

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА  
НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 666.3:546.32'41'226'185

КЕРАМИКА В СИСТЕМЕ  $K_2O-CaO-SO_3-P_2O_5$

© 2021 г. Т. В. Сафронова<sup>a, \*</sup>, М. М. Ахмедов<sup>b</sup>, Т. Б. Шаталова<sup>a</sup>, С. А. Тихонова<sup>a</sup>, Г. К. Казакова<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Ленинские горы, 1, Москва, 119991 Россия

<sup>b</sup>Российский государственный университет им. А.Н. Косыгина (Технологии. Дизайн. Искусство),

Садовническая ул., 33, стр. 1, Москва, 117997 Россия

\*e-mail: t3470641@yandex.ru

Поступила в редакцию 12.01.2021 г.

После доработки 11.02.2021 г.

Принята к публикации 15.02.2021 г.

Керамика в системе  $K_2O-CaO-SO_3-P_2O_5$  была получена из порошковых смесей, приготовленных из гидросульфата калия  $KHSO_4$  и гидроксиапатита кальция  $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$  при заданных мольных соотношениях  $KHSO_4/Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 = 2/1, 4/1$  и  $6/1$ . Порошковые смеси готовили в ацетоне в условиях механической активации с использованием планетарной мельницы. После гомогенизации фазовый состав порошковых смесей включал монетит  $CaHPO_4$ , сингенит  $K_2Ca(SO_4)_2 \cdot H_2O$  и гидроксиапатит кальция  $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ . После обжига в интервале температур  $700-900^\circ C$  фазовый состав керамики, изготовленной из порошковых смесей, включал калийзамещенный трикальцийфосфат  $Ca_{10}K(PO_4)_7$  и кальциолангбейнит  $K_2Ca_2(SO_4)_3$ , а при мольных соотношениях  $KHSO_4/Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 = 4/1$  и  $6/1$  еще и сульфат калия  $K_2SO_4$ . Керамические материалы, фазовый состав которых включает кальциолангбейнит  $K_2Ca_2(SO_4)_3$  и калийзамещенный трикальцийфосфат  $Ca_{10}K(PO_4)_7$ , могут быть использованы в качестве резорбируемого пористого материала при лечении дефектов костной ткани методами регенеративной медицины или как матрица при создании люминесцентных/термолюминесцентных материалов. Керамические материалы в системе  $K_2O-CaO-SO_3-P_2O_5$  были получены впервые, поэтому необходимы дополнительные исследования, определяющие оптимальное соотношение фаз для указанных областей применения.

**Ключевые слова:** гидроксиапатит, гидросульфат калия, монетит, сингенит, кальциолангбейнит, калийзамещенный трикальцийфосфат

**DOI:** 10.31857/S0044457X21080249

ВВЕДЕНИЕ

Пористые неорганические матрицы, состоящие из биосовместимых биорезорбируемых фаз, представляют особый интерес для развития методов регенеративной медицины, направленных на лечение дефектов костной ткани [1]. Следует упомянуть следующие биосовместимые и биорезорбируемые фазы керамических материалов: гидроксиапатит кальция  $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ , структура которого включает катионные и анионные замещения; трикальцийфосфат  $Ca_3(PO_4)_2$ ; пирофосфат кальция  $Ca_2P_2O_7$ ; тромелит  $Ca_4P_6O_{19}$ ; полифосфат кальция  $Ca(PO_3)_2$ ; натрий- и калий-замещенные трикальцийфосфаты  $Ca_{10}Na(PO_4)_7$  и  $Ca_{10}K(PO_4)_7$ ; калиевый  $KCaPO_4$  и натриевый  $NaCaPO_4$  ренаниты; двойные пирофосфаты кальция/калия  $CaK_2P_2O_7$  и кальция/натрия  $CaNa_2P_2O_7$ ; силикат кальция  $CaSiO_3$ ; аморфные фазы в системах, содержащих оксиды-стеклообразователи  $P_2O_5$  и  $SiO_2$ ; карбонат кальция  $CaCO_3$ ; сульфат кальция ангидрит  $CaSO_4$ .

