирование, которое приводит к некоторым улучшениям характеристик цементов для медицины и строительство.

В последние годы разрабатываются технологии применения дисперсного армирования цементной матрицы с помощью полипропиленовых, стеклянных, базальтовых и металлических волокон. Эти методы позволяют изготавливать конструкции сложного состава и решать различные проблемы цементов и бетонов при строительстве [86]. Например, дисперсное армирование снижает общий вес конструкций. При определенном соотношении прекурсора цемента и самого волокна, можно достичь хороших механических показателей цемента. Дисперсное армирование повышает пластичность смеси и снижает образование усадочных трещин.

В ходе работ [87, 88] установили, что армированные полипропиленовыми волокнами полученные материалы, характеризуются значительными деформациями даже при малых нагрузках, что объясняется низкой адгезией полипропилена в цементной матрице. Кроме того, такие материалы со временем теряют свои прочностные свойства; обладают высокой истираемостью поверхности и воспламеняемостью при воздействии огня. Основными недостатками металлических волокон являются катодный эффект и неустойчивость к

агрессивным средам цементных растворов. Этих недостатков лишены цементные материалы, армированные базальтовым волокном. Армирование может быть двух видов:

- вторичная (в основном для строительства): арматура стальная (сетка, каркасы, стержни, проволока) или шпонки из базальтовых, стеклянных, полипропиленовых волокон;
- Дисперсные - волокна из стали, полипропилена на основе стекловаты, каменной ваты или базальтового волокна

Перспективным способом армирования традиционных силикатных цементов является применение базальтового волокна в структуре конечного продукта. Базальтовые волокна могут быть использованы в качестве дисперсионного армирующего материала для цементов [88]. Базальтовые волокна представляют собой тип армирующего материала, который можно использовать в цементных смесях. Эти волокна получают из базальтовой породы, которую расплавляют и экструдировывают, образуя тонкие нити. При добавлении в цемент базальтовые волокна улучшают механические свойства получаемого композиционного материала. Они повышают прочность на растяжение, прочность на изгиб и ударопрочность. Цементные композиты, армированные базальтовым волокном, также обладают большей прочностью, трещиностойкостью и устойчивостью к химическому воздействию по сравнению с традиционным цементом. Добавление базальтовых волокон к цементным материалам может привести к разработке высокоэффективных бетонных изделий. Эти волокна могут использоваться в различных областях, таких как конструкционные элементы, дорожные покрытия, сборные железобетонные и ремонтные материалы. Кроме прочности достоинством базальтовых волокон как армирующего материала силикатных цементов является их химическая стойкость и хорошее сцепление в цементной матрице.

Базальтовые волокна известны своими превосходными термическими и огнестойкими свойствами, что делает их пригодными для использования также в строительной отрасли. В случае тампонажного цемента поверхность базальтовых волокон может быть модифицирована с помощью метода покрытия для улучшения эксплуатационных свойств. Эта модификация усиливает сцепление базальтовых волокон с цементом и улучшает их диспергирование в цементной матрице [89, 90]. В целом, базальтовые волокна служат экологически безопасным сырьем и эффективным вариантом армирования цементов в различных областях применения.

Материалы на цементной основе, как обычно, имеют низкую прочность на излом и низкое значение деформации по отношению к их прочности на растяжение. Способность материалов на основе цемента к деформации при растяжении может быть значительно

улучшена за счет добавления волокон. Таким образом, введение базальтовых волокон в цементные материалы может повысить их механические свойства, долговечность и устойчивость к различным факторам. Это делает их перспективным вариантом для улучшения характеристик продуктов на основе цемента, как в медицине, так и в строительной отрасли.

Применение базальтового стекловолокна для армирования кальций-фосфатных цемента медицинского назначения в настоящий момент практически не исследовано, хотя такое армирование может представлять интерес в связи с более высокой, чем у используемых для этой цели полимерных волокон, прочностью базальтового волокна при отсутствии в его составе токсичных компонентов. Предварительно проведенные исследования [91] показали биосовместимость таких материалов.

3.6. Выводы из обзора литературы:

Проведённый анализ литературы показывает, что костная ткань является сложным природным композитом, состоящим из органического материала (главным образом коллагена) и минеральной фазы (гидроксиапатита), взаимодействие которых обеспечивает важные механические свойства кости: прочность, упругость, стойкость к деформациям и способность к адаптации в зависимости от нагрузок. Высокая степень резорбируемости нативной костной ткани в организме подчёркивает необходимость разработки синтетических материалов, максимально приближённых к её структуре и свойствам. Анализ состава костей и эмали показывает общие характеристики их организации, но также указывает на различия, которые необходимо учитывать при создании костных имплантатов.

Синтетические биоматериалы, включая кальций-фосфатные соединения, биокерамику и биоактивные стёкла, демонстрируют высокую перспективность для медицины, особенно в области ортопедии и стоматологии. Их биоактивность и способность к остеоинтеграции обеспечиваются формированием на поверхности имплантатов слоя гидроксиапатита, идентичного природному. Особый интерес представляют наноструктурированные материалы, обладающие регулируемой пористостью, растворимостью и механической прочностью, что позволяет направленно управлять процессами остеогенеза. В то же время, ключевым фактором успешного применения остаётся биосовместимость, которая определяется не только химическим составом, но и поверхностными и объёмными характеристиками, а также скоростью резорбции и отсутствием токсических эффектов.

С практической точки зрения, отдельный интерес представляют цементные и реакционно-связанные материалы на основе фосфатов кальция, которые способны отверждаться при комнатной температуре и формировать керамикообразные структуры. Эти материалы сочетают простоту применения и биосовместимость, а их модификации (апатитные и брушитные цементы) позволяют варьировать скорость резорбции и механическую прочность. Добавление замедлителей, ускорителей или армирующих волокон открывает возможности для оптимизации эксплуатационных характеристик. В частности, перспективным направлением является армирование кальций-фосфатных цемента базальтовым волокном, обладающим высокой прочностью и химической стойкостью при отсутствии токсичных компонентов.

В то же время, по результатам рассмотрения имеющейся научной литературы можно сделать вывод, что несмотря на большой интерес исследователей к кальцийфосфатным материалам медицинского назначения остаются неизученными особенности влияния различных биосовместимых ионных (как катионных – Na, K, так и анионных – сульфат, силикат) замещений в ТКФ на скорость протекающих, при формировании гидрофосфатных (брушитных) цемента, процессов, образующиеся при этом продукты и их микроструктуру, в том числе и при дисперсном армировании неорганическими силикатными волокнами.

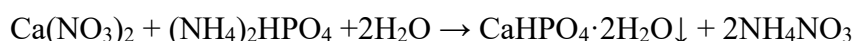
4. Экспериментальная часть.

4.1. Синтез образцов.

4.1.1. Синтез трикальцийфосфата $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$.

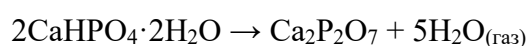
Трикальцийфосфат (ТКФ) можно синтезировать различными способами. Одним из распространенных методов является двойное разложение солей кальция и фосфатов, растворенных в водном растворе. Другой метод включает реакцию между гидроксидом кальция и фосфорной кислотой. Кроме того, ТКФ также может быть синтезирован в результате твердофазной реакции. Эти методы синтеза приводят к образованию β -трикальцийфосфата (β -ТКФ), как отметили, который является широко используемым синтетическим заменителем костного трансплантата в инженерии костной ткани [92-95]. В данной работе трикальцийфосфат (ТКФ) был синтезирован по твердофазной реакции между карбонатом и пирофосфатом кальция, который был получен термолизом дикальцийфосфата.

Брушит, также известный как дигидрат гидрофосфата кальция ($\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) или дикальцийфосфат дигидрат, также может быть синтезирован различными методами. В данной работе мы использовали методику [96]. Этот метод синтеза брушита включает двойную реакцию ионного обмена между водными растворами нитрата кальция ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, 0,6 М) и гидрофосфата аммония ($(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, 0,6 М). Реакция протекает по следующему уравнению:

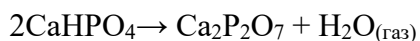


В этом методе брушит осаждается из реакционной смеси и может быть собран в виде твердого продукта. Для синтеза брушита, рассчитали пропорциональное количество сухого порошка нитрата кальция и гидрофосфата аммония, затем растворили в воде. При непрерывном перемешивании быстро приливали раствор нитрата кальция к раствору гидрофосфата аммония. Полученный осадок выдерживали под маточным раствором в течение часа, после чего фильтровали на воронке Бюхнера, промывая 3 раза дистиллированной водой. Высушили образовавшийся продукт при комнатной температуре до полного высыхания.

После получения порошка брушита, его ставили в печь при температуре 700°C на 6 часов для получения пирофосфата кальция. Ниже приведено уравнение реакции по которому происходило разложение брушита в пирофосфат кальция:

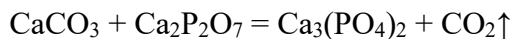


Часто присутствующий в качестве примесной фазы, монетит при термической обработке также переходит в пирофосфат кальция.



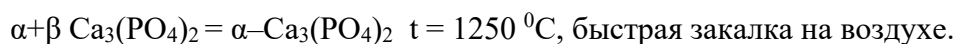
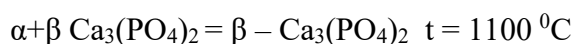
Фазовый состав продукта определялся методом рентгенофазового анализа.

После синтеза прекурсора (пирофосфата кальция), синтезировали трикальциевый фосфат твердофазным методом согласно уравнению:



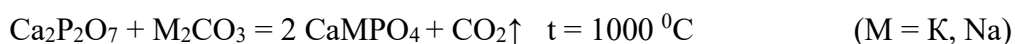
Данная реакция включает разложение карбоната кальция и образование трикальцийфосфата. Стехиометрические навески исходных порошков пирофосфата кальция и карбоната кальция перетирали в ступке. Для более эффективного помола и смешения реагентов помол проводили с использованием гексана в качестве жидкой среды. После этого смесь оставляли на воздухе в течение 10 минут для испарения гексана. Затем смесь порошков засыпали в алундовый тигель, нагревали до 1250°C и проводили отжиг при этой температуре в течение 8 часов в муфельной печи Nabertherm. Часть полученного порошка трикальциевого фосфата перетирали и отжигали при температуре 1100 °C в течение 8 часов. Для получения α-трикальциевого фосфата применяли быструю закалку на воздух, для чего вынимали из печи алундовый тигель, содержащий порошок ТКФ, при температуре 1250 °C. Фазовый состав продуктов также контролировался методом рентгенофазового анализа.

Ниже представлены уравнения получения α и β форм $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$:



4.1.2. Синтез ренанитов CaKPO_4 и CaNaPO_4 .

Для синтеза ренанитов CaNaPO_4 и CaKPO_4 (являющихся промежуточными продуктами для получения Na или K замещенных ТКФ) использовали методику, описанную в работе [97]. Исходный порошок M_2CO_3 использовался марки ОСЧ 16-2 (ХИММЕД). Двойные фосфаты кальция и щелочных металлов получали методом твердофазной реакции, при температуре 1000 °C, в течение 6 часов, по ниже приведенному уравнению:



После синтеза порошков ренанитов CaMPO_4 (M = K, Na) их измельчали в ступке и отбирали пробу для проведения рентгенофазового анализа.

4.1.3. Синтез ТКФ, замещенных ионами K^+ , Na^+ , SiO_4^{4-} , SO_4^{2-} и получение из них брушитных цементов

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

Образцы $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 - \text{CaNaPO}_4$, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 - \text{CaKPO}_4$ и $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 - \text{Ca}_2\text{SiO}_4$ были синтезированы в соответствии с фазовой диаграммой данных твердых систем, были синтезированы твердые растворы на основе ТКФ с содержанием CaNaPO_4 , CaKPO_4 2, 5 и 10 мольных %, а Ca_2SiO_4 – 1 и 3 мольных %. В системе $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 - \text{CaNaPO}_4$, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 - \text{CaKPO}_4$ после отжига получили твердые растворы на основе $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ до 10% содержанием ренанитов натрия и калия, в системе с Ca_2SiO_4 при мольных соотношениях 1 и 3 % образовались твердые растворы на основе $\alpha\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$. Ниже приведены условия реакции получения замещенных ТКФ (отжиги проводились на воздухе) и мольные соотношения прекурсоров (табл. 4).

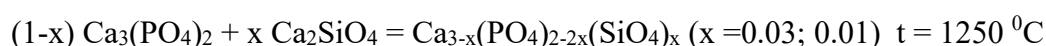
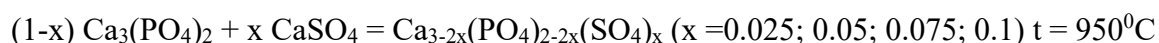
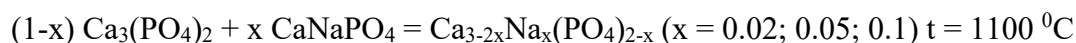
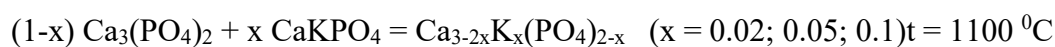


Таблица 4.

Мольные соотношения β -ТКФ и CaNaPO_4 , CaKPO_4 , Ca_2SiO_4 , CaSO_4 .

	CaNaPO_4	CaKPO_4	Ca_2SiO_4	CaSO_4
β -ТКФ	98-2%	98-2%	99-1%	95-5%
β -ТКФ	95-5%	95-5%	97-3%	90-10%
β -ТКФ	90-10%	90-10%		85-5%
β -ТКФ				80-5%

Для получения фосфатных цементов были использованы синтезированные замещенные катионами K^+ , Na^+ и анионами SO_4^{2-} , SiO_4^{4-} α и β ТКФ, H_3PO_4 (ГОСТ 6552-80 /ИЗМ 1-2/), монокальцийфосфат моногидрат (МКФМ) $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$ (CAS No. 10031-30-8, puriss. 99%) и H_2O . Цементы получали из замещенных ТКФ затворением 3 М раствором H_3PO_4 (заранее приготовленным разведением концентрированной кислоты) или водой при предварительном смешении твердого компонента со стехиометрическим количеством твердого МКФМ в соотношении 1 мл воды на 1 г сухой смеси. Ниже приведены реакции формирования фосфатных (брушитных) цементов:



4.1.4. Получение цементов из ТКФ, замещенных ионами K^+ , Na^+ , SiO_4^{4-} , SO_4^{2-} , армированных базальтовым волокном.

Для получения цементных композитов были использованы специально синтезированные замещенные катионами K^+ , Na^+ и анионами SO_4^{2-} и SiO_4^{4-} ТКФ, 3М водный раствор H_3PO_4 , приготовленный из концентрированной кислоты (ГОСТ 6552-80 /ИЗМ 1-2/), монокальцийфосфат моногидрат (МКФМ) $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$ (CAS No. 10031-30-8, puriss. 99%), штапельное базальтовое стекловолокно (коммерческое, производства завода «Баск» (Кемерово)) с элементным составом (согласно РСМА)

$Na_{3,4}Mg_{1,87}Al_{6,26}Si_{17,4}K_{0,53}Ca_{5,0}Ti_{0,53}Fe_{4,25}O_{60,62}$ и диаметром от единиц до нескольких десятков мкм. Изоморфно замещенные ТКФ (с составами, приведенными в таблице 4) были получены по схемам реакций, описанным ранее.

Образцы фосфатных цементов из замещенных ТКФ, армированных стекловолокном, получали путем смешения, заранее приготовленного ТКФ с перетертым стекловолокном в массовом соотношении 1/0,05 с последующим затворением стехиометрическим количеством 3 М водного раствора H_3PO_4 или водой с добавлением в твердый компонент цементной смеси стехиометрического количества твердого МКФМ. Формирование цементов происходило по реакциям, приведенных выше.

4.1.5. Получение цементов из ТКФ, замещенных ионами K^+ , Na^+ , SiO_4^{4-} , SO_4^{2-} , армированных базальтовым волокном и содержащие карбоксиметилцеллюлозу.

В работе рассматривалось влияние добавки карбоксиметилцеллюлозы (КМЦ) на характеристики армированных силикатным стекловолокном образцов брушитных 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/ CaKPO_4 98/2, 95/5 и 90/10, а ТКФ/ Ca_2SiO_4 – 99/1 и 97/3. Массовая доля добавленного армирующего базальтового волокна составляла 5% от массы твердого компонента, а Na соли КМЦ – 10%.

В качестве среды затворения цементов использовалась вода (при добавлении к твердому компоненту $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) или 3М раствор ортофосфорной кислоты. Для регулирования скорости схватывания в систему добавлялась Na соль карбоксиметилцеллюлозы (КМЦ), формирующая гель, в котором, с свою очередь происходило формирование частиц брушита.

4.1.6. Методика расчетной оценки энергий точечных дефектов в α - и β -формах $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$.

С целью уточнения природы влияния изоморфных гетеровалентных замещений на превращения с участием различных форм ТКФ в работе были проведены полуэмпирические расчеты с целью оценки энергий гетеровалентного замещения в α или β -ТКФ ионами Ca^{2+} на Na^+ и K^+ , а также ионов PO_4^{3-} на сходные по геометрическому строению и размеру анионы, такие как SO_4^{2-} или SiO_4^{4-} , в различные структурные позиции. Подробное рассмотрение особенностей геометрии различных структурных позиций в структуре можно найти в работах [40] для β -ТКФ и [41] для α -ТКФ.

В работе рассмотрены два подхода к расчету энергии ионной связи в фосфате кальция. В первом подходе, разработанном для фосфатов РЗЭ авторами [65, 98, 99], в 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 Ca, +0,53333 для Na и K, +1,2 для Р и -0,7 для О. Второй подход предполагал для связи катионов металлов с кислородом ионную связь с зарядами на Ca +2, на О - 0.75, на Р – 0 (заряд группировки PO_4 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 (из справочника [99], разрыв Р=О в POCl_3) с нормировкой по соотношению расстояний Р-О (1,45 Å для POCl_3 и 1,52 Å для фосфат-иона), α - из частоты колебаний Р-О (валентные несимметричные, 1100 см^{-1}), $r_0 = 1.5$ Å (характерная для фосфатных ионов). Уточнение параметров потенциала во всех случаях проводилось по структурным данным из базы ICSD (Ca-O, Р-О и О-О по $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ [40], Na-O по CaNaPO_4 [100], К-О по $\text{K}_3\text{Ce}(\text{PO}_4)_2$ [101], S-O по CaSO_4 [102] и Si-O по Ca_2SiO_4 (оливиновая модификация, [103]) и нулевым частотам первых трех колебательных мод (акустических) в центре зоны Бриллюэна с контролем корректности межатомных расстояний и упругих характеристик, рассчитанных для энергетического минимума при использовании полученных описанным выше образом параметров потенциала. Расчет проводился с использованием программы GULP [104].

4.1.7. Синтез $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ с двойным гетеровалентным замещением для получения кальций - фосфатных цемента.

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°C , в течение 6 часов.

4.2. Методы исследования образцов.

4.2.1. 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 $\text{Cu K-}\alpha$ ср. излучения (средняя длина волны $\lambda=1.5418$ Å). Параметры работы генератора: ускоряющее напряжение 50 кВ, ток трубки 250 мА. Съёмку проводили в бесфоновых кремниевых кюветах. Параметры съёмки: интервал углов $2\theta = 2 - 80^\circ$, шаг регистрации по 2θ при непрерывном движении гониометра 0.02° , скорость движения гониометра $5^\circ/\text{мин}$. Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили с помощью программы WinXPOW (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:

$$d(\text{CSR}) = \frac{0.9\lambda_{\text{Cu}}}{\beta \cdot \cos \Theta}$$

где:

$d(\text{CSR-ОКР})$ – - средний размер упорядоченных (кристаллических) доменов;

λ_{Cu} —длина волны рентгеновского излучения;

β — уширение линии на половине максимальной интенсивности (FWHM) после вычитания инструментального уширения линии в шкале 2θ , радианы.

