

СРОЧНОЕ СООБЩЕНИЕ

СИНТЕЗ ДВОЙНЫХ ФОСФАТОВ В ВОЛНЕ ГОРЕНИЯ

А. Л. Верещагин, Е. Д. Минин

Бийский технологический институт (филиал) АлтГТУ, 659305 Бийск, val@bti.secna.ru

Изучался состав продуктов сгорания в воздухе при атмосферном давлении гипофосфита кальция $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$ с окислителями — нитратами либо нитритами натрия или калия. Синтез проводился с целью получить двойной фосфат состава $\text{Na}(\text{K})\text{CaPO}_4$. Готовились смеси порошков с нулевым кислородным балансом, для этого при необходимости вводили дополнительное количество нитрата аммония. Фазовый состав конденсированных продуктов сгорания исследовали методом рентгенофазового анализа. Смеси устойчиво горели при атмосферном давлении с выделением аэрозоля P_4O_{10} . Продукты сгорания представляли собой оплавленные частицы белого цвета размером до 1 мм. В конденсированных продуктах сгорания обнаружены двойные фосфаты NaCaPO_4 , $\text{Na}_2\text{CaP}_2\text{O}_7$, $\text{K}_2\text{CaP}_2\text{O}_7$, KCaPO_4 и пиррофосфаты кальция $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$.

Ключевые слова: самораспространяющийся высокотемпературный синтез, гипофосфит кальция, двойные фосфаты.

DOI 10.15372/FGV2024.9463

EDN NTPGRI

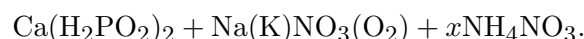
ВВЕДЕНИЕ

В последнее время объектами синтеза в волне горения стали фосфаты кальция, предназначенные для биомедицинских применений (см., например, [1]). В качестве биodeградируемых материалов используют фосфаты кальция с соотношением Ca/P менее 1.67. Такими фосфатами могут быть аморфный фосфат кальция, трикальцийфосфат, пиррофосфат, брушит [1], ренанит NaCaPO_4 [2].

В работе [1] в реакции CaO и гигроскопичного P_4O_{10} с предварительным нагревом до 450°C в инертной среде получены фазы α - и β - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$. Однако такой продукт обладает гетерогенностью. Для устранения гетерогенности был предложен метод предварительной гомогенизации: приготовление водного раствора нитрата кальция с дигидрофосфатом аммония, добавление мочевины и азотной кислоты (для повышения температуры горения), выпаривание воды. Обезвоженный осадок после нагревания при 500°C сгорает в течение 15 мин. Затем требуется последующее прокаливание при температуре 1300°C в течение 17 ч в воздухе [3].

Исключить длительный процесс гомогенизации состава можно за счет использования горючего компонента, содержащего кальций и фосфор в форме негигроскопичного гипофосфита кальция $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$.

Для исследования возможности синтеза двойных фосфатов кальция с натрием и калием опробовали реакцию горения гипофосфита кальция с соответствующими нитратами или нитритами щелочных металлов. Готовились порошкообразные смеси с размерами частиц менее 100 мкм и нулевым кислородным балансом, для чего дополнительно вводился нитрат аммония:



Сжигание проводилось на воздухе при атмосферном давлении. Приготовленные смеси устойчиво горели с образованием хрупкой стекломассы белого цвета с пористой внутренней поверхностью (диаметр пор $5 \div 1000$ мкм) и выделением аэрозоля оксида фосфора. Температура горения $1300 \div 1500^\circ\text{C}$. Выход конденсированной фазы составлял от 60 до 40 % от массы исходного состава. Образовавшиеся конденсированные продукты исследовали методом рентгенофазового анализа на дифрактометре TondgaTD 3700 (КНР) с использованием фокусирующей геометрии по Брэггу — Брентано и $\text{Cu } K_{\alpha 1,2}$ -излучения ($\lambda_{\text{ср}} = 1.5418 \text{ \AA}$). Для регистрации сигнала использовался одномерный детектор Mythen2R («Dectris», Швейцария). Рентгенограммы были записаны в диапазоне углов $2\theta = 5 \div 70^\circ$ с шагом 0.02° , накопление в точке — 2 с. Для фазового ана-