Выбор системы  $K_2O-CaO-SO_3-P_2O_5$  для создания резорбируемой керамики был обусловлен тем, что данной оксидной системе принадлежат такие резорбируемые и биосовместимые фазы, как калийзамещенный трикальцийфосфат  $Ca_{10}K(PO_4)_7$ , калиевый ренанит  $KCaPO_4$  и сульфат кальция ангидрит  $CaSO_4$ . Все эти фазы относят к биорезорбируемым и биосовместимым, поскольку при их медленном растворении выделяются биосовместимые катионы и анионы. Следует ограничивать содержание калиевого ренанита  $KCaPO_4$  в керамическом материале, предназначенном для имплантирования, поскольку гидролиз данного минерала приводит к повышению pH среды выше нейтрального значения [2]. Была получена и исследована керамика на основе сульфата кальция ангидрита  $CaSO_4$  для костных имплантатов [3–5]. Фаза сульфата кальция ангидрита  $CaSO_4$ , обладающего способностью к медленному растворению [6], как правило, вводится с целью управления пределом и скоростью резорбции керамического композиционного ма-

териала, предназначенного для лечения (временной компенсации) дефекта костной ткани в процессе ее восстановления [7]. В научной литературе рассмотрено создание керамических композитов сульфат кальция ангидрит/фосфат кальция для использования в качестве костных имплантатов [8, 9].

В работах [10, 11] термическая устойчивость сульфата кальция  $CaSO_4$  указывается как возможная в интервале температур 1000–1400°C. При получении керамики, содержащей сульфат кальция  $CaSO_4$  и трикальцийфосфат  $Ca_3(PO_4)_2$ , температура обжига, после которого фазовый состав не включал бы токсичного для организма оксида кальция  $CaO$ , указана как 1050°C [9]. Отмечается, что присутствие других солей или фаз снижает термическую устойчивость сульфата кальция ангидрита  $CaSO_4$  [6]. Таким образом, необходимо применение низкотемпературных спекающих добавок при получении керамических композиционных материалов, в состав которых планируется введение фазы сульфата кальция ангидрита  $CaSO_4$ . Керамика на основе сульфата кальция ангидрита была получена с использованием спекающей добавки, представляющей собою измельченное стекло в системе  $SiO_2-Na_2O-P_2O_5-CaO$  [12].

Практически во всех статьях, посвященных получению керамики на основе сульфата кальция ангидрита  $CaSO_4$ , в качестве исходного был использован порошок полуводного гипса  $CaSO_4 \cdot 0.5H_2O$  [13, 14], доступный как коммерческий реактив. Из порошка  $CaSO_4 \cdot 0.5H_2O$ , обладающего вяжущими свойствами, с помощью порошковой 3D-печати формовали пористый предкерамический полуфабрикат, который затем обжигали [15].

Известны способы получения керамических материалов, фазовый состав которых формируется благодаря протеканию гетерофазных взаимодействий при термообработке [16]. При получении керамики на основе фосфатов кальция были, например, использованы порошковые смеси гидроксиапатита кальция  $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$  и пирофосфата кальция  $Ca_2P_2O_7$ , способные вступать в гетерофазное взаимодействие с образованием трикальцийфосфата  $Ca_3(PO_4)_2$  при нагревании (700–800°C) до начала уплотнения [17]. В настоящей работе планировали получить керамику в системе  $K_2O-CaO-SO_3-P_2O_5$ , используя в качестве исходных компонентов порошки гидроксиапатита кальция  $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$  (источника оксидов кальция и фосфора) и гидросульфата калия  $KHSO_4$  (источника оксидов калия и серы), обладающего низкой температурой плавления ( $t_{пл} = 210^\circ C$ ). Присутствие расплава, образующегося при относительно низкой температуре, позволяло предположить и возможность спекания по жидкофазному механизму, и формирование заданного фазового состава керамики в системе  $K_2O-CaO-SO_3-$

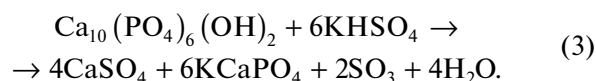
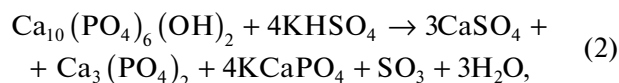
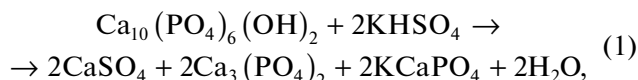
$P_2O_5$  вследствие гетерофазного взаимодействия компонентов порошковой системы. К сожалению, информация об этой системе в научной литературе представлена ограниченно [18], поэтому при планировании эксперимента мы опирались на известные данные о системах, относящихся к системе  $K_2O-CaO-SO_3-P_2O_5$ , таких как  $CaO-P_2O_5$  [19],  $CaO-K_2O-P_2O_5$  [20] и  $K_2SO_4-CaSO_4$  [21, 22].