θ — угол дифракции.

4.2.2. Растровая электронная микроскопия (РЭМ) и рентгеноспектральный микроанализ (РСМА).

Микроструктуру получаемых образцов изучали на растровом электронном микроскопе LEOSUPRA 50VP в режиме низкого (40 Па азота) вакуума при ускоряющем напряжении 21 кВ. Для исследования образцы наклеивали на алюминиевый столик при помощи проводящего углеродного скотча, элементный состав анализировался методом РСМА с использованием энергодисперсионного спектрометра X/MAX (Oxford. Inst.), установленного на упомянутом выше электронном микроскопе.

4.2.3. 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». Калибровку электродов проводили с использованием стандартных буферных растворов с заданным рН. Измерения проводились при комнатной температуре в течение двух недель, на 1 г. образца добавлялась 40 мл дистиллированной воды.

4.2.4. Определение времени схватывания цементной пасты.

Время схватывания цементной пасты определяли методом Вика (прибор Вика ОГЦ-1). Приготовленные образцы, при добавлении кислоты или воды, заливали в форму и оставили затвердевать. На 1 г. образца добавили 1,5 мл ортофосфорной кислоты или воды. Время схватывания фиксировали по моменту, когда игла перестала погружаться в образец.



Прибор Вика ОГЦ-1. Предназначен для определения нормальной густоты и сроков схватывания цементного теста по ГОСТ 310.3-76.

4.2.5. Определение прочности на сжатие.

Для проведения механических испытаний по определению прочностных свойств на скалывание готовили цилиндрические образцы диаметром 10 мм и высотой – 12 мм для реакционно-связанных материалов. В качестве дополнительной подготовки к испытаниям использовали предварительную шлифовку торцов до достижения их параллельности и гладкости с помощью специального шаблона. 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).

5. Обсуждение результатов.

5.1. Исследование ТКФ, замещенных Na^+ , K^+ , SO_4^{2-} , SiO_4^{4-} и получаемых из них цементов.¹

Образцы $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 - \text{CaNaPO}_4$, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 - \text{CaKPO}_4$ и $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 - \text{Ca}_2\text{SiO}_4$ 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 %. В системах $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 - \text{CaNaPO}_4$, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 - \text{CaKPO}_4$ после отжига, согласно данным РФА, были получены твердые растворы на основе $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ при содержании ренанитов натрия и калия до 10 мольных %, в системе с Ca_2SiO_4 при мольных соотношениях 1 и 3 % образовывались твердые растворы на основе $\alpha\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ (Рис. 17).

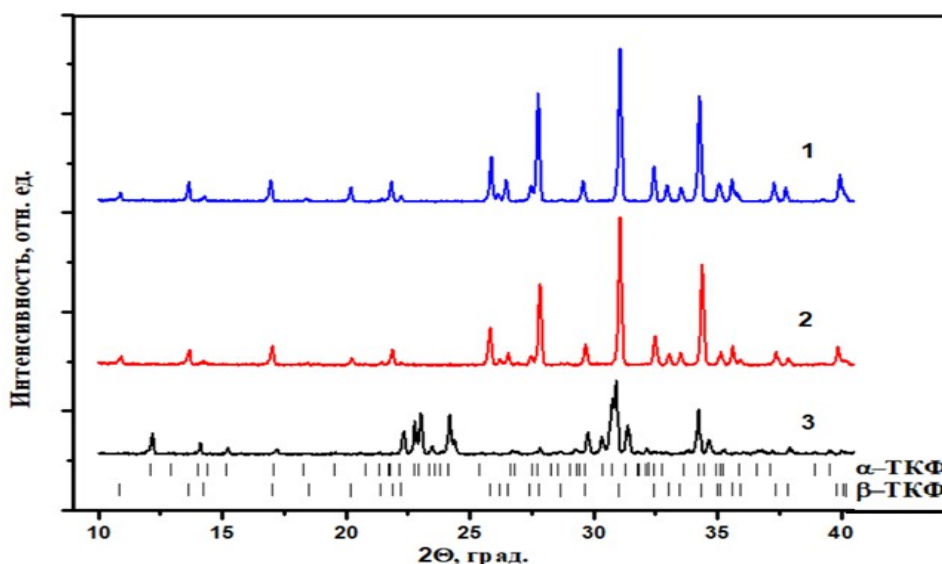


Рис. 17. Дифрактограммы образцов с мольными соотношениями: 1- $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 - \text{CaKPO}_4$ (90-10%), 2- $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 - \text{CaNaPO}_4$ (90-10%), $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 - \text{Ca}_2\text{SiO}_4$ (99-1%).

Для исследования твердых растворов $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 - \text{CaSO}_4$ были получены образцы с мольными соотношениями указанных компонентов 0,95:0,05, 0,9:0,1, 0,85:0,15 и 0,8:0,2. Дифрактограммы образцов с составами 0,90:0,10 и 0,80:0,20 приведены на рис. 18. Как можно видеть из рисунка, образец с мольным соотношением 0,8:0,2 содержит фазу CaSO_4 , в то время как на 2 образце с мольным соотношением 0,9:0,1 пик $31,32^\circ$ по 2θ , соответствующий фазе CaSO_4 не наблюдается. Для образцов 0,95:0,05 и 0,90:0,10 % был

¹ Материалы данного раздела опубликованы автором в статье [105] в соавторстве с А.В. Кнотько и в статье [50] в соавторстве с А.В.Кнотько и У.Т.Умировым

получен однофазный твердый раствор на основе β - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, а при переходе к соотношению компонентов 0,85:0,15 % появляется упомянутый пик фазы CaSO_4 , далее интенсивность этого пика возрастает при переходе к образцу с соотношением компонентов 0,80:0,20 %.

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. Это позволяет предположить испарение SO_3 из сульфат-содержащего твердого раствора на основе β -ТКФ, а также протекание реакции между упомянутым твердым раствором и CaSO_4 . Отсюда можно сделать вывод о невозможности перевести сульфат-содержащий твердый раствор на основе ТКФ из β в высокотемпературную α форму. При этом РСМА анализ общего содержания серы показывает, что отжиг при 1100°C хотя и заметно (примерно в 1,5-2 раза) уменьшает ее содержание, но не удаляет серу полностью, что позволяет предположить возможное вхождение сульфата в структуру апатита.

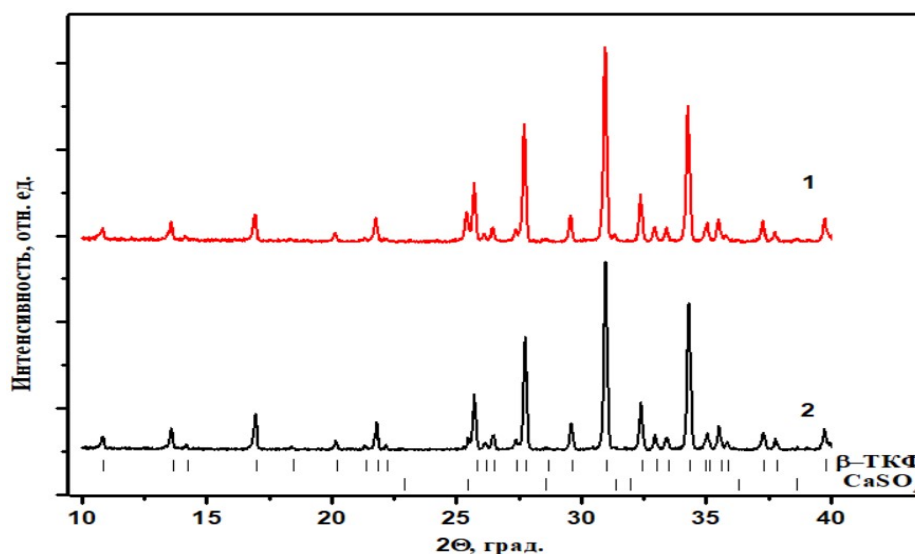


Рис. 18. Дифрактограммы образцов с мольными соотношениями: 1 - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ – CaSO_4 (80-20%) и 2 - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ – CaSO_4 (90-10%).

Образцы цементов, полученные из замещенных β и α -ТКФ, затворенные кислотой и водой, также были охарактеризованы методом РФА. На рис. 19, 20 приведены дифрактограммы образцов с замещением кальция на калий или натрий для мольных соотношений 90-10%, 95-5% и 98-2%. По приведенным дифрактограммам можно увидеть, что затворение приготовленных порошков с ортофосфорной кислотой и водой в присутствии в порошковой смеси твердого МКФМ, формируют в качестве основной фазы брусит. Также на дифрактограммах можно увидеть частичное образование фазы монетита как побочной.

Для β -ТКФ с замещением ионом SO_4^{2-} также был проведен РФА (рис. 21) и можно наблюдать, что как в случае с Na^+ и K^+ , при затворении с H_3PO_4 и H_2O , образуются фазы брушита, как основной, и фаза монетита как примесной (результаты количественного фазового анализа приведены в табл. 5-7).

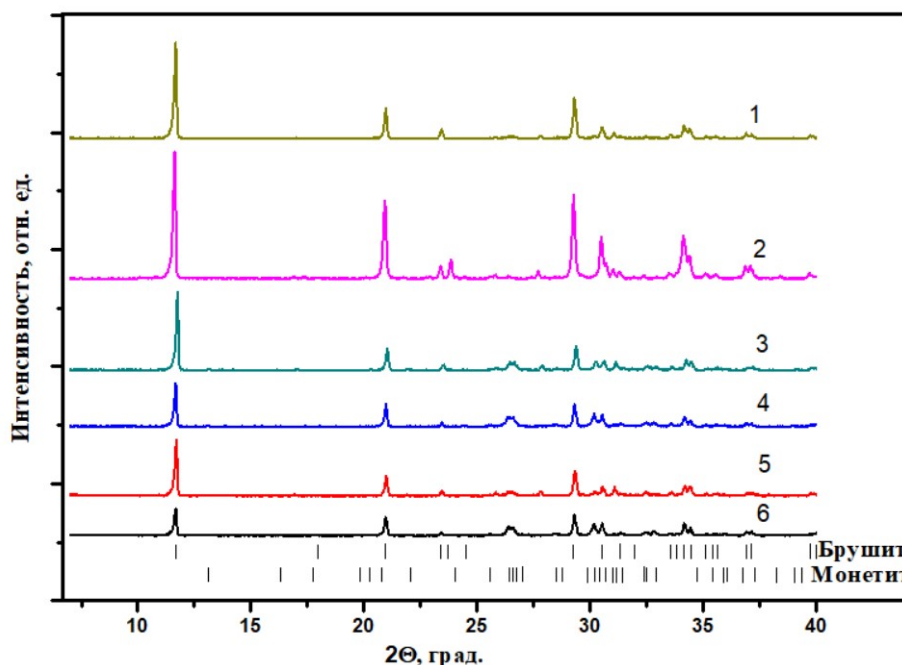


Рис. 19. Дифрактограммы цементов, полученных из -ТКФ, с частичным замещением Са на На. 1- β -ТКФ-Na-98-2%, 3- β -ТКФ-Na-95-5%, 5- β -ТКФ-Na-90-10% затворенные с H_3PO_4 3М, 2- β -ТКФ-Na-98-2%, 4- β -ТКФ-Na-95-5%, 6- β -ТКФ-Na-90-10% затворенные с H_2O .

Таблица 5. Соотношение фаз в цементах, полученных из ТКФ, замещенного CaNaPO_4 .

соотношение ТКФ и CaNaPO_4 , %	Затворение водой		Затворение кислотой	
	Брушит, %	Монетит, %	Брушит, %	Монетит, %
90-10	45,4	54,6	84,6	15,4
95-5	50	50	76	24
98-2	75,6	24,4	91	9

Таблица 6. Соотношение фаз в цементах, полученных из ТКФ, замещенного CaKPO_4 .

соотношение ТКФ и CaKPO_4 , %	Затворение водой		Затворение кислотой	
	Брушит, %	Монетит, %	Брушит, %	Монетит, %
90-10	100	0	59	41
95-5	100	0	95	5

98-2	100	0	100	0
------	-----	---	-----	---

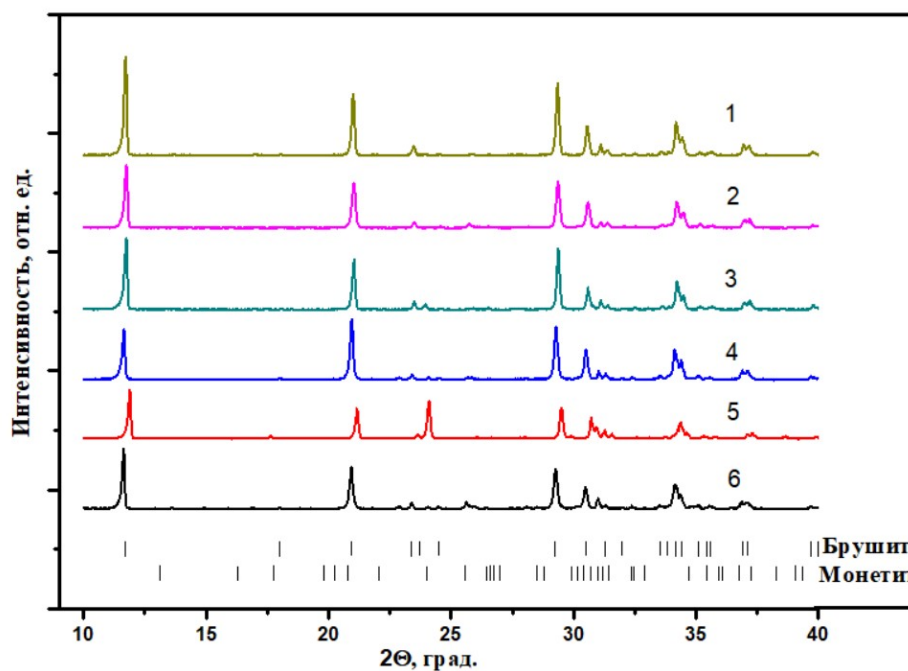


Рис. 20. Дифрактограммы цементов, полученных из -ТКФ, с частичным замещением Са на K^+ . 1- β -ТКФ-К-98-2%, 3- β -ТКФ-К-95-5%, 5- β -ТКФ-К-90-10% затворенные с H_3PO_4 3М, 2- β -ТКФ-К-98-2%, 4- β -ТКФ-К-95-5%, 6- β -ТКФ-К-90-10% затворенные с H_2O .

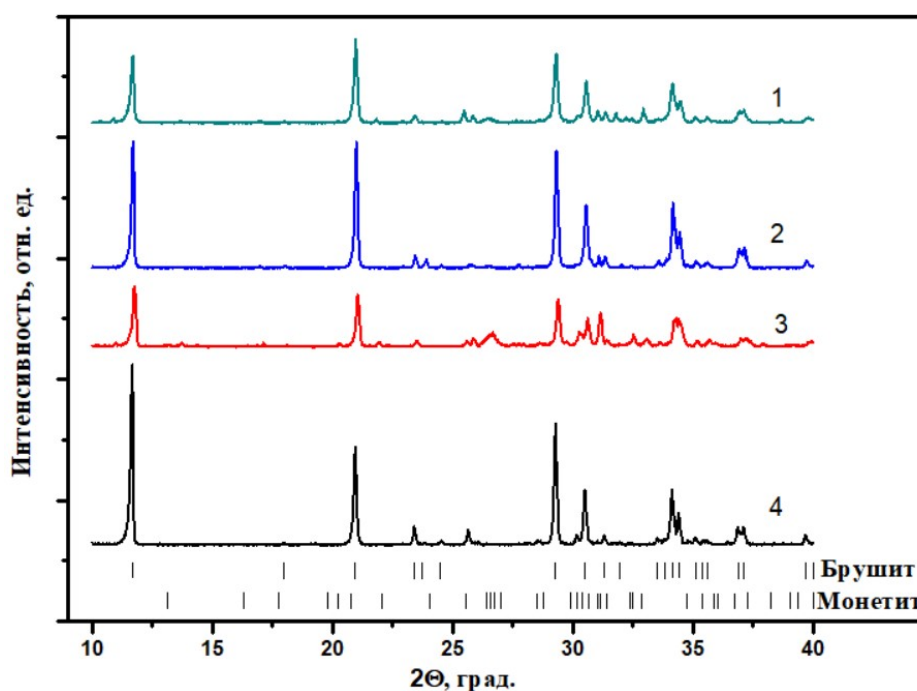


Рис. 21. Дифрактограммы цементов, полученных из β -ТКФ, с частичным замещением PO_4^{3-} на SO_4^{2-} . 1- β -ТКФ- SO_4^{2-} -90-10%, 3- β -ТКФ- SO_4^{2-} -95-5%, затворенные с H_3PO_4 3М, 2- β -ТКФ- SO_4^{2-} -90-10%, 4- β -ТКФ- SO_4^{2-} -95-5% затворенные с H_2O .

Таблица 7. Соотношение фаз в цементах, полученных из ТКФ, замещенного CaSO_4 .

соотношение ТКФ и CaSO_4 , %	Затворение водой		Затворение кислотой	
	Брушит, %	Монетит, %	Брушит, %	Монетит, %
90-10	91	9	89	11
95-5	90	10	72	28

На рис. 22 представлены данные РФА для цемента, полученного из α -ТКФ с замещением на SiO_4^{4-} . Как можно увидеть из рисунка, при получении брушитных цемента из β -ТКФ с ионом SiO_4^{4-} , преобладающей фазой оказывается монетит. Образование фазы монетита, скорее всего, связано из-за быстрой схватывании цементной пасты (5 сек.). Образование стабильной фазы α -ТКФ, связано с незначительными добавками силиката кальция (Ca_2SiO_4), что приводит к переходу из β - в α - форму ТКФ. Для полученных цементных образцов (с катионным и анионным замещением), с использованием корундовых чисел, были рассчитаны соотношения фаз брушита/монетита, результаты представлены на табл. 8.

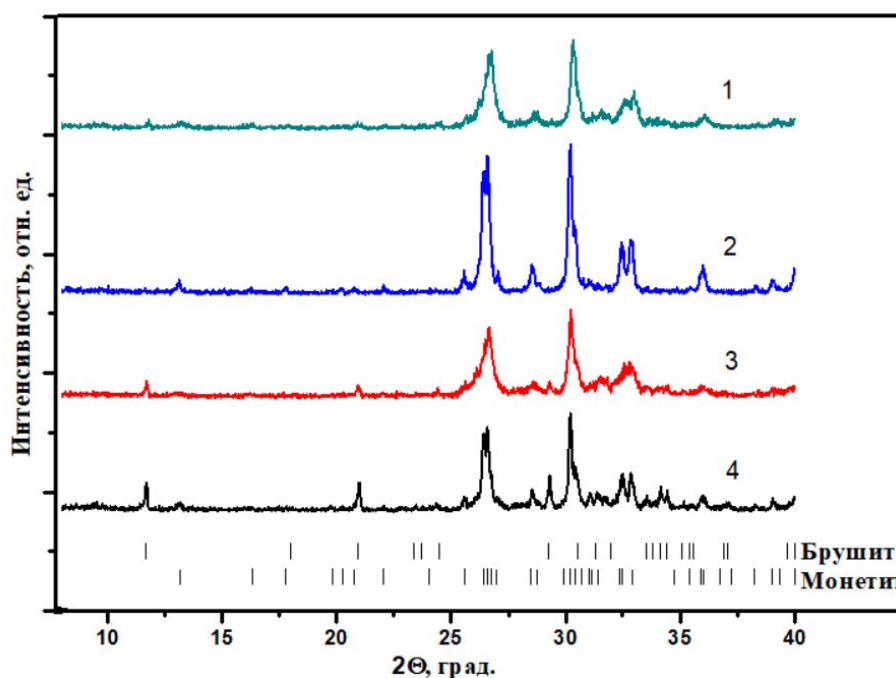
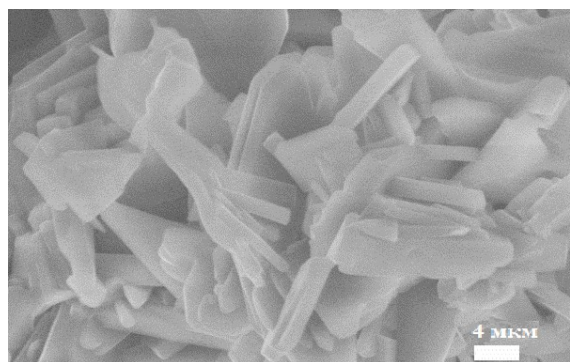


Рис. 22. Дифрактограммы цемента, полученного из α -ТКФ, с частичным замещением PO_4^{3-} на SiO_4^{4-} . 1- α -ТКФ- SiO_4^{4-} -99-1%, 3- α -ТКФ- SiO_4^{4-} -97-3% затворенные с H_3PO_4 3М, 2- α -ТКФ- SiO_4^{4-} -99-1%, 4- α -ТКФ- SiO_4^{4-} -97-3% затворенные с H_2O .