Фазовый состав конденсированных продуктов сгорания с гипофосфитом кальция

Состав смеси	Фазовый состав продуктов сгорания	Соотношение Ca/P по фазам*
$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2 + 4\text{NH}_4\text{NO}_3$	$\text{Ca}_{4.962}\text{H}_{0.012}(\text{PO}_4)_3\text{OH}_{0.942} +$ + гидроапатит + $\alpha\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ + + $\beta\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$	1.654; 1.0; 1.0
$3\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2 + 8\text{KNO}_3$	$\text{KCaPO}_4 + \text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7 + \alpha\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7 +$ + $\text{K}_2\text{CaP}_2\text{O}_7$	1.0; — ; 1.0; 0.5
$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2 + \text{NaNO}_3 +$ + $1.5\text{NH}_4\text{NO}_3$	$\alpha\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7 + \beta\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7 +$ + $\text{Na}_2\text{CaP}_2\text{O}_7 + \text{NaCaPO}_4$	1.0; 1.0; 0.5; 1.0
$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2 + \text{KNO}_3 +$ + $1.5\text{NH}_4\text{NO}_3$	$\text{K}_2\text{CaP}_2\text{O}_7 + \text{KCaPO}_4 +$ + $\alpha\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7 + \beta\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$	0.5; 1.0; 1.0; 1.0
$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2 + 0.5\text{KNO}_3 +$ + $0.5\text{NaNO}_3 + 1.5\text{NH}_4\text{NO}_3$	$\alpha\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7 + \beta\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7 +$ + $\text{KCaPO}_4 + \text{NaCaPO}_4$	1.0; 1.0; 1.0; 1.0

* Должно быть менее 1.67.

лизи использовалась порошковая база данных ICDDPDF-2.

Результаты исследования фазового состава конденсированных продуктов сгорания представлены в таблице. Во всех случаях образуются фосфаты с соотношением Ca/P менее 1.67, которые перспективны для биомедицинских применений. Помимо этого, на всех рентгенограммах отмечен подъем фоновой линии в малоугловую сторону, что свидетельствует об образовании еще и рентгеноаморфной фазы. Следует отметить, что применение гипофосфита кальция в качестве прекурсора фосфора позволяет получать преимущественно пирофосфаты, при этом сгорание смесей не сопровождается значительным улетучиванием оксида фосфора, как это имело место при сгорании смесей нитратов с красным фосфором [4].

Таким образом, установлено, что при сгорании смесей, содержащих гипофосфит кальция, образуются фазы, перспективные для регенеративной медицины: в смеси с нитратами или нитритами щелочных металлов образуются фазы $\alpha\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ и $\beta\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$, причем введение в исходный состав нитрата натрия приводит к образованию дополнительно фазы ренанита NaCaPO_4 , а введение нитрата калия — к образованию фазы KCaPO_4 ; в смеси с самой низкой температурой горения — состав с нитратом аммония — обнаружена фаза гидроапатита.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Данная работа финансировалась из средств бюджета Бийского технологического института.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ayers R., Hannigan N., Vollmer N., Unuvar C. Combustion synthesis of heterogeneous calcium phosphate bioceramics from calcium oxide and phosphate precursors // Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth. — 2011. — V. 20. — P. 6–14. — DOI: 10.3103/S1061386211010031.
2. Сафронова Т. В. Неорганические материалы для регенеративной медицины // Неорган. матер. — 2021. — Т. 57, № 5. — С. 467–499. — DOI: 10.31857/S0002337X21050067. — EDN: ADOPTB.
3. Cüneyt Tas A. Combustion synthesis of calcium phosphate bioceramic powders // J. Eur. Ceram. Soc. — 2000 — V. 20, N 14-15. — P. 2389–2394. — DOI: 10.1016/S0955-2219(00)00129-1.
4. Верещагин А. Л. Препаративный самораспространяющийся синтез оксидов. — Бийск: Изд-во АлтГТУ, 2013.

Поступила в редакцию 09.02.2024.
Принята к публикации 21.02.2024.