Целью настоящей работы было получение керамического композиционного материала в системе  $K_2O-CaO-SO_3-P_2O_5$  на основе порошковых смесей, включающих гидроксиапатит кальция  $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$  и гидросульфат калия  $KHSO_4$  в различных мольных соотношениях.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

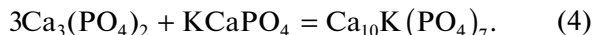
Порошковые смеси для получения керамики готовили из гидроксиапатита кальция  $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$  (CAS № 1306-06-5, puriss. p.a.  $\geq 90\%$ , Riedel-deHaen, Sigma-Aldrich Laborchemikalien, 04238, lot 70080, Германия) и гидросульфата калия  $KHSO_4$  (ГОСТ 4223-75, Россия). Гидросульфат калия  $KHSO_4$  ( $t_{пл} = 210^\circ C$ ), при нагревании превращающийся в пиросульфат калия  $K_2S_2O_7$  ( $t_{пл} = 420^\circ C$ ) [23], рассматривали при планировании эксперимента как компонент, способный выступать в роли добавки, обеспечивающей протекание жидкофазного спекания (включая плавление, смачивание, растекание, перегруппировку), а также способный вступать в гетерофазную реакцию, в результате которой формируется заданный фазовый состав.

Количество компонентов в исходной порошковой смеси рассчитывали по следующим реакциям, предполагая возможность их протекания при нагревании:



Эти реакции были использованы для расчета состава исходных смесей исходя из предположения, что взаимодействие гидроксиапатита  $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$  и гидросульфата калия  $KHSO_4$  (пиросульфата калия  $K_2S_2O_7$ ) при обжиге приведет к формированию керамического материала, включающего биосовместимые фазы, такие как сульфат кальция  $CaSO_4$ , трикальцийфосфат  $Ca_3(PO_4)_2$  и калиевый ренанит  $KCaPO_4$ . Допускали, что взаимодействие трикальцийфосфата

$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  и калиевого ренанита  $\text{KCaPO}_4$  может приводить к образованию калийзамещенного трикальцийфосфата  $\text{Ca}_{10}\text{K}(\text{PO}_4)_7$ :



Ожидаемый фазовый состав образцов керамики на основе порошковых смесей, состав которых был рассчитан с использованием реакций (1)–(3), а мольные соотношения  $\text{KHSO}_4/\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  заданы как 2/1, 4/1 и 6/1, представлен на рис. 1.

Порошки гидроксиапатита кальция  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  и гидросульфата калия  $\text{KHSO}_4$ , взятые в заданных соотношениях, мелющие тела из диоксида циркония и ацетон (ГОСТ 2603-79) были помещены в емкости из диоксида циркония. Затем емкости с порошками, мелющими телами и ацетоном закрывали и закрепляли в планетарной мельнице. Обработку порошковых смесей проводили в течение 15 мин в планетарной мельнице при соотношении порошок : мелющие тела = 1 : 5 при скорости вращения 500 об./мин.

После завершения обработки в планетарной мельнице порошковые смеси сушили на воздухе при комнатной температуре в течение 2 ч. После сушки порошковые смеси пропускали через сито с размером ячеек 200 мкм. Из полученных порошковых смесей на ручном прессе Carver Laboratory Press model (США) изготавливали компактные порошковые заготовки в форме дисков диаметром 12 мм и высотой 2–3 мм при удельном давлении прессования 100 МПа без использования временного технологического связующего. Сформованные порошковые заготовки обжигали в печи при температурах в интервале 700–900°C (скорость нагрева 5 град./мин, выдержка при заданной температуре 2 ч, охлаждение вместе с печью).