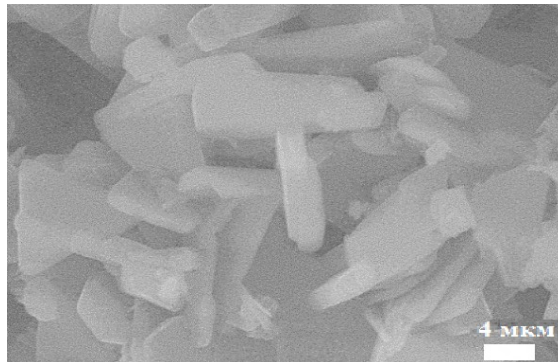
Таблица 8. Соотношение фаз в цементах, полученных из ТКФ, замещенного Ca_2SiO_4 .

соотношение ТКФ и Ca_2SiO_4 , %	Затворение водой		Затворение кислотой	
	Брушит, %	Монетит, %	Брушит, %	Монетит, %
97-3	33	67	36	64
99-1	0	100	6	94

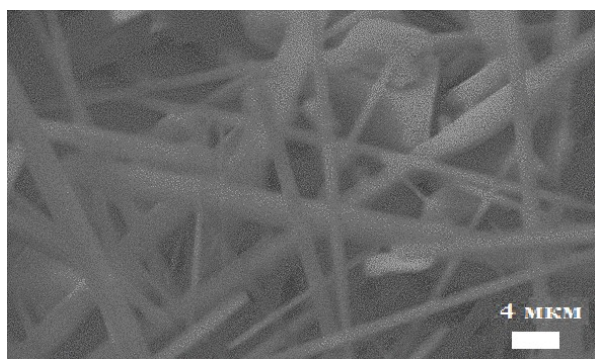
Исследование микроструктуры образцов показало, что различные замещения в структуре α и β ТКФ приводят к изменению микроструктуры получаемых фосфатных цементов, и, таким образом, могут быть использованы для направленного изменения упомянутой микроструктуры и связанных с ней свойств (включая механические характеристики и биорезорбируемость). В цементных образцах, полученных из β -ТКФ с частичным замещением Са на Na можно увидеть (рис. 23) образование плоских частиц микронного размера, как в случае затворения фосфорной кислотой, так и при затворении водой в присутствии 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 с меньшим размером. Подобная 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 фосфат-иона на SiO_4^{4-} (такое замещение стабилизирует α форму ТКФ) образуются большое количество почти сферических частиц, покрытых по поверхности наноразмерными иглами, сходными по морфологию с известными в материаловедении силикатных цементов частицами «C-S-H геля».



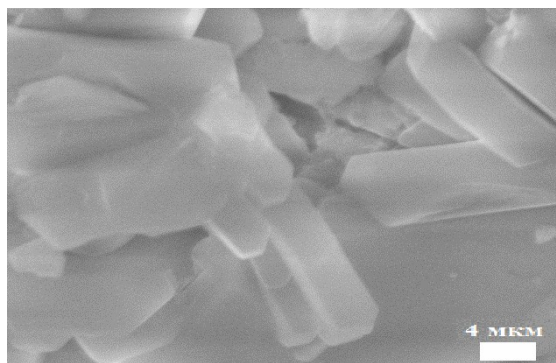
(1)



(2)



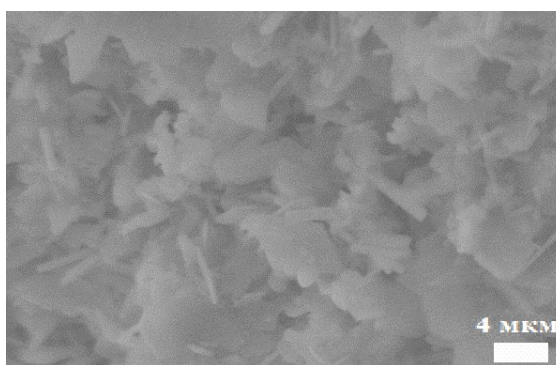
(3)



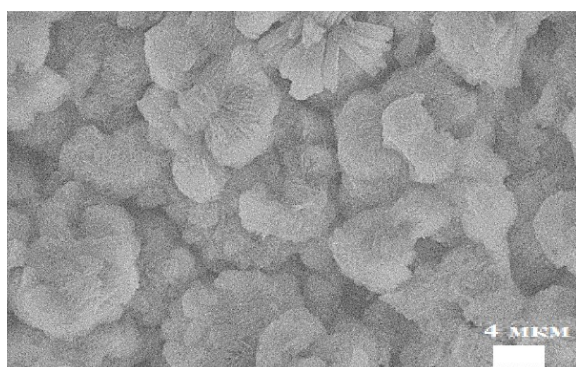
(4)



(5)



(6)



(7)



(8)

Рис. 23. Микрофотографии полученных цементов из ТКФ с замещением катионов и анионов: Na^+ (1, 2), K^+ (3-4), SO_4^{2-} (5-6), SiO_4^{4-} (7-8) (90-10% (для SiO_4^{4-} 97-3%) + H_3PO_4 , слева; 90-10% (для SiO_4^{4-} 97-3%) + H_2O , справа).

Времена схватывания цементов были определены методом Вика, полученные результаты для различных цементных образцов представлены в табл. 9. Из представленных данных можно видеть, что по мере увеличения содержания замещающих, как и катионов, так и сульфатных анионов в β -ТКФ, время схватывания соответствующих цементов также увеличивается. Для α -ТКФ с замещением фосфата на силикат время затвердевания

составило около 5 сек., как подобное быстрое схватывание свойственно для цементов, получаемых из α формы ТКФ. Необходимо отметить, что для потенциальных медицинских применений наблюдаемые времена схватывания слишком малы и требуют добавления в материал замедлителей схватывания.

Таблица 9.

Время схватывания (τ) цементов, получаемых с использованием различных твердых реагентов.

Твердый реагент (см. табл.1)		Затворение 3М H ₃ PO ₄ ; τ , с	Твердый реагент + МКФМ и затворение H ₂ O; τ , с
β -ТКФ-Na	98-2	72	60
	95-5	80	120
	90-10	240	240
β -ТКФ-K	98-2	180	68
	95-5	195	120
	90-10	210	145
β -ТКФ-S	95-5	120	15
	90-10	250	25
α -ТКФ-Si	99-1	5	5
	97-3	5	5

С целью оценки резорбируемости полученных цементов для всех цементных образцов были проведены измерения pH контактирующей с ними воды в течение 16 суток (для измерений смешивались 1 г. цемента и 40 мл H₂O). В результате проведенных измерений было показано, что за время проведения измерений, pH водной фазы не уходит в существенно кислую или щелочную область (рис. 24). На представленных рисунках можно видеть разнонаправленное, а в ряде случаев – немонотонное, изменение pH для различных образцов. Данные изменения могут быть связаны с постепенным переходом брушита в равновесную в этих условиях фазу апатита (в случае спада pH), а процессы, идущие с ростом pH – с реакциями остаточного ТКФ с возможным переходом в октакальциевый фосфат Ca₈(HPO₄)₂(PO₄)₄·5H₂O. Согласно данным измерения кислотности водных растворов – ТКФ

замещенных цементов, значения pH среды варьировались от 5 до 7,5, что говорит о возможном дальнейшем использовании данных образцов для биологических испытаний (in vitro на цитотоксичность, in vivo на биосовместимость и применимость для лечения костных дефектов).

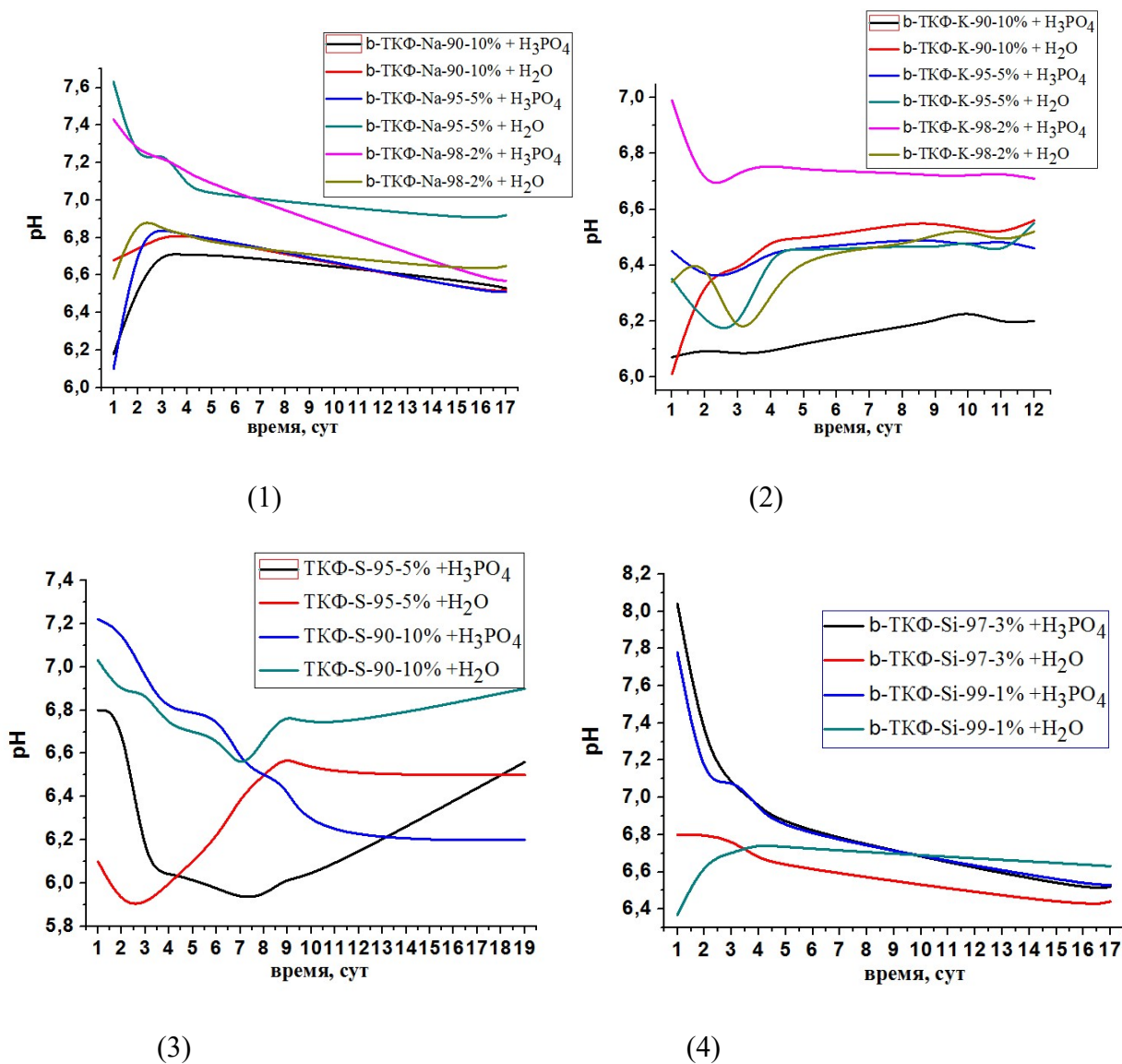


Рис. 24. pH-измерения воды, при длительном контакте с образцами цементов из замещенных ТКФ, затворенных 3М раствором H₃PO₄ 3М или H₂O: 1- β -ТКФ-Na, 2- β -ТКФ-K, 3- β -ТКФ-S, 4- α -ТКФ-Si.

Также было проведено исследование методом РСМА элементного состава образцов, до и после контакта с водой, которое показало, что после длительного контакта с водой остаются (не переходят в раствор) некоторые измеримые количества (в атомных долях) замещающих элементов натрия, калия и серы, хотя и заметно меньшие, чем в затворенных цементах до выдержки в воде. Для цементов, полученных из α -ТКФ с частичным

замещением фосфата на силикат, после контакта с водой наблюдали полное удаление Si из цементов (табл. 10 и 11).

Таблица 10.

Атомные % элементов по данным РСМА в цементах, полученных из замещенных ТКФ (90:10 для Na, K, S и 97:3 для Si) с затворением различными затворяющими жидкостями до длительной выдержки в воде.

Ca	P	O	Na	S	K	Si	
13.38	13.95	72.11	0.56				β -ТКФ, H ₂ O
14.21	13.40	72.05	0.34				β -ТКФ, H ₃ PO ₄ 3М
12.34	11.65	74.42		1.60			β -ТКФ, H ₂ O
11.62	10.73	75.97		1.69			β -ТКФ, H ₃ PO ₄ 3М
11.44	12.49	75.43			0.64		β -ТКФ, H ₂ O
11.94	11.57	75.71			0.78		β -ТКФ, H ₃ PO ₄ 3М
13.26	14.54	71.31				0.9	α -ТКФ, H ₂ O
14.94	14.73	69.77				0.56	α -ТКФ, H ₃ PO ₄ 3М

Таблица 11.

Атомные % элементов по данным РСМА в цементах, полученных из замещенных ТКФ (90:10 для Na, K, Si 97:3 для Si) с затворением различными затворяющими жидкостями после длительной выдержки в воде.

Ca	P	O	Na	S	K	Si	
----	---	---	----	---	---	----	--

12.87	14.27	72.77	0.09				β - ТКФ, H ₂ O
9.77	11.15	79.00	0.08				β -ТКФ, H ₃ PO ₄ 3М
13.53	12.13	74.19		0.14			β - ТКФ, H ₂ O
11.84	11.30	76.45		0.41			β -ТКФ, H ₃ PO ₄ 3М
11.41	11.84	76.70			0.05		β - ТКФ, H ₂ O
11.75	11.35	76.72			0.19		β -ТКФ, H ₃ PO ₄ 3М
14.74	14.43	70.83				-	α - ТКФ, H ₂ O
15.08	14.77	70.15				-	α -ТКФ, H ₃ PO ₄ 3М

5.2. Исследование цементов из замещенных ТКФ, армированных базальтовым волокном.²

Методом РФА были исследованы полученные образцы различного цементов, полученных из твердых растворов на основе ТКФ с различными изоморфными замещениями с добавлением базальтового стекловолокна. Для образцов β -ТКФ-На с мольными соотношениями 90-10%, 95-5% и 98-2% при затворении как кислотой, так и водой образовывались фазы брушита и монетита (рис. 25), а в случае с образцами β -ТКФ-К с мольными соотношениями 90-10%, 95-5% и 98-2% существенно преобладающей фазой являлся брушит, содержание составило в образцах до 91% для β -ТКФ-К-90-10%, затворенного H₂O (рис. 26). По полученным дифрактограммам, как и в случае не

²Материалы данного раздела опубликованы автором в статье [106] в соавторстве с А.В. Кнотько и Я.Ю. Филипповым

содержащих волокна цементов, были рассчитаны соотношения фаз брушита и монетита (табл. 12 и 13).

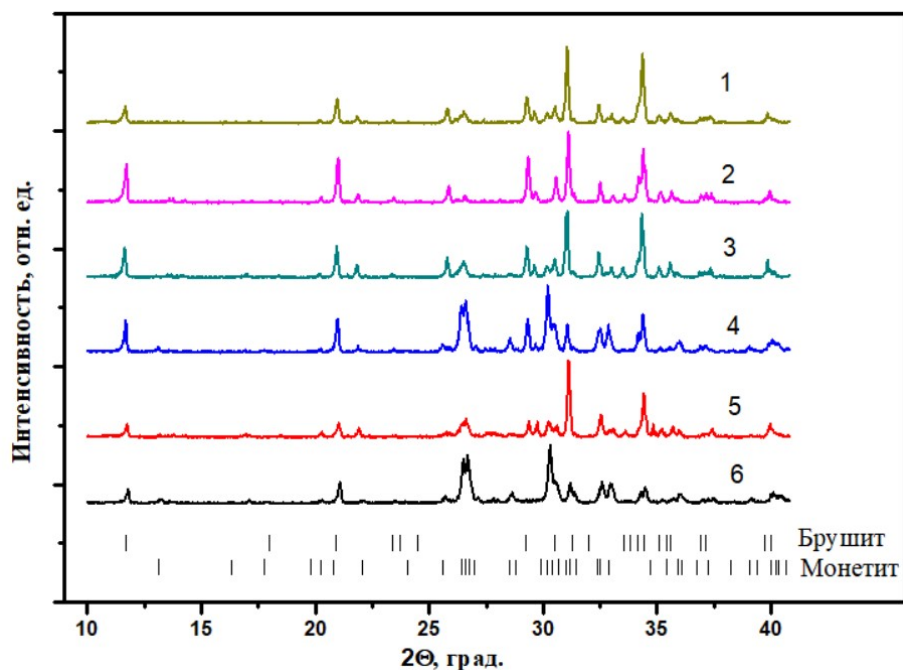


Рис. 25. Дифрактограммы цементов из β -ТКФ, замещенного ионами Na^+ с добавлением стекловолокна. 1- β -ТКФ-Na-98-2%, 3- β -ТКФ-Na-95-5%, 5- β -ТКФ-Na-90-10% затворенные с H_3PO_4 3М, 2- β -ТКФ-Na-98-2%, 4- β -ТКФ-Na-95-5%, 6- β -ТКФ-Na-90-10% затворенные с H_2O .

Таблица 12. Соотношение фаз в цементах, полученных из ТКФ, замещенного CaNaPO_4 , с неорганическим стекловолокном.

соотношение ТКФ и CaNaPO_4 , %	Волокно, %	Затворение водой		Затворение кислотой	
		Брушит, %	Монетит, %	Брушит, %	Монетит, %
90-10	5	15	85	15	85
95-5	5	32	68	31	69
98-2	5	38	62	17	83

Таблица 13. Соотношение фаз в цементах, полученных из ТКФ, замещенного CaKPO_4 , с неорганическим стекловолокном.

соотношение ТКФ и CaKPO_4 , %	Волокно, %	Затворение водой		Затворение кислотой	
		Брушит, %	Монетит, %	Брушит, %	Монетит, %
90-10	5	91	9	36	64

95-5	5	86	14	40	60
98-2	5	56	44	42	58

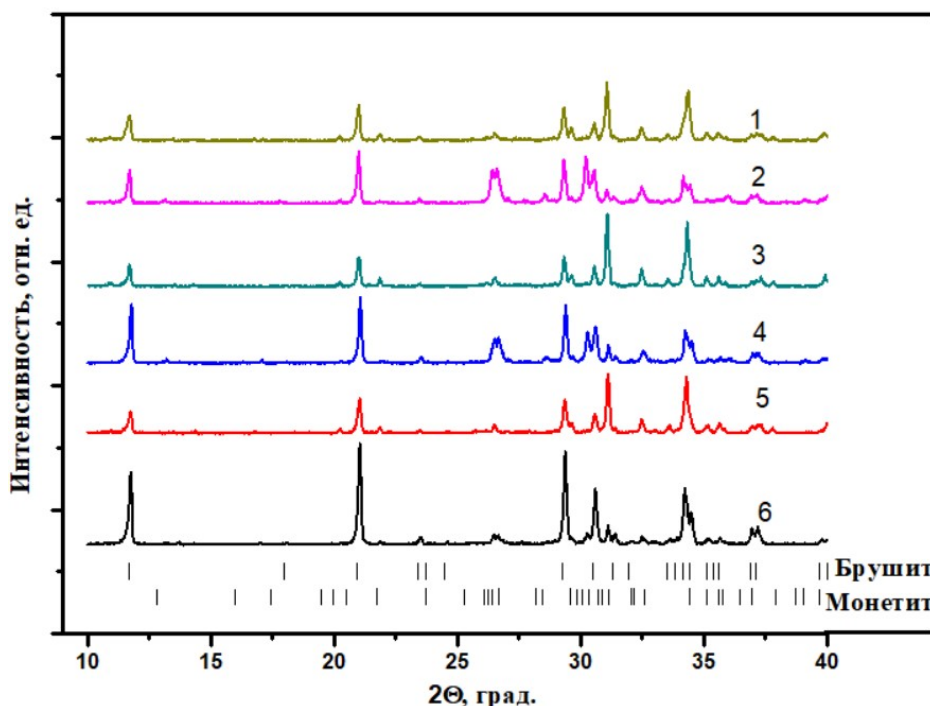


Рис. 26. Дифрактограммы цементов из β -ТКФ замещенного ионами K^+ с добавлением стекловолокна. 1- β -ТКФ-К-98-2%, 3- β -ТКФ-К-95-5%, 5- β -ТКФ-К-90-10% затворенные с H_3PO_4 3М, 2- β -ТКФ-К-98-2%, 4- β -ТКФ-К-95-5%, 6- β -ТКФ-К-90-10% затворенные с H_2O .

В случае с цементами из изоморфно замещенных сульфат ионами образцов β -ТКФ после затворении образцов как кислотой, так и водой образуется преимущественно фаза брушита, при этом по РФА (рис. 27) также можно увидеть и образование фазы монетита (табл. 14). На рис. 28 представлены данные РФА для цементов из α -ТКФ, замещенных ионом SiO_4^{4-} . Как можно увидеть из рисунка, при получении брушитных цементов из α -ТКФ, замещенного SiO_4^{4-} , преобладающей фазой для образцов затворенных с H_2O является брушит (соотношение фаз брушит/монетит 80/20%), а для образцов, затворенных 3М раствором H_3PO_4 является фаза монетита (до 85%, табл. 15). При этом, как можно увидеть, для всех армированных образцов, добавление стекловолокна не оказывает существенного влияния на фазовый состав полученных цементных образцов.

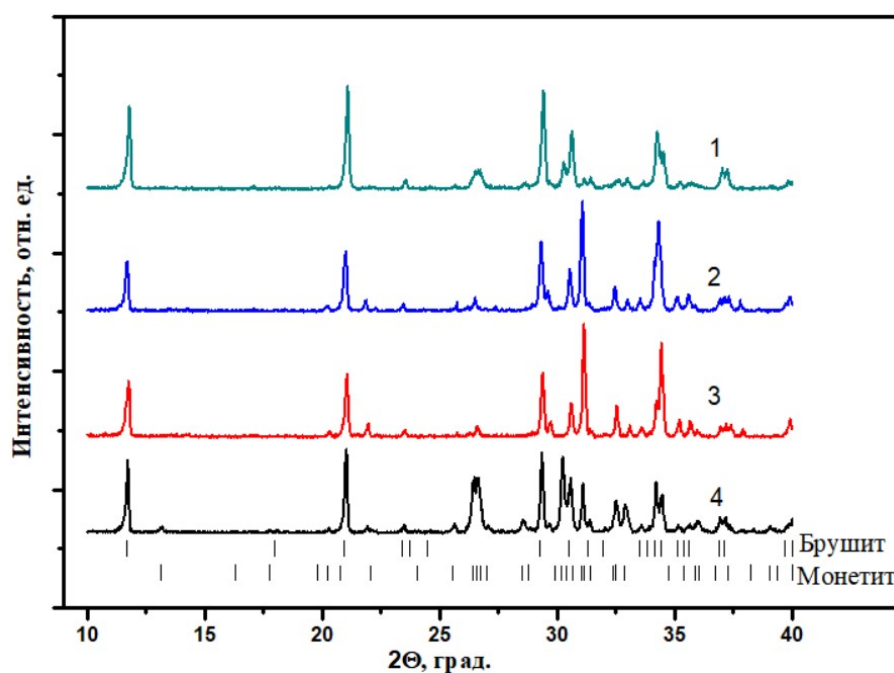


Рис. 27. Дифрактограммы цементов из β -ТКФ замещенного ионами SO_4^{2-} с добавлением стекловолокна. 1- β -ТКФ- SO_4^{2-} -90-10%, 3- β -ТКФ- SO_4^{2-} -95-5%, затворенные с H_3PO_4 3М, 2- β -ТКФ- SO_4^{2-} -90-10%, 4- β -ТКФ- SO_4^{2-} -95-5% затворенные с H_2O .

Таблица 14. Соотношение фаз в цементах, полученных из ТКФ, замещенного CaSO_4 , с неорганическим стекловолокном.

соотношение ТКФ и CaSO_4 , %	Волокно, %	Затворение водой		Затворение кислотой	
		Брушит, %	Монетит, %	Брушит, %	Монетит, %
90-10	5	48	52	89	11
95-5	5	78	22	71	29

Таблица 15. Соотношение фаз в цементах, полученных из ТКФ, замещенного Ca_2SiO_4 , с неорганическим стекловолокном.

соотношение ТКФ и Ca_2SiO_4 , %	Волокно, %	Затворение водой		Затворение кислотой	
		Брушит, %	Монетит, %	Брушит, %	Монетит, %
97-3	5	80	20	15	85
99-1	5	84	16	18	82

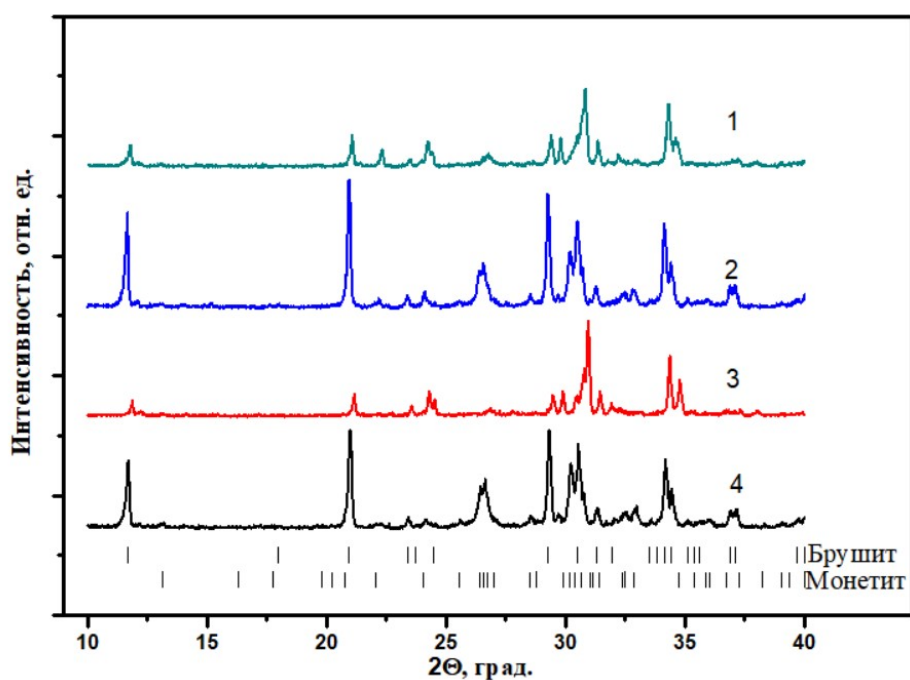
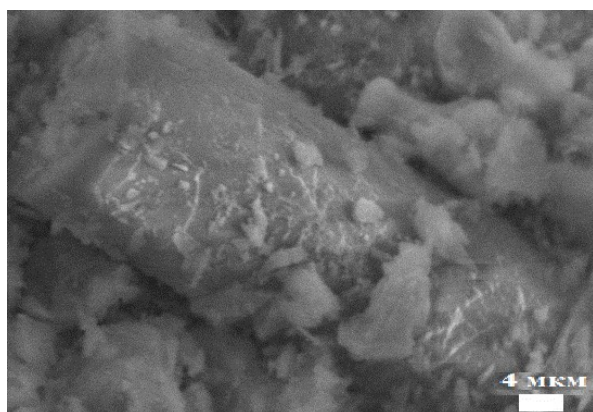


Рис. 28. Дифрактограммы цементов из α -ТКФ замещенного ионами SiO_4^{4-} с добавлением стекловолокна. 1- α -ТКФ- SiO_4^{4-} -99-1%, 3- α -ТКФ- SiO_4^{4-} -97-3% затворенные с H_3PO_4 3М, 2- α -ТКФ- SiO_4^{4-} -99-1%, 4- α -ТКФ- SiO_4^{4-} -97-3% затворенные с H_2O .

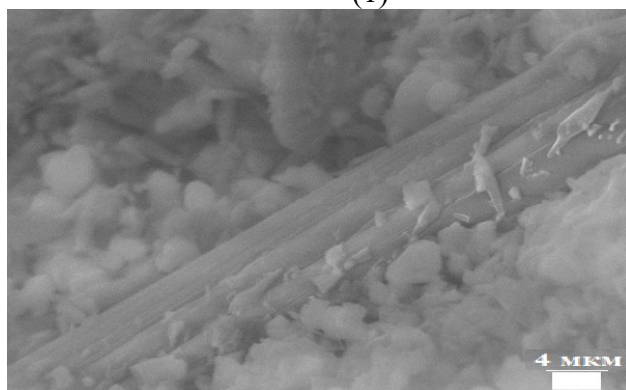
По проведенному микроструктурному анализу армированных образцов (рис. 29), можно сказать, что при добавлении наполнителя индивидуальная морфология на прилегающих к волокну участках во всех образцах теряется, в то время как ранее для не содержащих силикатные волокна цементных образцов полученных из замещенных на катионы Na^+ , K^+ или анионы SiO_4^{4-} , SO_4^{2-} ТКФ, получили микрочастицы характерной для соответствующих фаз формы. При этом на поверхности армирующих волокон, находящихся в цементных образцах, наблюдаются следы химического взаимодействия (под воздействием жидкой среды, в цементных образцах, на поверхности волокна появляются шероховатости, трещины и новые частицы) волокна с жидкой средой затворения и формирование частиц цементных новообразований. Исследования методом РСМА элементного состава поверхности волокон и прилегающей к волокнам кальций-фосфатной цементной матрицы показало значительное обогащение поверхности волокна фосфором и меньшее, но заметное обогащение матрицы кремнием из состава силикатного волокна, которое, вероятно, и определяет наблюдаемые изменения микроструктуры цементной матрицы. Так же очевидно, что данный ионный обмен будет влиять и на pH среды вблизи поверхности волокна. Таким образом, микроструктурное исследование позволяет сделать предположение, что силикатное (на основе базальта) стекловолокно имеет хорошую адгезию к частицам новых фаз, образующихся при схватывании и твердении кальций-фосфатных цементов.



(1)



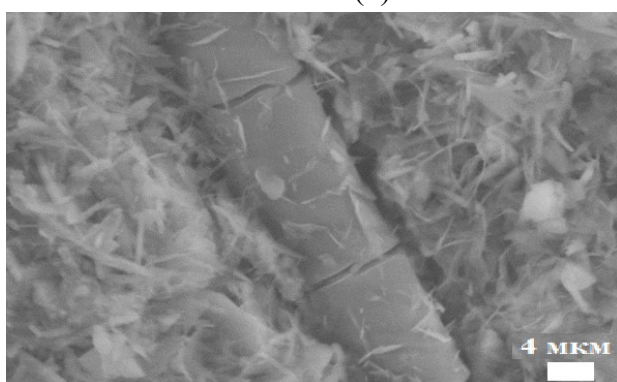
(2)



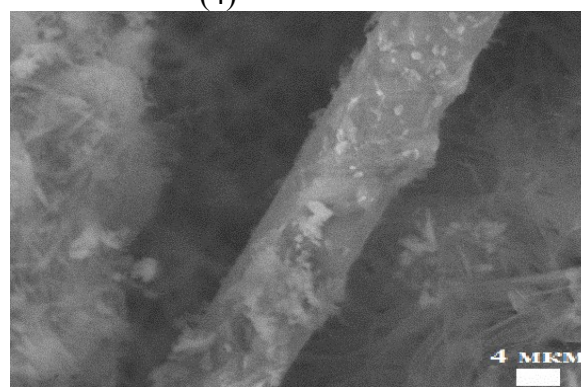
(3)



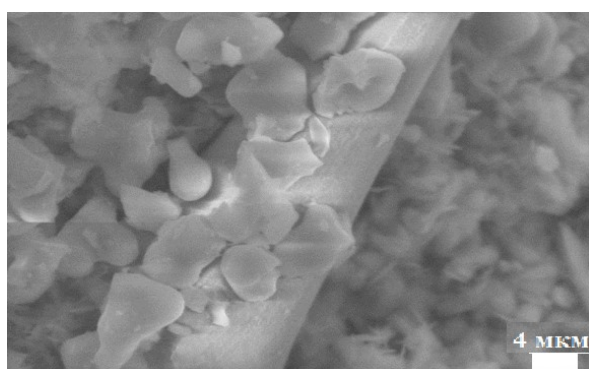
(4)



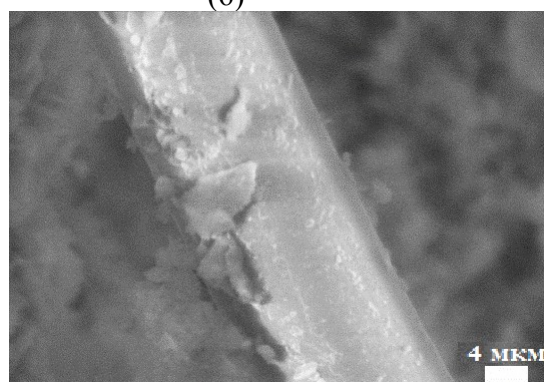
(5)



(6)



(7)

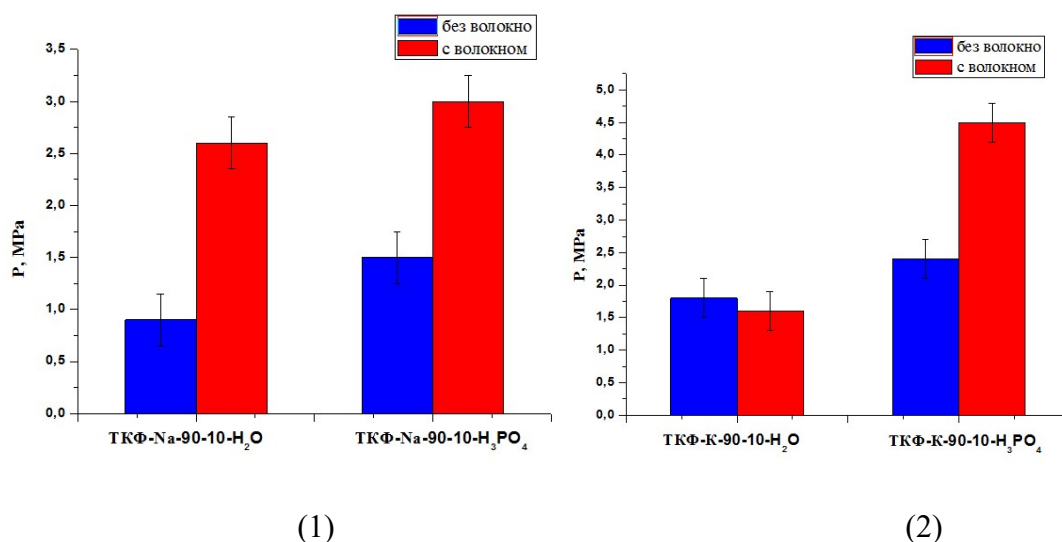


(8)

Рис. 29. Микрофотографии цементов с добавлением стекловолокна, полученных из замещенных ТКФ: Na^+ (1-2), K^+ (3-4), SO_4^{2-} (5-6), SiO_4^{4-} (7-8) (90-10% (для SiO_4^{4-} 97-3%) + H_3PO_4 , слева; 90-10% (для SiO_4^{4-} 97-3%) + H_2O , справа).

Механические испытания на сжатие цементных образцов с армирующим стекловолокном и без него проводили на универсальной испытательной машине Р-05, снабженной многоканальной измерительной системой Spider (Германия). При этом использованное в эксперименте отношение высоты к диаметру цилиндрических образцов (1,5) позволяет считать происходящее хрупкое разрушение образцов скалыванием, происходящим под действием почти исключительно сдвиговой нагрузки, с чем связаны относительно невысокие измеренные значения предела прочности (рис.30). Из представленных на рис.30 данных можно видеть, что для цементных образцов, полученных из Na замещенного ТКФ (рис. 30, 1), в результате армирования прочность возрастает в 2 – 3 раза в зависимости от способа затворения, для цементов из β -ТКФ-К (рис. 30, 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%. Образцы цементов из сульфат-замещенного ТКФ показали наименьшую прочность среди исследованных образцов (рис. 30, 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. 30, 4).

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.



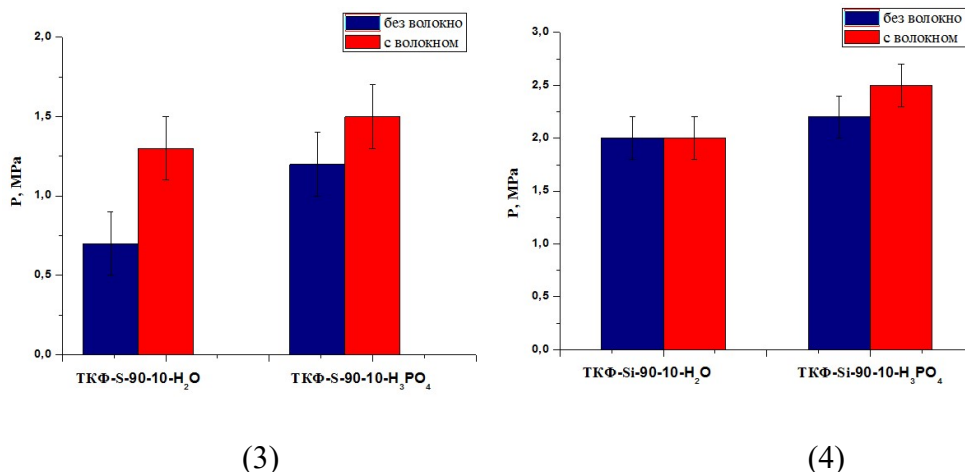


Рис. 30. Результаты механических испытаний на сжатие цементов из ТКФ с замещением катионов и анионов: Na^+ (1), K^+ (2), SO_4^{2-} (3), SiO_4^{4-} (4), затворенных различными затворяющими жидкостями.

Для всех образцов было проведено рН измерения в течение 16 суток (1 г. сухой смеси в 40 мл H_2O), полученные результаты оказались, в целом, сходными с ранее рассмотренным случаем цементов без базальтового волокна (рис. 31, 32).

Время схватывания образцов определяли методом Вика, исходя из стехиометрических соотношений были добавлены 3М раствор H_3PO_4 и твердый МКФМ с водой, для каждого образца были определены время затвердевания, которые представлены в таблице 16. По таблице видно, что с наполнителем время схватывания уменьшается, чем без нее (9). Для образцов β -ТКФ-Na, β -ТКФ-K, β -ТКФ-S времена схватывания оказались невелики и составляло до 30 сек. Для α -ТКФ-Si время затвердевания составило около 5 сек., так как подобное быстрое схватывание свойственен для α формы ТКФ.

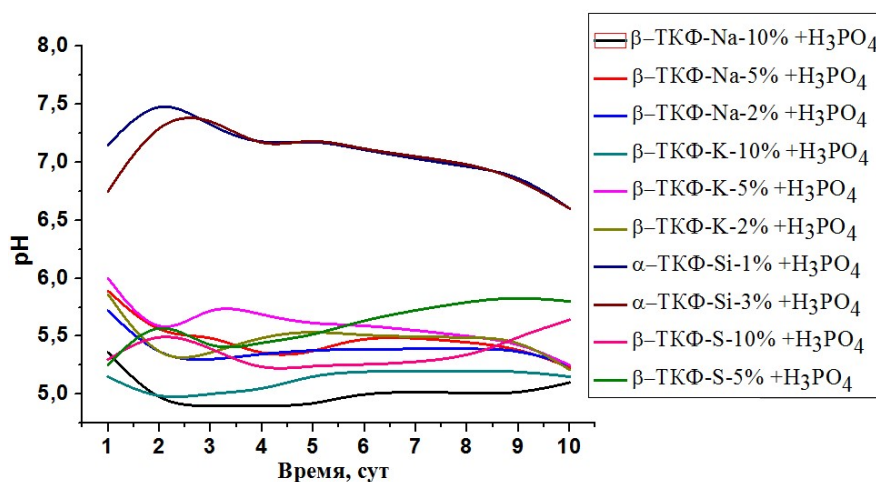


Рис. 31. pH-измерения воды при длительном контакте с цементами из замещенных ТКФ с волокном, затворенные 3М раствором H_3PO_4 : 1- β -ТКФ-Na, 2- β -ТКФ-K, 3- β -ТКФ-S, 4- α -ТКФ-Si.

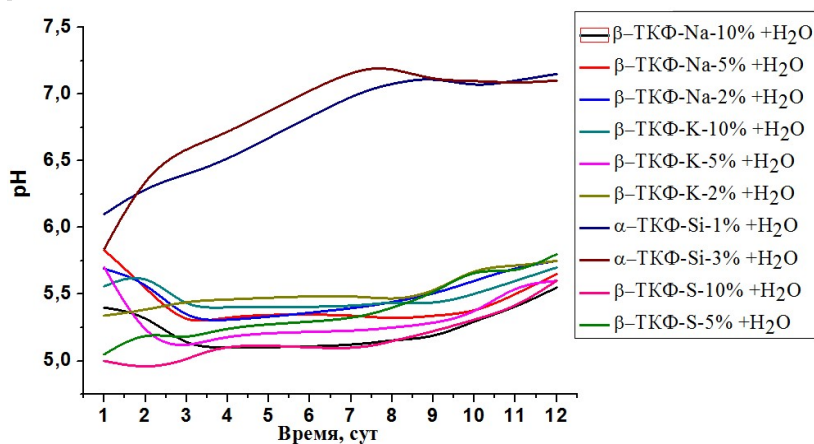


Рис. 32. pH-измерения воды при длительном контакте с цементами из замещенных ТКФ с волокном, затворенные водой: 1- β -ТКФ-Na, 2- β -ТКФ-K, 3- β -ТКФ-S, 4- α -ТКФ-Si.

5.3. Расчетная оценка энергий точечных дефектов в ТКФ.³

Для понимания термодинамических аспектов природы влияния гетеровалентного замещения на поведение замещенного ТКФ был проведен атомистические расчеты энергий точечных дефектов в α - и β - формах ТКФ.

Как было указано в разделе 4.5.6., расчеты проводились в рамках двух модельных подходов к описанию химической связи в рассматриваемых веществах: 1) ионно-ковалентной модели для всех связей с потенциалом межатомного взаимодействия, являющимся комбинацией кулоновского взаимодействия и потенциала Морзе и дробными эффективными зарядами атомов и 2) ионной связи катион-анион, описываемой потенциалом Борна-Майера-Букингема с зарядами ионом, соответствующими формальным и чисто ковалентной связи внутри аниона.

Таблица 16. Время схватывания полученных цементных образцов (в секундах).

	мольные доли, %	H_3PO_4 3М; t, сек.	H_2O ; t, сек.
β -ТКФ-Na	98-2	25	15
	95-5	25	15
	90-10	25	15

³ Материалы данного раздела опубликованы автором в статье [107] в соавторстве с А.В. Кнотько и Н.Н.Ереминым

β -ТКФ-К	98-2	25	25
	95-5	25	30
	90-10	25	30
β -ТКФ-S	95-5	5	10
	90-10	5	10
α -ТКФ-Si	99-1	3	5
	97-3	3	5

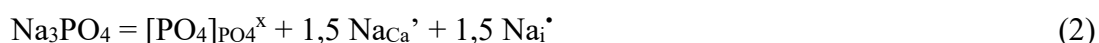
Как показали проведенные расчеты энергетической оптимизации структур α - и β -форм ТКФ, первый подход дает существенно лучшее описание структуры (изменение в результате оптимизации по энергии параметров элементарной ячейки β -ТКФ – 0,38-0,69%, изменение объема элементарной ячейки 0,12%), но получаемые 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 порядка 2%) хуже описывает параметры элементарной ячейки и координаты атомов. Поскольку при расчете энергии дефектов (энергия дефекта – разность энергии кристалла с дефектом и энергии бездефектного кристалла) производится оптимизация положений атомов на некотором расстоянии до дефекта, для дальнейших расчетов был выбран первый подход. полученные таким образом и использованные в дальнейших расчетах энергий дефектов параметры потенциала приведены в табл.17. 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 (1), не может считаться физически адекватной при описании ковалентной связи Р-О в фосфатном ионе. По этой причине, при сравнении энергий дефектов целесообразно использовать не абсолютные значения, полученные при расчете, а нормированные, например, на энергию решетки β - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, приходящуюся на одну формульную единицу (61,1 эВ или 5,89 МДж/моль для используемых потенциалов межатомного взаимодействия и зарядов атомов).

Таблица 17. Использованные параметры потенциала межатомного взаимодействия (потенциал Морзе (1)).

Заряды на атомах: $q(\text{Ca}^{+2}) = 1.0667 e_0$, $q(\text{Na}^{+1}, \text{K}^{+1}) = 0.5333 e_0$,
--

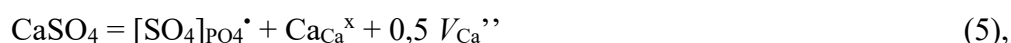
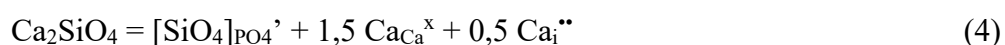
$q(\text{Si}^{+4}) = 0.6667e_0, q(\text{S}^{+6}) = 1.7333e_0, q(\text{P}^{+5}) = 1.2 e_0, q(\text{O}) = -0.7 e_0$			
Связь	$D, \text{эВ}$	$\alpha, \text{\AA}^{-1}$	$r_0, \text{\AA}$
O-O	0.0187	1.37	3.64
P-O	0.446	3.264	1.609
Ca-O	0.0145	2.318	2.893
Na-O	0.023	1.725	3.012
K-O	0.0116	2.06	3.31
Si-O	0.025	2.548	2.117
S-O	0.336	1.498	2.086

В гексагональной структуре β -ТКФ (структура витлокита) присутствуют 5 позиций Ca (одна из которых заполнена наполовину) и 3 позиции фосфатных групп [40], а в моноклинной структуре α -ТКФ – 18 позиций кальция и 12 позиций фосфатных групп [41]. Расчет энергий вакансий кальция для различных его позиций в структуре β -ТКФ для значения (нормированные, как было указано выше) 0,074 для наполовину заполненной позиции 4 (см. табл.18) и 0,118 – 0,128 для остальных позиций, причем эти энергии, в целом, согласуются с значениями сумм обратных расстояний Ca-O для первой координационной сферы Ca (в оптимизированной по энергии ячейке). Энергии замещения Ca на Na или K меняются, в целом, сходным образом, составляя, соответственно, 0,032 и 0,070 – 0,075 для случая Na, 0,041 и 0,085 – 0,096 для случая более крупного K, причем различия в энергиях замещения Ca в различных позициях структуры β -ТКФ на Na или K хорошо коррелируют с размерами замещающих атомов и занимаемых ими позиций (табл. 18). Поскольку энергии как замещения на Na или K, так и вакансий Ca в позиции Ca 4 (см. табл. 18) существенно меньше энергий дефектов в других Ca позиций, указанные дефекты образуются в структуре β -ТКФ именно в позиции Ca 4 по квазихимическим реакциям



при этом междоузельные атомы Na или K также идут в частично занятую позицию Ca 4, тогда энергии таких дефектов равны $E(\text{M}_i') = E(\text{M}_{\text{Ca}}') - E(V_{\text{Ca}}'')$, а энергии $\text{M}_{\text{Ca}}' + \text{M}_i'$, образующихся по реакциям (2) и (3) составляют $2E(\text{M}_{\text{Ca}}') - E(V_{\text{Ca}}'')$, что дает значения – 0,010 для M=Na и +0,008 для M=K. Замещение именно в частично занятую позиция Ca4 подтверждается и данными многочисленных исследований изоструктурных витлокиту соединений, см., например, работы [108, 109].

При замещении в β -ТКФ фосфатной группы на ортосиликатную или сульфатную для различных позиций фосфата (эти дефекты описывались как замещения Р на Si или соответственно) энергии дефектов составили относительно распада на атомные ионы (т.е. с диссоциацией анионных групп) 0,164 – 0,168 для замещения на силикат и -0,124 – -0,128 для замещения на сульфат, а поправкой на энергии диссоциации (при используемых в работе потенциалах межатомных взаимодействий и зарядах атомов) ортосиликатных, сульфатных и фосфатных ионов (т.е. при распаде без их диссоциации) - -0,053 - -0,057 и 0,058 – 0,062 соответственно, (табл. 19). Анионные замещения в ТКФ происходят по квазихимическим реакциям



причем для β -ТКФ дефекты Са образуются в позиции Са 4, отсюда суммарные энергии образующихся при таком замещении дефектов равны -0,090 -0,094 и 0,095 – 0,099 для ортосиликата и сульфата соответственно.

Для α -ТКФ были проведены расчеты энергий образования вакансий Са, замещения Са на Na или К, а также энергии внедрения Na, К или Са в 6 вакантных структурных позиций относительно структуры глазерита [41]. Для 18 позиций Са в структуре α -ТКФ энергии замещения кальция на натрий или калий составили 0,068 – 0,080 и 0,080 – 0,092 соответственно (табл. 20), причем без резко выпадающих из общей группы значений, а энергии внедрения в упомянутые выше вакантные позиции структуры глазерита составили для Na -0,022 – -0,030, для К -0,011 - -0,018 и для Са -0,067 – -0,083 (табл.22). Величины энергий замещения Са на Na или К в структурах β - и α - ТКФ оказались близкими (за исключением наполовину заполненной позиции Са 4 β -ТКФ), различие между энергиями замещения на Na и К в обеих модификациях ТКФ связано с различием размеров ионов Na и К. Для энергий вакансий в Са позициях структуры α -ТКФ были получены значения 0,110 – 0,127 (табл. 20), при этом позиции с минимальной энергией дефекта для случаев замещения Са на Na или К и вакансий Са совпадают (позиция Са 12, табл. 20), однако относительное отличие этой энергии от следующей по величине для случая вакансий Са в несколько раз больше. Замещение Са на Na или К в α -ТКФ также как и в β -ТКФ протекает по квазихимическим уравнениям (2) и (3), энергии образования $\text{M}_{\text{Ca}}' + \text{M}_i^{\bullet}$ для дефектов в α -ТКФ с минимальными величинами энергий соответствующих точечных дефектов составляют +0,038 для Na и +0,062 для К, а разности энергий $\text{M}_{\text{Ca}}' + \text{M}_i^{\bullet}$ для α - и β -ТКФ равны +0,048 для Na и +0,054 для К. Полученные значения на качественном уровне согласуются (в предположении, что α форма ТКФ стабилизируется при высоких температурах энтропийным фактором, составляющим, учитывая коэффициенты в

уравнениях (2) и (3), при температуре перехода из β в α форму для незамещенного ТКФ (1423 K) величину около -0,075 на формульную единицу $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ с экспериментально полученными фазовыми диаграммами систем $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 - \text{NaCaPO}_4$ [57] и $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 - \text{KCaPO}_4$ [58], на которых наблюдается в первом случае медленное снижение, а во втором – медленное повышение температуры перехода β -ТКФ в α форму с ростом содержания щелочного металла в твердом растворе. Наличие энтропийной стабилизации α -ТКФ связано, вероятно, с наличием в этой структуре упоминавшихся ранее 6 вакантных структурных позиций относительно структуры глазерита, которые могут частично заселяться при высоких температурах. С этим же частичным заселением междоузельных 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 (0.004 на формульную единицу $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$) 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.

Энергии замещения в α -ТКФ фосфата (12 позиций) на ортосиликат и сульфат оказались близкими к вышеприведенным значениям для β -ТКФ: 0,158 – 0,165 для замещения на силикат и -0,124 - -0,130 для замещения на сульфат без поправки на диссоциацию анионных групп, а с поправкой -0,056 – -0,063 и 0,056 – 0,062 соответственно для случаев ортосиликата и сульфата (табл. 21). Учитывая, что рассматриваемые анионные замещения в соответствии квазихимическими реакциями (4) и (5), энергии образующихся при этом дефектов составляют при образовании точечных дефектов с наиболее низкой энергией -0,105 для ортосиликата и +0,110 для сульфата. Учитывая упоминавшуюся выше энтропийную стабилизацию α формы ТКФ (как было указано ранее, величина энтропийного фактора составляет около -0,075 при 1423K), это хорошо согласуется с экспериментально установленной стабилизацией α -ТКФ при замещении фосфата на силикат [59], тогда как говорить о стабилизации той или иной формы ТКФ при замещении фосфата на сульфат не имеет смысла из-за заметного разложения части сульфатных ионов при высоких температурах, фазовая диаграмма для этой системы в литературе отсутствует.

Сопоставление полученных энергий точечных дефектов в ТКФ с наблюдавшимися в работе микроструктурами получаемых из твердых растворов на основе ТКФ брушитных цементов (рис. 23) на предмет поиска возможных корреляций позволяет отметить, что дополнительное пересыщение системы в реакциях ТКФ одинаковой структурной модификации с одинаковой затворяющей средой закономерно (в силу более быстрого увеличения скорости образования частиц новой фазы по сравнению со скоростью их роста

при увеличении пересыщения системы) приводит к получению более мелких частиц игольчатых брушитных новообразований, формирующих цементный камень. Это хорошо видно при сравнении микрофотографий цементов, полученных из Na или K содержащего β -ТКФ (рис.23 1-4, отрицательные (Na) или слабоположительные (K) энергии дефектов, реакции 2,3, крупные частицы) и из S содержащего β -ТКФ (рис.23 4-5, существенно положительные энергии дефектов, реакция 5, мелкие частицы). Образование весьма мелких игольчатых частиц в случае использования Si содержащего ТКФ (рис. 23 7-8) при существенно отрицательной энергии образования дефектов по реакции 4 связано, вероятно, с их гидросиликатной, а не брушитной природой, как уже было отмечено ранее, а такж со стабилизацией силикатом α формы ТКФ.

Таблица 18. Дефекты в Ca позициях структуры β -ТКФ: нормированные энергии и некоторые геометрические характеристики этих позиций после оптимизации по энергии. Z – сумма обратных расстояний до ближайших атомов O (\AA^{-1})

Позиция Ca	Координаты по [x, y, z]	$Z, \text{\AA}^{-1}$	Среднее расстояние Ca-O, \AA	Энергия вакансии (Ca)	Энергия замещения Ca на Na	Энергия замещения Ca на K
Ca1	x: 0,727 y: 0,861 z: 0,231	2,87	2,44	0,128	0,075	0,088
Ca2	x: 0,619 y: 0,822 z: 0,032	2,87	2,44	0,126	0,073	0,088
Ca3	x: 0,735 y: 0,855 z: 0,127	2,60	2,52	0,118	0,070	0,085
Ca4	x: 0,000 y: 0,000 z: 0,988	1,66	2,67	0,074	0,032	0,041
Ca5	x: 0,000 y: 0,000 z: 0,801	2,64	2,27	0,126	0,073	0,096

Таблица 19. Нормированные энергии дефектов в PO_4^{3-} позициях структуры β -ТКФ.

Позиция Р	Координаты по [x, y, z]	Замещение на SO_4^{2-}	Замещение на SiO_4^{4-}
P1	x: 0.000 y: 0.000 z: 0.066	0.062	-0.057
P2	x: 0.693 y: 0.869 z: 0.934	0.058	-0.053
P3	x: 0.650 y: 0.852 z: 0.832	0.062	-0.053

Таблица 20. Нормированные энергии дефектов в Ca позициях структуры α -ТКФ.

Позиция Ca	Координаты по [x, y, z]	Вакансия (Ca)	Na	K
Ca1	x: 0.396 y: 0.026 z: 0.090	0,119	0,074	0,086
Ca2	x: 0.139 y: 0.049 z: 0.326	0,123	0,077	0,089
Ca3	x: 0.077 y: 0.072 z: 0.045	0,126	0,077	0,089
Ca4	x: 0.147 y: 0.089 z: 0.561	0,127	0,078	0,089
Ca5	x: 0.052 y: 0.089 z: 0.743	0,120	0,072	0,081
Ca6	x: 0.373 y: 0.137 z: 0.340	0,117	0,074	0,087
Ca7	x: 0.120	0,116	0,071	0,082

	y: 0.190 z: 0.949			
Ca8	x: 0.376 y: 0.217 z: 0.685	0,116	0,069	0,081
Ca9	x: 0.386 y: 0.233 z: 0.937	0,117	0,072	0,084
Ca10	x: 0.365 y: 0.255 z: 0.437	0,119	0,075	0,088
Ca11	x: 0.434 y: 0.245 z: 0.221	0,119	0,073	0,085
Ca12	x: 0.151 y: 0.301 z: 0.677	0,110	0,068	0,080
Ca13	x: 0.387 y: 0.349 z: 0.071	0,116	0,071	0,084
Ca14	x: 0.176 y: 0.369 z: 0.322	0,117	0,072	0,084
Ca15	x: 0.106 y: 0.415 z: 0.053	0,121	0,076	0,091
Ca16	x: 0.140 y: 0.425 z: 0.559	0,125	0,080	0,092
Ca17	x: 0.118 y: 0.416 z: 0.792	0,122	0,075	0,087
Ca18	x: 0.351 y: 0.475	0,115	0,071	0,081

	z: 0.310			
--	----------	--	--	--

Таблица 21. Нормированные энергии дефектов PO_4^{3-} позициях структуры α -ТКФ.

Позиция Р	Координаты по [x, y, z]	Замещение на SO_4^{2-}	Замещение на SiO_4^{4-}
P1	x: 0.383 y: 0.136 z: 0.108	0,059	-0,060
P2	x: 0.376 y: 0.129 z: 0.541	0,058	-0,058
P3	x: 0.101 y: 0.193 z: 0.697	0,061	-0,060
P4	x: 0.140 y: 0.211 z: 0.156	0,060	-0,062
P5	x: 0.127 y: 0.310 z: 0.902	0,062	-0,063
P6	x: 0.131 y: 0.296 z: 0.458	0,062	-0,062
P7	x: 0.403 y: 0.362 z: 0.302	0,056	-0,059
P8	x: 0.367 y: 0.369 z: 0.836	0,060	-0,063
P9	x: 0.390 y: 0.475 z: 0.108	0,056	-0,059
P10	x: 0.355 y: 0.463	0,057	-0,057

	z: 0.517		
P11	x: 0.152 y: 0.529 z: 0.706	0,056	-0,056
P12	x: 0.126 y: 0.542 z: 0.160	0,059	-0,058

Таблица 22. Нормированные энергии внедренных атомов в структурные вакансии структуры глазерита в α -ТКФ.

Номер позиции	Координаты по [x, y, z]	Ca	Na	K
1	x: 0.376 y: 0.136 z: 0.829	-0,067	-0,022	-0,013
2	x: 0.122 y: 0.196 z: 0.436	-0,073	-0,027	-0,017
3	x: 0.137 y: 0.302 z: 0.177	-0,073	-0,024	-0,012
4	x: 0.387 y: 0.358 z: 0.572	-0,071	-0,024	-0,011
5	x: 0.363 y: 0.472 z: 0.810	-0,076	-0,026	-0,013
6	x: 0.132 y: 0.534 z: 0.428	-0,083	-0,030	-0,018

5.4. Исследование цементов из замещенных ТКФ, армированных базальтовым волокном, содержащих карбоксиметилцеллюлозу.⁴

Добавление к цементным образцам карбоксиметилцеллюлозы проводилось с целью замедления схватывания до времен, позволяющих провести с медицинскими манипуляциями с рассматриваемыми цементными образцами, а также для повышения прочности цемента за счет дополнительного связывания формирующих его частиц. При использовании для получения кальций-фосфатных цементов, содержащих карбоксиметилцеллюлозу, твердых растворов β -ТКФ-К после затворении образцов как кислотой, так и водой в присутствии МКФМ в составе цемента, по данным РФА образуются фазы брушита и монетита, примерно, в равных количествах (рис. 33). Расчет соотношения фаз по корундовым числам было определено, что в образцах фаза монетита (кроме образца 95-5, H_2O , табл. 23) является преобладающей. Диффрактограммы цементов, полученных из β -ТКФ с замещением PO_4^{3-} на SiO_4^{4-} , представлены на рис. 34. Как можно увидеть из рисунка, при получении брушитных цементов из α -ТКФ с замещенным ионом SiO_4^{4-} , преобладающей фазой, при затворении водой в присутствии МКФМ, и при затворении 3М раствором H_3PO_4 , будет являться брушит, а также остается часть не вступившего в реакцию ТКФ (табл. 24). При этом, сопоставляя полученные результаты с данными полученными ранее, можно увидеть, что добавление стекловолокна и карбоксиметилцеллюлозы не оказывают существенного влияния на фазовый состав получаемых цементных образцов.

Исследование микроструктуры цементной матрицы, содержащий стекловолокно и карбоксиметилцеллюлозу, (рис. 35) показало, что при добавлении наполнителя и вяжущего вещества индивидуальная морфология частиц кальций-фосфатной матрицы вблизи контакта с волокном для исследованных образцов, также, как и в случае цементов с базальтовым волокном, но без КМЦ, теряется, в то время как для неармированных цементов, было показано формирование микрочастиц характерной для соответствующих фаз формы. При этом на поверхности армирующих волокон, находящихся в цементных образцах, наблюдаются следы химического взаимодействия, но заметно менее выраженные, чем для цементов без КМЦ. Исследования методом РСМА элементного состава поверхности волокон и прилегающей к волокнам кальций-фосфатной цементной матрицы дали результаты, сходные с полученными для цементов с базальтовым волокном, но без КМЦ.

⁴Материалы данного раздела опубликованы автором в статье [110] в соавторстве с А.В. Кнотько

Время схватывания всех образцов составляло 10 минут, в то время как для образцов без содержания полимера значение варьировалось от 5 секунд (для альфа ТКФ) до 2,5 минут (для бета ТКФ).

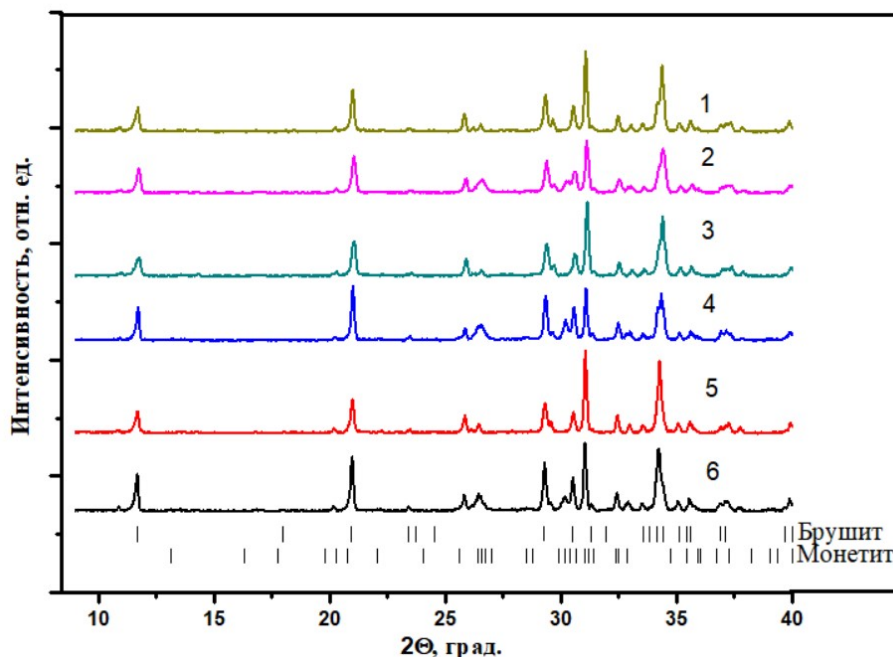


Рис. 33. Образцы цемента из β -ТКФ замещенного ионами K^+ со стекловолокном, содержащие карбоксиметилцеллюлозу. 1- β -ТКФ-К-98-2%, 3- β -ТКФ-К-95-5%, 5- β -ТКФ-К-90-10% затворенные с H_3PO_4 3М, 2- β -ТКФ-К-98-2%, 4- β -ТКФ-К-95-5%, 6- β -ТКФ-К-90-10% затворенные с H_2O в присутствии МКФМ.

На рис. 36 представлены результаты механических испытаний образцов цемента, полученных из ТКФ-К с различной степенью замещения, содержащих базальтовое стекловолокно и карбоксиметилцеллюлозу. Как можно увидеть из рисунка прочность на скалывание 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 в 6 раз больше. С увеличением доли иона K^+ , также можно увидеть увеличение прочностных характеристик синтезированных бруштитных цемента. Кроме значений прочности, по наклону кривой нагружения были посчитаны значения Модуля Юнга (таблица 25) для цемента из К содержащих ТКФ. Для образцов цемента из кремнийсодержащих ТКФ с содержанием карбоксиметилцеллюлозы механические испытания провести не получилось, так как образцы получались очень хрупкими.

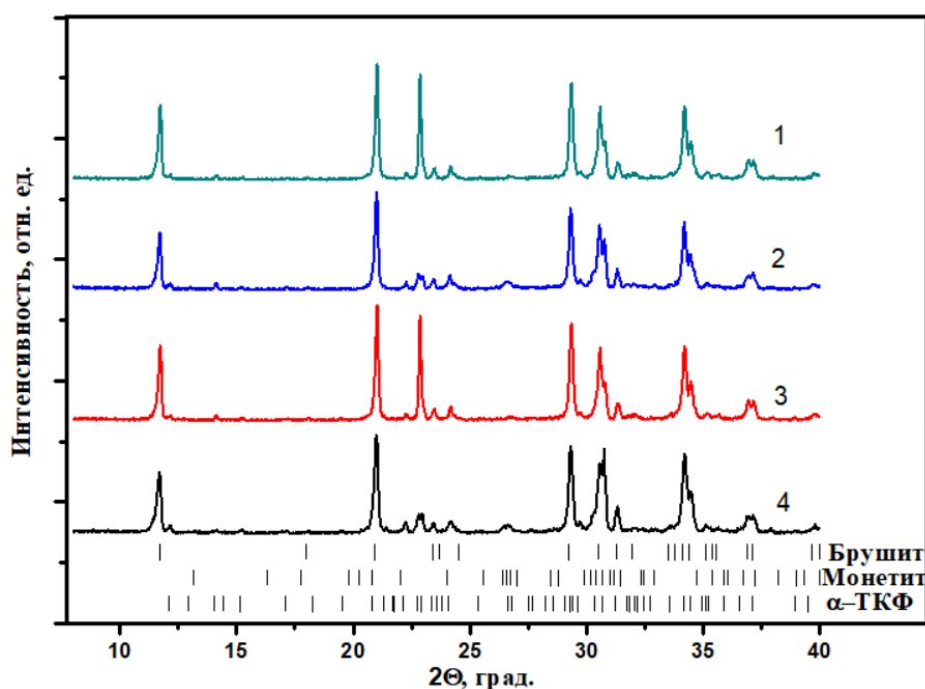


Рис. 34. Образцы цементов из α -ТКФ замещенного ионами SiO_4^{4-} со стекловолокном содержащие карбоксиметилцеллюлозу. 1- α -ТКФ- SiO_4^{4-} -99-1%, 3- α -ТКФ- SiO_4^{4-} -97-3% затворенные с H_3PO_4 3М, 2- α -ТКФ- SiO_4^{4-} -99-1%, 4- α -ТКФ- SiO_4^{4-} -97-3% затворенные с H_2O в присутствии МКФМ.

Таблица 23. Соотношение фаз в цементах, полученных из ТКФ, замещенного CaKPO_4 содержащего стекловолокно и КМЦ.

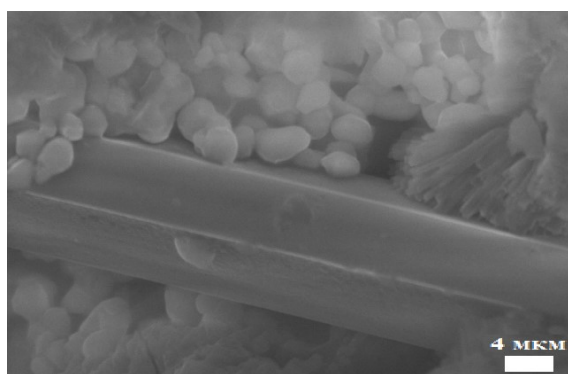
соотношение ТКФ и CaKPO_4 , %	Волокно, %	КМЦ, %	Затворение водой		Затворение кислотой	
			Брушит, %	Монетит, %	Брушит, %	Монетит, %
90-10	5	10	46	54	42	58
95-5	5	10	51	49	38	62
98-2	5	10	47	53	42	58

Для всех полученных цементных образцов, содержащих карбоксиметилцеллюлозу, было проведено измерение pH контактирующей с ними воды в течение до 10 суток (для измерений брались 1 г. затвердевшего цемента и 40 мл дистиллированной воды), в результате проведенных исследований было показано, что за время измерений значения pH среды не уходят в кислый или щелочной диапазон (рис. 37). 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-

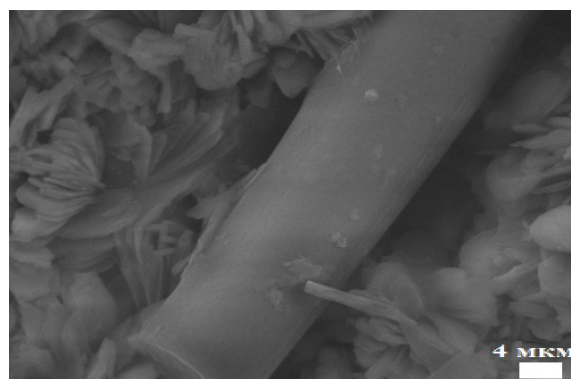
содержащего ТКФ – монотонный рост рН, остающегося при этом в диапазоне значений 5,0 – 7,2. Происходящие при взаимодействии водой процессы, вероятно, аналогичны происходящим в не содержащих КМЦ брушитных цементах.

Таблица 24. Соотношение фаз в цементах, полученных из ТКФ, замещенного Ca_2SiO_4 , содержащего стекловолокно и КМЦ.

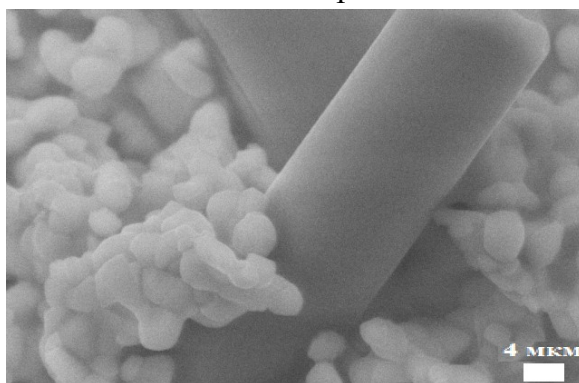
соотношение ТКФ и Ca_2SiO_4 , %	Волокно, %	КМЦ, %	Затворение водой			Затворение кислотой		
			Брушит, %	Монетит, %	α -ТКФ, %	Брушит, %	Монетит, %	α -ТКФ, %
97-3	5	10	53	3	44	61	2	37
99-1	5	10	55	3	42	61	2	37



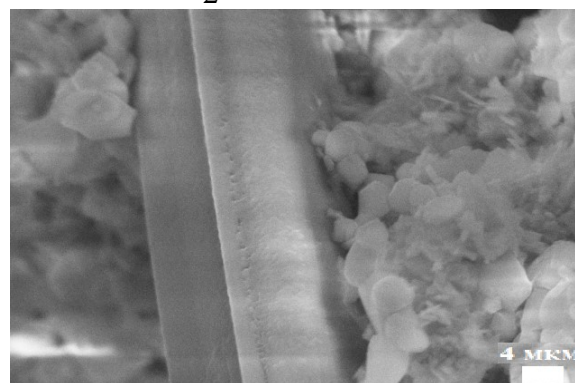
1



2



3



4

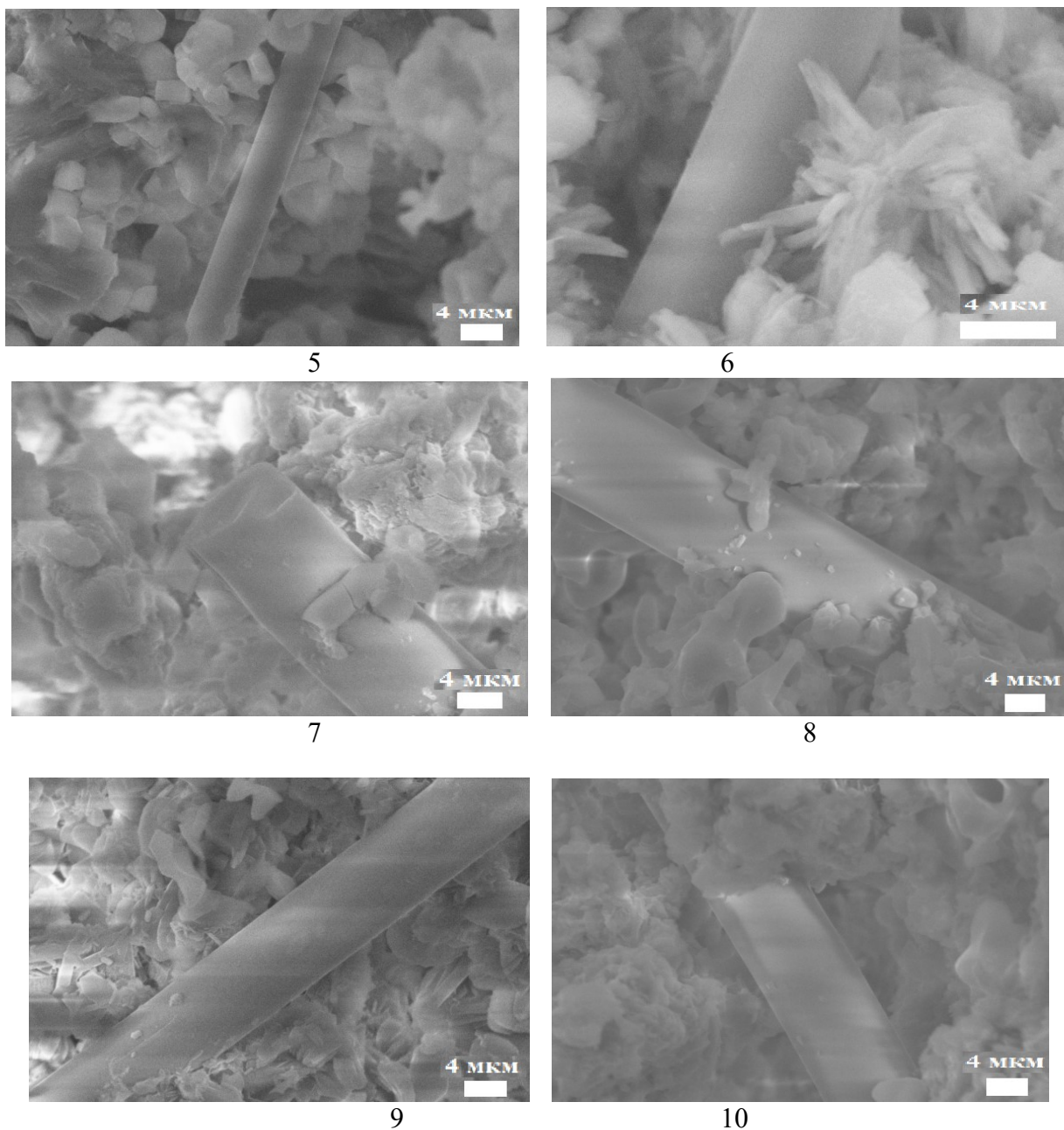


Рис. 35. Микрофотографии цементов, содержащих базальтовое стекловолокно и карбоксиметилцеллюлозу, полученных из ТКФ с замещающими ионами: K^+ (1-6), SiO_4^{4-} (7-10) (составы ТКФ 90-10% (для SiO_4^{4-} 97-3%), затворение 3М H_3PO_4 (1, 3, 5, 7, 9), H_2O в присутствии МКФМ (2, 4, 6, 8, 10).

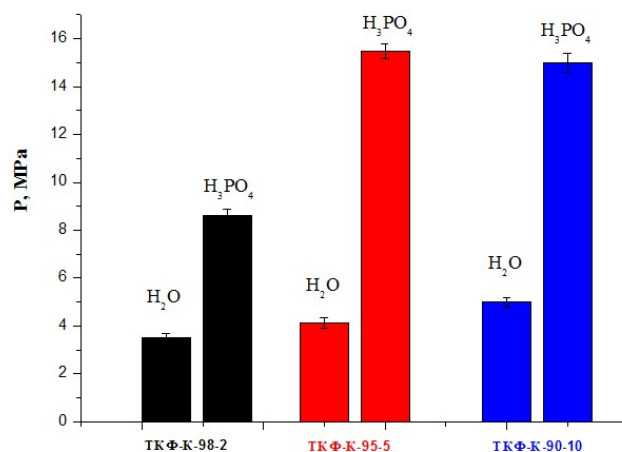


Рис. 36. Механические испытания на сжатие цементов, полученных из ТКФ с замещением катионом K^+ , содержащие базальтовое волокно и карбоксиметилцеллюлозу.

Таблица 25. Значение прочности на скалывание (σ , МПа) и модуля Юнга (E, МПа) для цементов из К замещенного ТКФ, содержащего базальтовое волокно и карбоксиметилцеллюлозу.

Наз. Образца	Среда затворения	σ , МПа	$\Delta\sigma$, МПа	E, МПа	ΔE , МПа
ТКФ-К-98-2	H ₂ O	3,50	$\pm 0,30$	156,5	$\pm 0,3$
ТКФ-К-95-5	H ₂ O	4,12	$\pm 0,40$	170,0	$\pm 0,3$
ТКФ-К-90-10	H ₂ O	5,00	$\pm 0,40$	310,0	$\pm 0,4$
ТКФ-К-98-2	H ₃ PO ₄ , 3М	8,62	$\pm 0,60$	426,0	$\pm 0,4$
ТКФ-К-95-5	H ₃ PO ₄ , 3М	15,49	$\pm 0,60$	730,5	$\pm 0,5$
ТКФ-К-90-10	H ₃ PO ₄ , 3М	15,00	$\pm 0,60$	611,0	$\pm 0,5$

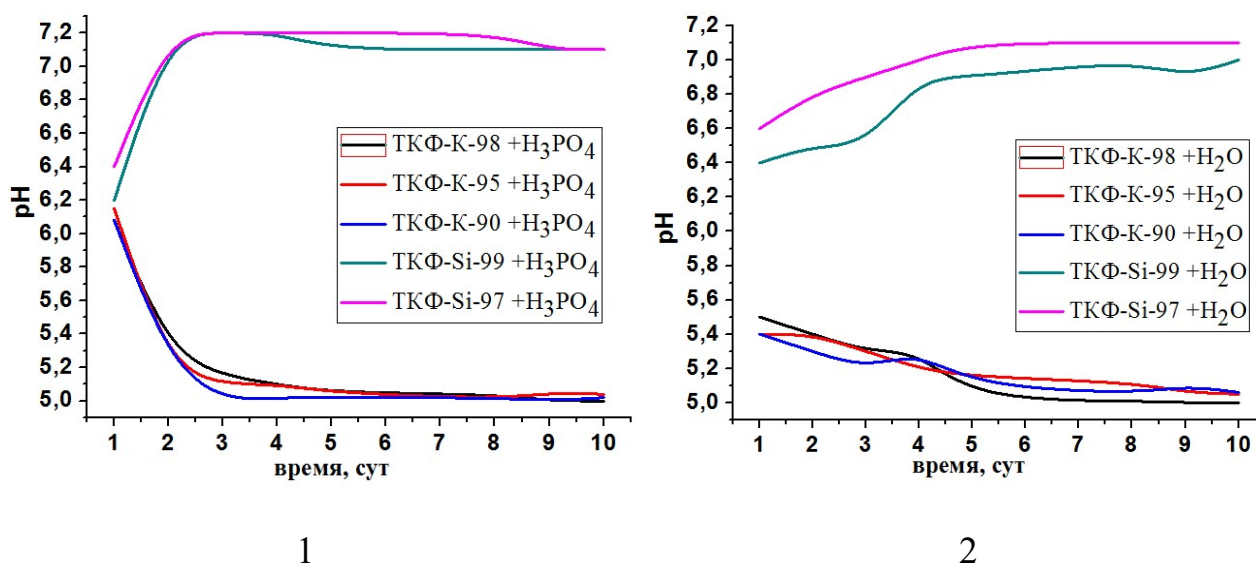


Рис. 37. pH-измерения воды при длительном контакте с цементами из замещенного ТКФс добавлением базальтового стекловолокна и карбокситметилцеллюлозы, затворенные 3М раствором H_3PO_4 (1) и H_2O в присутствии МКФМ (2).

5.5. $Ca_3(PO_4)_2$ с двойным гетеровалентным замещением для получения кальций - фосфатных цементов.

Для исследования твердых растворов $Ca_{3-2x}Na_{2x}(PO_4)_{2-2x}(SO_4)_{2x}$ были получены образцы с мольными соотношениями $Ca_3(PO_4)_2$ и $(CaSO_4+Na_2SO_4)$ 0,75:0,25; 0,85:0,15; 0,95:0,05. Дифрактограммы полученных образцов приведены на рисунке 38. Как можно видеть из рисунка, 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 $CaSO_4$. Рассчитанные значения размеров областей когерентного рассеяния для данных образцов приведена на таблице 26.

Таблица 26. Размеры областей когерентного рассеяния для образцов 0,95:0,05; 0,85:0,15; 0,75:0,25.

ОКР	0,95:0,05	0,85:0,15	0,75:0,25
d, нм	47,9	43,5	53,2

Брушитные цементы получали при смешивании 3 М раствора H_3PO_4 со стехиометрическим соотношением замещенного ТКФ, результаты фазового анализа полученных цементов приведены на рис. 39. По рентгенофазовому анализу можно сказать, что в случае ТКФ-0,75, основной фазой будет являться брушит, а при соотношении ТКФ-0,85 и 0,95 образуется как фаза брушита, так и фаза монетита и остается часть ТКФ.

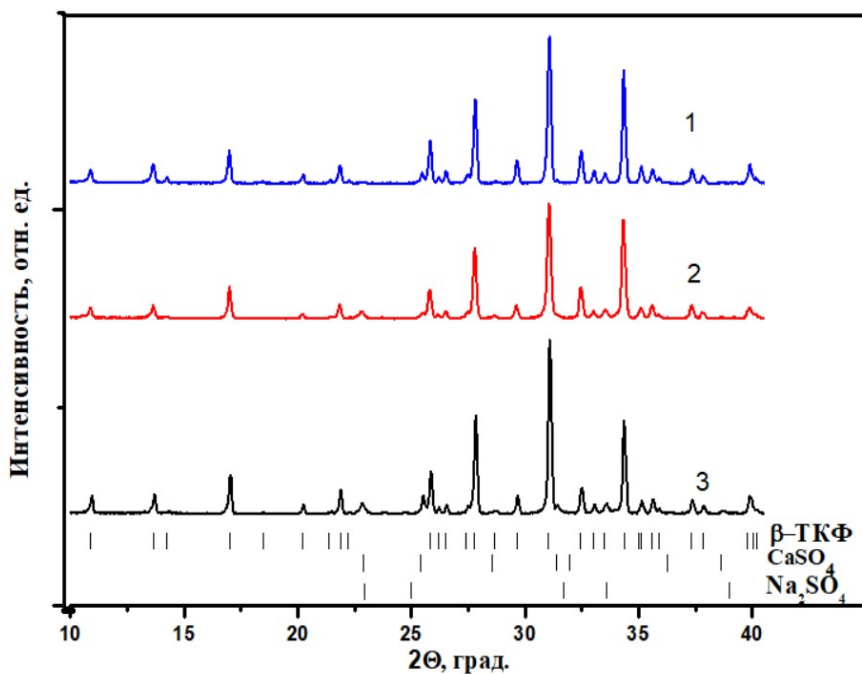


Рис. 38. Дифрактограммы образцов $(1-x) \cdot \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + x \cdot (\text{CaSO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_4)$: 1) 0,95:0,05, 2) 0,85:0,15, 3) 0,75:0,25.

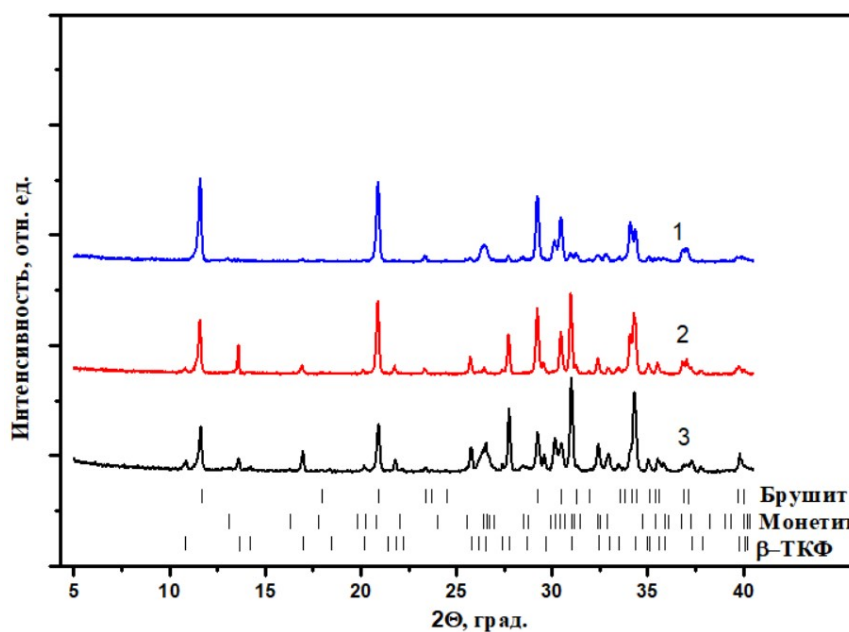


Рис. 39. Дифрактограммы брушитных цементов из замещенных ТКФ: 1) 0,75:0,25, 2) 0,85:0,15, 3) 0,95:0,05.

По представленным на рис. 39 данным для полученных брушитных цементов были посчитаны (с использованием корундовых чисел) соотношение фаз брушита, монетита и ТКФ, а также определены области когерентного рассеяния (ОКР), которые приведены на таблице 27. На основе полученных данных, можно предлагать, что при уменьшении соотношения ТКФ в исходных образцах, также уменьшается его содержания в конечном цементном продукте, а фаза брушита наоборот увеличивается, при этом фаза монетита остается почти неизменной. Таким образом, содержание большого количество CaSO_4 и Na_2SO_4 в образцах, способствует ТКФ реагировать с кислотой почти до полного прохождения реакции. Расчеты размеров областей когерентного рассеяния показали, что вне зависимости от изменения состава фаз конечных образцов, они остаются примерно одинаковыми.

Таблица 27. Размеры областей когерентного рассеяния и соотношение фаз для цементов, полученных их замещенный ТКФ 0,95:0,05; 0,85:0,15; 0,75:0,25.

Молярные доли исх. образцов	0,95:0,05			0,85:0,15			0,75:0,25		
фазы	брушит	монетит	ТКФ	брушит	монетит	ТКФ	брушит	монетит	ТКФ
d, нм	45	17	57	50	42	55	44	21	58
Соотношение фаз, %	21	20	59	44	11	45	74	23	3

Для всех полученных образцов ТКФ с двойным гетеровалентным замещением, были проведены рН измерения водной фазы, контактирующей с фосфатным материалом (1 г. сухой смеси в 40 мл H_2O). Измерение проводились в течение 16 суток, и показали, что значения рН жидкой (водной) фазы не уходят в кислый или щелочной диапазон (рис. 40), хотя при начальном этапе (сразу после добавления воды) фиксировали повышение рН до 10 с последующим спадом до значений около 7. Данное изменение может быть связано с последовательным вымыванием различных соединений из твердого раствора на основе ТКФ.

Для подтверждения данного предположения методом РСМА были исследованы атомные соотношения в образцах, замещенных ТКФ до и после длительного контакта с водой (Таблица 28). В результате данного исследования было показано, что для образца соотношения ТКФ 0,95:0,05 наблюдается некоторое уменьшение соотношения Ca/Na , а для других образцов данное соотношение заметно увеличивается после проведения рН-

измерений, соотношение P/S практически не меняется для образца ТКФ 0,95:0,05 и несколько увеличивается для остальных образцов, соотношение (Ca+Na)/(P+S) для всех образцов незначительно снижается. Наблюдаемые изменения удовлетворительно коррелируют с данными рН метрии.

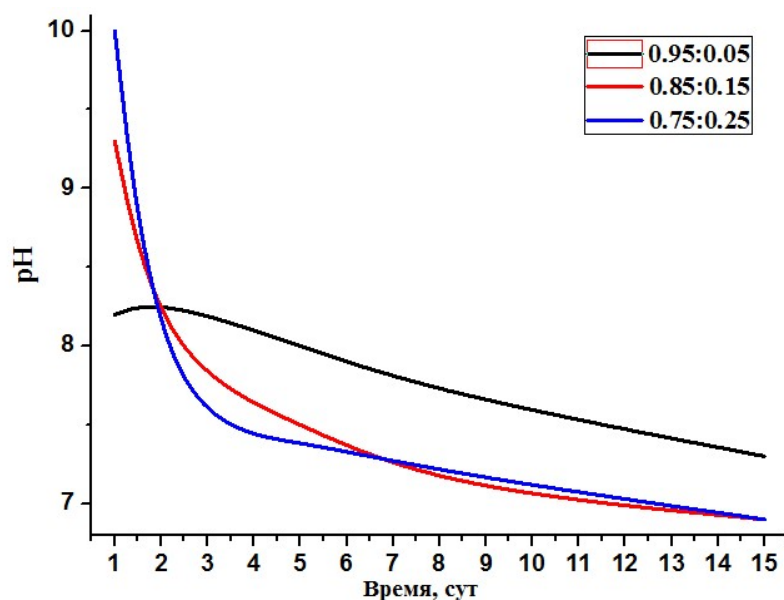


Рис. 40. Временная зависимость pH воды в контакте с дважды замещенным ТКФ.

Таблица 28. Атомные доли элементов по данным РСМА в образцах ТКФ с двойным гетеровалентным замещением на натрий и сульфат до и после длительного контакта с водой.

(CaSO ₄ + Na ₂ SO ₄)	Ca/Na	P/S	(Ca+Na)/(P+S)
x=0,05	48,4	29,44	1.62
после pH	40,81	29,69	1.55
x=0,15	7,91	5,57	1.6
после pH	21,23	11,23	1.56
x=0,75	17,58	10,82	1.61
после pH	20,74	12,54	1.52

6. 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 (брушитных) 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 из таких замещенных фосфатов кальций-фосфатных цементов брушитного 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 pH водной среды, причем значения pH находятся в близком к физиологически-приемлемому диапазону (от 5 до 7.5), что позволяет рекомендовать исследуемые материалы для медико-биологических испытаний.
3. При армировании брушитных цементов базальтовым стекловолокном (как без карбоксиметилцеллюлозы, так и с ней) в прилегающей к волокну области цементного камня не формируются частицы с характерной для брушита морфологией. 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 термодинамических 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 α - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 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*.

7. Список литературы.

1. Bone Graft Substitutes - Global Pipeline Analysis, Competitive Landscape and Market Forecast 2022-2030 // GlobalData, August 2022.
2. А. Г. Вересов, В. И. Путляев, Ю. Д. Третьяков. Химия неорганических биоматериалов на основе фосфатов кальция. // Рос. хим. ж. 2004. Т. XLVIII. №4. Стр. 52-64.
3. I. Bogdanoviciene, A. Beganskiene, K. Tõnsuaadu, J. Glaser, H. J. Meyer, A. Kareiva. Calcium hydroxyapatite, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ceramics prepared by aqueous sol-gel processing. // Materials Research Bulletin. 2006. Volume 41. Issue 9. P. 1754-1762.
4. N. N. Mulyaningsihet. //IOP Conf. Ser.: Earth Environ. Sci. 2018. P. 187.
5. М. V.Gilev, V. V.Bazarny, E. A.Volokitina, L. G.Polushina, A. Y.Maksimova, Y. EKazakova. Laboratory Monitoring of Bone Tissue Remodeling after Augmentation of Impression Intraarticular Fracture with Different Types of Bone Graft. // Bull. Exp. Biol. Med. 2019. P. 681–684. doi:10.1007/s10517-019-04598-7.
6. А.Я. Фриденштейн. Кость // Большая Советская Энциклопедия, М., Светская энциклопедия, 1978
7. R.Z.LeGeros. Calcium phosphate-based osteoinductive materials. // Chem Rev. 2008. V. 108. №11. P. 4742-53. doi: 10.1021/cr800427g.
8. W.Suchanek, M.Yoshimura. Processing and properties of hydroxyapatite-based biomaterials for use as hard tissue replacement implants. // J. Mater. Res. 1998. V. 13. №1. P. 94-117.
9. W.Dan, P. Isaksson, P. Ferguson, J. Stephen, P. Cecilia. Young's modulus of trabecular bone at the tissue level: A review. // Acta Biomaterialia. 2018. S1742706118304598. doi:10.1016/j.actbio.2018.08.001
10. N.H.Hart, S.Nimphius, T. Rantalainen, A. Ireland, A. Siafarikas, R.U. Newton. Mechanical basis of bone strength: influence of bone material, bone structure and muscle action. // J. Musculoskelet Neuronal Interact. 2017. V. 17. №3. P. 114-139.
11. E.F.Morgan, G.U.Unnikrisnan, A.I.Hussein. Bone Mechanical Properties in Healthy and Diseased States. // Annual Rev. Biomed. Eng. 2018.V. 4. №20. P. 119-143. doi: 10.1146/annurev-bioeng-062117-121139.
12. C.Burger, H.W.Zhou, H.Wang, I.Sics, B.S.Hsiao, B.Chu, L.Graham, M.J.Glimcher. Lateral packing of mineral crystals in bone collagen fibrils. // Biophys. J. 2008. V. 95. №4.P. 1985-92. doi: 10.1529/biophysj.107.128355.
13. G. Schmalz, D.Arenholdt-Bindslev. Biocompatibility of Dental Materials. Berlin: Springer-Verlag. // "Chapter 1: Basic Aspects". 2008. P. 1–12. ISBN 9783540777823.

14. T. K. Liisa, D. J. Enderle, M.B. Susan, D.B. Joseph. In Biomedical Engineering, Introduction to Biomedical Engineering. // Academic Press. 2005. P. 255-312. ISBN 9780122386626. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-238662-6.50008-2>.
15. E.T.J. Chong, W.N. Jun, P. Lee. Classification and Medical Applications of Biomaterials—A Mini Review. // BIO Integration.2022. V.4. №2. P. 54-61.<https://dx.doi.org/10.15212/bioi-2022-0009>.
16. Z.Sheikh, S.Najeeb, Z.Khurshid, V.Verma, H.Rashid, M.Glogauer. Biodegradable Materials for Bone Repair and Tissue Engineering Applications. // Materials (Basel). 2015. V. 8. №9.P. 5744-5794. doi: 10.3390/ma8095273
17. P. Fratzl, R. Weinkamer. Nature's hierarchical materials. // Progress in Materials Science. 2007.V. 52. Issue 8. P. 1263-1334.
18. "Chapter 4: Biomaterials: Basic principles". An Introduction to Biomaterials Science and Engineering. // World Scientific. 2021. P. 82–93. [doi:10.1142/9789811228186_0004](https://doi.org/10.1142/9789811228186_0004).
19. B. F. Stephen. Host Response to Biomaterials: The Impact of Host Response on Biomaterial Selection. // Academic Press. 2015. ISBN 978-0-12-800500-2.
20. D. F. Williams. "On the mechanisms of biocompatibility". // Biomaterials. 2008. V. 29 №20. P. 2941–2953. [doi:10.1016/j.biomaterials.2008.04.023](https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2008.04.023).
21. J.Morais. "Biomaterials/Tissue Interactions: Possible Solutions to Overcome Foreign Body Response". // The AAPS Journal. 2010. V. 12 №2. P. 188–196. [doi:10.1208/s12248-010-9175-3](https://doi.org/10.1208/s12248-010-9175-3).
22. R. Sridharan, B. Cavanagh,A. R.Cameron, D. J. Kelly, F. J. O'Brien. "Material stiffness influences the polarization state, function and migration mode of macrophages". // Acta Biomaterialia. 2019. V. 89. P. 47–59. [doi:10.1016/j.actbio.2019.02.048](https://doi.org/10.1016/j.actbio.2019.02.048).
23. R. G. Kammula, J. M. Morris. "Considerations for the Biocompatibility Evaluation of Medical Devices". // Medical Device & Diagnostic Industry.2001.
24. T. Velnar, G.Bunc, R. Klobucar, L.Gradisnik. "Biomaterials and host versus graft response: a short review". // Bosnian Journal of Basic Medical Sciences. 2016. V. 16. №2.P. 82–90. [doi:10.17305/bjbms.2016.525](https://doi.org/10.17305/bjbms.2016.525). ISSN 1840-4812.
25. K.J.L. Burg, D.E. Orr. 1 - An overview of bioresorbable materials.// In Woodhead Publishing Series in Biomaterials, Degradation Rate of Bioresorbable Materials.2008. P. 3-18. <https://doi.org/10.1533/9781845695033.1.3>
26. V.M. Vijayan. "Nanotechnology Applications for Tissue Engineering". // T. Engineering. 2022. P. 193-296. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-824064-9.00003-4>

27. L.Gu, D. J.Mooney. "Biomaterials and emerging anticancer therapeutics: engineering the microenvironment". // Nature Reviews. Cancer. 2016. V. 16. №1.P. 56–66. [doi:10.1038/nrc.2015.3](https://doi.org/10.1038/nrc.2015.3).
28. F.Yang, K.Shi, Y.Jia, Y.Hao, J.Peng, Zh.Qian. "Advanced biomaterials for cancer immunotherapy". // Acta Pharmacologica Sinica. 2020. V. 41.№7. P. 911–927. [doi:10.1038/s41401-020-0372-z](https://doi.org/10.1038/s41401-020-0372-z).
29. R.Song, M.Murphy, Ch.Li, K.Ting, Ch.Soo, Zh.Zheng. "Current development of biodegradable polymeric materials for biomedical applications". // Drug Design, Development and Therapy. 2018. V. 12. P. 3117–3145. [doi:10.2147/DDDT.S165440](https://doi.org/10.2147/DDDT.S165440).
30. What is a surface, why is surface analysis important? www.kratos.com. Retrieved 2022-05-06.
31. G.Zhang, Ch.Viney, W. R.Wagner, Sh. E.Sakiyama-Elbert, G.Zhang, M. J.Yaszemski. "1.2.3 - Bulk Properties of Materials". // Biomaterials Science (Fourth Edition), Academic Press.2020. P. 41–51.
32. P.Roach, D.Eglin, K.Rohde, C. C. Perry. "Modern biomaterials: A review—Bulk properties and implications of surface modifications". // Research Gate. 2007. V. 18. №7.P. 1263–1277. [doi:10.1007/s10856-006-0064-3](https://doi.org/10.1007/s10856-006-0064-3).
33. E. A. Vogler. "Chapter 8 - Surface Modification for Biocompatibility". // Engineered Biomimicry. 2013. P. 189–220. doi: 10.1016/B978-0-12-415995-2.00008-8.
34. "How surface roughness and wettability affects biocompatibility". www.biolinscientific.com. 2022.
35. M.Saini, Y.Singh, P.Arora, V.Arora, K.Jain. "Implant biomaterials: A comprehensive review". // World Journal of Clinical Cases. 2015. V. 3. №1. P. 52–7. [doi:10.12998/wjcc.v3.i1.52](https://doi.org/10.12998/wjcc.v3.i1.52).
36. L. T. Kuhn. "Chapter 6 - BIOMATERIALS". // Introduction to Biomedical Engineering. Biomedical Engineering (2nd ed.). 2005. P. 255–312.
37. W.Partlow. "1 - Biomaterials". Beyond Discovery.2022.
38. M.Yashima, A. Sakai. High-temperature neutron powder diffraction study of the structural phase transition between α and α' phases in tricalcium phosphate $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$. // Chemical Physics Letters. 2003. V. 5.P. 779–783. doi:10.1016/s0009-2614(03)00505
39. R.G.Carrodeguas, S. D. Aza. α -Tricalcium phosphate: synthesis, properties and biomedical applications. // Acta Biomater. 2011. V. 7. №10. P. 3536-46. doi: 10.1016/j.actbio.2011.06.019.

40. B. Dickens, L. Schroeder, W. Brown. Crystallographic studies of the role of Mg as a stabilizing impurity in β - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$. The crystal structure of pure β - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$. // J. Solid State Chem. 1974. V. 10. P. 232–48.
41. M. Mathew, L. W. Schroeder, B. Dickens, W. E. Brown. The crystal structure of α - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$. // Acta Crystallogr. B. Struct Crystallogr Cryst. Chem. 1977. V. 33. P. 1325–33.
42. L. Yubao, Z. Xingdong, K. D. Groot. Hydrolysis and phase transition of alpha-tricalcium phosphate. Biomaterials. 1997. V. 18. P. 737–41.
43. H.H. Horsch, R.Sader, C. Pautke, A. Neff, H. Deppe, A. Kolk. Synthetic, pure-phase beta-tricalcium phosphate ceramic granules (Cerasorb) for bone regeneration in the reconstructive surgery of the jaws. // Int. J. Oral. Maxillofac Surg. 2006. V. 35. №8. P. 708–13. doi: 10.1016/j.ijom.2006.03.017.
44. A. L. Mackay, Ph.D. Thesis, University of London (1952).
45. C. Calvo, R. Gopal. The Crystal Structure of Whitlockite from the Palermo Quarry. // American Mineralogist. 1975. V. 60. P. 120–133.
46. W. H. Zachariazen. // Acta Crystallogr. 1948. V. 1. P. 263–265.
47. P. Süsse, M.J. Burger, Z. Krist. 1970. V. 131 P. 161–174.
48. L. Pauling. “The Nature of the Chemical Bond”. // Cornell University Press. 1960. P. 559.
49. V. Schomaker and K. N. Trueblood. // Acta Crystallogr. B. 1968. V. 24. P. 63–76.
50. А.В. Кнотько, Ш.А. Мусоев, У.Т. Умиров. О возможности управления микро- и наноструктурой кальций-фосфатных цементов через катионные и анионные замещения в твердой фазе. // Перспективные технологии и материалы. Материалы международной научно-практической конференции, г.Севастополь. стр. 132–136.
51. A. Matraszek, E. Radomińska. The revised phase diagram of the $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ – YPO_4 system. The temperature and concentration range of solid-solution phase fields. // J. Therm. Anal. Calorim. 2014. V. 117. P. 101–108. <https://doi.org/10.1007/s10973-014-3662-1>
52. H. Ji, Zh. Huang, X. Zhiguo, M. Molochev, M. Chen, V. Atuchin, M. Fang, Y. Liu, X. Wu. Phase Transformation in $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2:\text{Eu}^{2+}$ via the Controlled Quenching and Increased Eu^{2+} Content: Identification of New Cyan-Emitting α - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2:\text{Eu}^{2+}$ Phosphor. // Journal of the American Ceramic Society. 2015. P. 98. doi: 10.1111/jace.13787.
53. Д. С. Ларионов, П. В. Евдокимов, А. В. Гаршев, Д. А. Козлов, В. И. Путляев. Синтез субмикронных порошков замещенных фосфатов кальция $\text{Ca}_{3-x}\text{Na}_x(\text{PO}_4)_2$ в неводной среде для стереолитографического формирования биокерамики. Ж. Неорг. Мат. 2021. Т. 57. №9. Стр. 1008–1017. DOI: 10.31857/S0002337X21090104
54. J. Bow, S. Liou, S. Chen. Structural Characterization of Room-Temperature Synthesized Nano-Sized B-Tricalcium Phosphate // Biomaterials. 2004. V. 25. P. 3155–3161.

55. T. Jinhui, P. Haihua, H.L. Zhai, J.R. Wang, L. Li, W. Jia, X.R. Xu, T. Ruikang. Controls of Tricalcium Phosphate Single-Crystal Formation from Its Amorphous Precursor by Interfacial Energy // Cryst. Growth Design. 2009. V. 9. P. 3144–3160. doi: 10.1021/cg801130w.
56. L. Galea, M. Bohner, J. Thuering, N. Doeblin, Ch. G. Aneziris, Th. Graule. Control of the Size, Shape and Composition of Highly Uniform, Non-Agglomerated, Sub-Micrometer b-Tricalcium Phosphate and Dicalcium Phosphate Platelets // Biomaterials. 2013.V. 34. P. 6388–6401. doi: [10.1016/j.biomaterials.2013.05.026](https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2013.05.026)
57. J. Ando, S. Matsuno. // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1968. V. 41. №2. P. 342-347.
58. П.В. Евдокимов, В.И. Путляев, В.К. Иванов, А.В. Гаршев, Т.Б. Шаталова, Н.К. Орлов, Е.С. Климашина, Т.В. Сафронова. // Журнал неорганической химии, том 59, 2014, № 11, с.1462-1471.
59. W. Fix, H. Heymann, R. Heinke // J. Am. Ceram. Soc. V. 52. 1969. №6. P. 346-347.
60. R. W. Nurse, J. H. Welch, W. Gutt. “High-Temperature Phase Equilibria in the System Dicalcium Silicate-Tricalcium Phosphate”. // J. Chem. Soc. 1959. №220. P. 1077-83.
61. G. Tromel, W. Fix, and R. Heinke, “High Temperature X-Ray Measurements on the Calcium Silicates $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ and $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ to 1900 C.” // Tonind.-Ztg. Keram. Rundschau. 1969. P. 93-98.
62. Д.Р. Хайрутдинова. Формирование структуры, фазового состава и свойств биоматериалов в системе трикальцийфосфат-сульфат кальция // Автореферат дисс. на соискание ученой степени к.т.н., 2020, М., ИМЕТ им. А.А.Байкова, 27 стр.
63. P. Atkins, T. Overton, J. Rourke, M. Weller, F. Armstrong. Inorganic Chemistry (Fifth ed.). // W. H. Freeman and Company. 2010. [ISBN 978-1-4292-1820-7](https://doi.org/10.1039/9781447142927)
64. М.Е.Тамм, Ю.Д. Третьяков. Неорганическая химия: В 3-х т. Т. 1: Физико-химические основы неорганической химии: Учебник для студ. высш. учеб. Заведений. Издательский центр "Академия", 2004. - 240 с. ISBN 5-7695-1446-9
65. Н.Н. Еремин, А.С. Уланова, Е.И. Марченко // Вестник Филиала МГУ в г. Душанбе. 2017. Т.1. С. 95–108.
66. I. G. Kaplan. [Intermolecular interactions](#). — 2006.
67. A. Knotko, R. Mardonova. Influence of the impurity of cations Na^+ and Mg^{2+} on the kinetics of the transition from α to β modification of $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ // Сборник тезисов всероссийского кластера конференций по неорганической химии. InorgChem 2018, издательство АГТУ Астрахань, 2018, p.217.

68. A. Pedone, G. Malavasi, M.C. Menziani, A.N. Cormack, U. Segre. A New Self-Consistent Empirical Interatomic Potential Model for Oxides, Silicates, and Silica-Based Glasses. // J. Phys. Chem. B. 2006. V. 110. P. 117-80.
69. F.P. Glasser, "Cements from micro to macrostructures," // Ceram. Trans. J. 1990. V. 89. №6. P. 195–202.
70. A. S. Wagh. Chemically bonded phosphate ceramics. // Argonne National Laboratory. 2004. ISBN: 0-08-044505-5
71. A.D. Wilson J.W. Nicholson. Acid–Base Cements. // Cambridge University Press, Cambridge. 1993. P.96-102. <https://doi.org/10.1017/CBO9780511524813>
72. H. Fleck. "Chemistry of oxyphosphates". // Dent. Items Interest. V. 24. 1902. P. 906.
73. D.C. Smith. "A new dental cement" // Br. Dent. J. V. 125. 1968. P. 381–384.
74. A.D. Wilson, B.E. Kent. "The glass-ionomer cement: a new translucent cement for dentistry" // J. Appl. Chem. Biotech. V. 21. 1971. P. 313.
75. A.D. Wilson, J. Ellis. Polyvinylphosphonic acid and metal oxide or cermet or glass-ionomer cements. Patent 5,079,277. 1992.
76. J. Ellis, A.D. Wilson. "Polyphosphonate cements: a new class of dental materials," // J. Mater. Sci. Lett. V. 9. 1990. P. 1058–1060.
77. M. Rhafiq, N. Jamadon, A. Rajabi, A. Bakar, I. F. Mohamed, F. Yusof, N. Jamal. Necking Mechanism Under Various Sintering Process Parameters – A Review. // Journal of Materials Research and Technology. 2023. V.23. P.33-42. doi: 10.1016/j.jmrt.2023.01.013.
78. K. Maca, "Microstructure evolution during pressureless sintering of bulk oxide ceramics". Processing and Application of Ceramics. 2009.V.3. P. 13–17. doi: 10.2298/pac0902013m
79. У.Д. Кингери. Введение в керамику. // М., Стройиздат. 1967. 499 стр.
80. A.J. Ambard, L. Mueninghoff. Calcium Phosphate Cement: Review of Mechanical and Biological Properties. // Journal of Prosthodontics, 2006. V. 15. P. 321-328. <https://doi.org/10.1111/j.1532-849X.2006.00129.x>
81. Афонько А. А., Кириллова С. А., Альмяшев В. И. Керамические и композиционные наноматериалы на основе ортофосфатов кальция // Наносистемы: физика, химия, математика. – 2012. – Т. 3, № 5. – С. 84–102.
82. Филиппов Я. Ю., Ларионов Д. С., Путляев В. И., Колягин Ю. Г., Георгиевский Д. В., Атаханов К. А., Ковальков В. К., Соколов А. В. Кинетические особенности формирования реакционно-связанных фосфатных биоматериалов // Наносистемы: физика, химия, математика. – 2013. – Т. 4, № 1. – С. 54–65.

83. S. Meininger, C. Blum, M. Schamel, J.E. Barralet, A. Ignatius, U. Gbureck. Phytic acid as alternative setting retarder enhanced biological performance of dicalcium phosphate cement in vitro. // Sci. Rep. 2017. V. 3 №7(1). P. 558. doi: 10.1038/s41598-017-00731-6.
84. S.V. Dorozhkin. Calcium Orthophosphate Cements and Concretes. // Materials (Basel). 2009. V. 19. №2(1). P. 221–91. doi: 10.3390/ma2010221.
85. A.D. Zhukov, A.V. Chugunkov, A.O. Khimich. Industrial and civil construction. 2013. V. 3. P. 21–23.
86. P.I. Meshkov, V. Mokin. // Building material 2000. V. 5. P. 12–14.
87. B.M. Rumiantcev, A.D. Zhukov, E.Yu. Bobrova, I.P. Romanova, D.B. Zelenshikov, T.V. Smirnova. // MATEC Web of Conferences. V. 86. 2016. doi: <http://dx.doi.org/10.1051/mateconf/20168604036>
88. A.D. Zhukov, N.V. Naumova, P.M. Mustafaev, N.A. Mayorova. Industrial and civil construction. 2014. V. 7. P. 48—51.
89. P. Zhigang, Zh. Haojun, F. Qian, Zh. Yong. Improvement of basalt fiber dispersion and its effect on mechanical characteristics of oil well cement. // Journal of Building Engineering. 2023. V. 76. ISSN 2352-7102, <https://doi.org/10.1016/j.jobbe.2023.107244>.
90. P. Tamás-Bényei, P. Sántha. Potential applications of basalt fibre composites in thermal shielding. // J. Therm. Anal. Calorim. 2023. №148. P. 271–279. <https://doi.org/10.1007/s10973-022-11799-2>
91. B. Mahltig, Y. Kyosev. Bazalt fibers. // *Inorganic and Composite Fibers*. 2018. ISBN: 9780081022290
92. A. Knotko, A. Sitanskaya, V. Putlayev, Ya Filippov, V. Kirsanova, I. Sviridova, N. Sergeeva. Cements based on phosphates of Ca and Mg, reinforced with inorganic fibers // Сборник тезисов всероссийского кластера конференций по неорганической химии InorgChem 2018, издательство АГТУ Астрахань, 2018, p. 197.
93. I. Roohani, Y. J. No, B. Zuo, S. D. Xiang, Z. Lu, H. Liu, M. Plebanski, H. Zreiqat. Low-Temperature Synthesis of Hollow β -Tricalcium Phosphate Particles for Bone Tissue Engineering Applications. // *ACS Biomaterials Science & Engineering*. 2022. V. 8. №5. P. 1806-1815. doi: 10.1021/acsbiomaterials.1c01018
94. M. Bohner, B.L.G. Santoni, N. Döbelin. β -tricalcium phosphate for bone substitution: Synthesis and properties. // *Acta Biomater*. 2020. V. 1. №13. P. 23-41. doi: 10.1016/j.actbio.2020.06.022
95. T. Martinez, M. Espanol, C. Charvillat, O. Marsan, M.P. Ginebra, C. Rey, S. Sarda. α -tricalcium phosphate synthesis from amorphous calcium phosphate: structural

- characterization and hydraulic reactivity. // *J. Mater Sci.* 2021. V. 56. P. 13509–13523.
<https://doi.org/10.1007/s10853-021-06161-0>
96. T. V. Safronova, V. I. Putlyaev. Powder systems for Calcium Phosphate Ceramics. // *Inorganic Materials.* 2017. Vol. 53. № 1. P. 17–26.
 97. N.K. Orlov, A.K. Kiseleva, P.A. Milkin, P.V. Evdokimov, V.I. Putlayev, Y. Liu. Experimental Study of the High-Temperature Region of the $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2\text{--CaKPO}_4\text{--CaNaPO}_4$ System. // *Russian Journal of Physical Chemistry A.* 2021. V. 95. №7. P. 1302–1306.
 98. N.N. Eremin, E.I. Marchenko, V.G. Petrov, A.A. Mitrofanov, A.S. Ulanova. // *Computational Materials Science.* 2019. V. 157. P. 43–50.
 99. Л.В. Гурвич, Г.В. Карачевцев, В.Н. Кондратьев, Ю.А. Лебедев, В.А. Медведев, В.К. Потапов, Ю.С.Ходеев. Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону// М., «Наука», 1974. стр. 114.
 100. A. M. Ben, M. Vlasse, F. G. Le, Hagenmueller P. // *Acta Crystallogr. Sec. C.* V. 39. 1983. P. 1483. <https://doi.org/10.1107/S0108270183008963>
 101. D. Zhao, F.F. Li. // *Acta Crystallogr. Sect. E. Struct. Rep. Online.* 2010. V. 66. №9 P. 64. doi: [10.1107/s160053681003103x](https://doi.org/10.1107/s160053681003103x)
 102. A. Kirfel, G. Will. // *Acta Crystallogr. Sect. B.*, V. 36. 1980. P. 2881.
<https://doi.org/10.1107/S0567740880010461>
 103. R. Czaya. // *Acta Cryst.* 1971. V. 27. P. 848.
<https://doi.org/10.1107/S0567740871003030>
 104. J.D. Gale, A.L. Rohl. // *Molecular Simulations.* 2003. V. 29. P. 291-341.
<https://doi.org/10.1080/0892702031000104887>
 105. Мусоев Ш.А., Кнотько 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.
 106. Мусоев Ш.А., Кнотько А.В., Филиппов Я.Ю. Кальцийфосфатные брүшитные цементы из замещенного трикальцийфосфата $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, армированные силикатным стекловолокном // *Материаловедение*, 2023, № 5, с. 19-27. EDN: UQIOSJ.
 107. 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, v.68, №7, p.1010-1015. EDN: WOXWDH.
 108. Yoshida K., Hyuga H., Kondo N., Kita H., Sasaki M., Mitamura M., Hashimoto K. et al. Substitution Model of Monovalent (Li, Na, and K), Divalent (Mg), and Trivalent (Al)

- Metal Ions for β -Tricalcium Phosphate // Journal of the American Ceramic Society, 2006. Vol. 89, № 2, pp. 688–690. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2005.00727.x>
109. Quillard S., Paris M., Deniard P., Gildenhaar R., Berger G., Obadia L., Bouler J-M. Structural and spectroscopic characterization of a series of potassium- and/or sodium-substituted β -tricalcium phosphate // Acta Biomaterialia. 2011. Vol. 7, № 4. Pp. 1844–1852. <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2010.12.016>.
110. 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, v. 52, №3, p. 43679-43684. EDN: LIOZAM.