Линейную усадку и геометрическую плотность образцов керамики определяли, измерив их массу и размеры (с точностью  $\pm 0.05$  мм) до и после обжига.

Рентгенофазовый анализ (РФА) порошковых смесей после обработки в условиях механической активации и образцов после обжига проводили на дифрактометре Rigaku D/Max-2500 с вращающимся анодом (Япония) с использованием  $\text{CuK}\alpha$ -излучения. Для проведения фазового анализа использовали базу данных ICDD PDF2 [24], а также программу Match!3 (<https://www.crystalimpact.com/>).

Синхронный термический анализ выполняли на термоанализаторе Netzsch STA 409 PC Luxx (Netzsch, Германия) при скорости нагревания 10 град./мин. Масса образца составляла не менее 10 мг. Исследование состава образующейся при разложении образцов газовой фазы проводили при помощи квадрупольного масс-спектрометра QMS 403C Aëolos (Netzsch, Германия), совмещенного с термоанализатором Netzsch STA 409

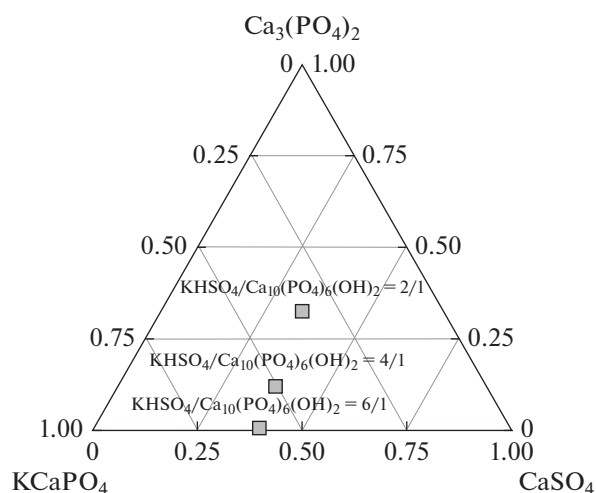


Рис. 1. Ожидаемый фазовый состав (мол. д.) образцов керамики на основе порошковых смесей, содержащих гидроксиапатит кальция  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  и гидросульфат калия  $\text{KHSO}_4$  при мольных соотношениях  $\text{KHSO}_4/\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2 = 2/1, 4/1$  и  $6/1$ .

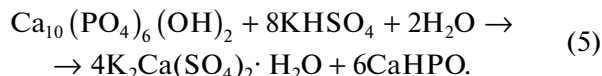
PC Luxx. Масс-спектры записывали для массовых чисел 18 ( $\text{H}_2\text{O}$ ) и 64 ( $\text{SO}_2$ ).

Микроструктуру образцов исследовали методом растровой электронной микроскопии на электронном микроскопе LEO SUPRA 50VP (Carl Zeiss, Германия; автоэмиссионный источник); съемку осуществляли при ускоряющем напряжении 3–20 кВ во вторичных электронах (детектор SE2). На поверхность образцов напыляли слой хрома (до 10 нм).

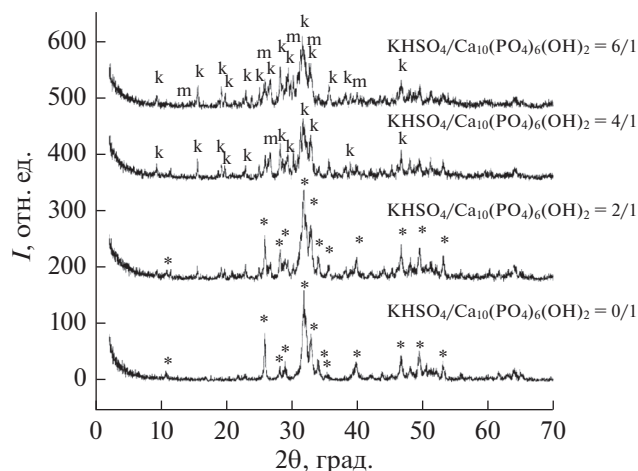
## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

По данным РФА (рис. 2), в процессе гомогенизации в среде ацетона при использовании планетарной мельницы в порошковых смесях, в которых мольное соотношение  $\text{KHSO}_4/\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  составляло 2/1, 4/1 и 6/1, несмотря на использование ацетона в качестве среды дезагрегации и гомогенизации, произошло взаимодействие компонентов и изменение фазового состава. После обработки в планетарной мельнице порошковые смеси включали следующие компоненты: сингенит  $\text{K}_2\text{Ca}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , монетит  $\text{CaHPO}_4$  и гидроксиапатит кальция  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ .

Формирование такого фазового состава происходило в результате взаимодействия компонентов исходной порошковой смеси, которое может быть отражено реакцией:



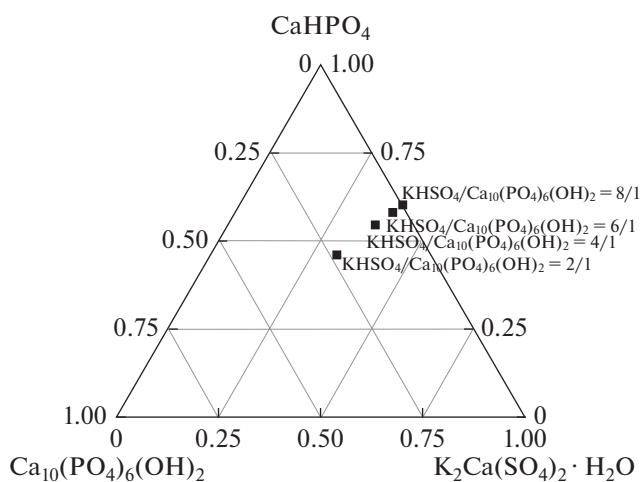
Сопоставление реакций (1)–(3) и (5) свидетельствует о том, что мольное соотношение



**Рис. 2.** Данные РФА порошковых смесей, приготовленных в условиях механической активации в ацетоне при мольных соотношениях  $KHSO_4/Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 = 0/1, 2/1, 4/1$  и  $6/1$ . \* –  $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ , PDF-Card 9-432; m –  $CaHPO_4$ , PDF-Card 9-80; k –  $K_2Ca(SO_4)_2 \cdot H_2O$ , PDF-Card 74-2423.

$KHSO_4/Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ , заданное для порошковых смесей как 2/1, 4/1 и 6/1, отличается от мольного соотношения  $KHSO_4/Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$  (8/1) для реакции (5). Гидросульфат калия  $KHSO_4$  в подготовленных смесях относительно реакции (5) взят в недостатке. Вода, необходимая для образования сингенита  $K_2Ca(SO_4)_2 \cdot H_2O$ , частично поступала из исходных солей как в результате протекания реакции, так и будучи адсорбированной поверхностью частиц исходных порошков. Некоторое количество воды могло также поступать из ацетона, использованного в настоящем эксперименте и доступного на рынке в качестве коммерческого реагента. На рис. 3 представлены соотношения фаз, возможные при протекании реакции (5) в исследуемых смесях.

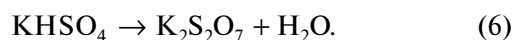
На рис. 4 представлены микрофотографии порошковых смесей после гомогенизации в ацетоне в планетарной мельнице при мольных соотношениях  $KHSO_4/Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ , заданных как 2/1, 4/1, 6/1. На микрофотографиях можно видеть частицы с формой, близкой к изометрической, размером не более 100 нм, а также частицы в форме небольших игольчатых кристаллов длиной 100–500 нм. Кристаллы сингенита  $K_2Ca(SO_4)_2 \cdot H_2O$  могут иметь подобную игольчатую форму [25]. Форма образовавшихся кристаллов монетита  $CaHPO_4$  близка к форме частиц исходного гидроксиапатита, на поверхности которого происходит его образование в условиях механической активации при взаимодействии солей кислой ( $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$ ) и основной природы



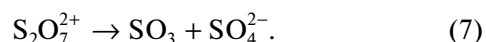
**Рис. 3.** Расчетный фазовый состав (мол. д.) порошковых смесей после протекания реакции (5) между  $KHSO_4$  и  $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ . Мольные соотношения исходных компонентов в порошковых смесях указаны на рисунке.

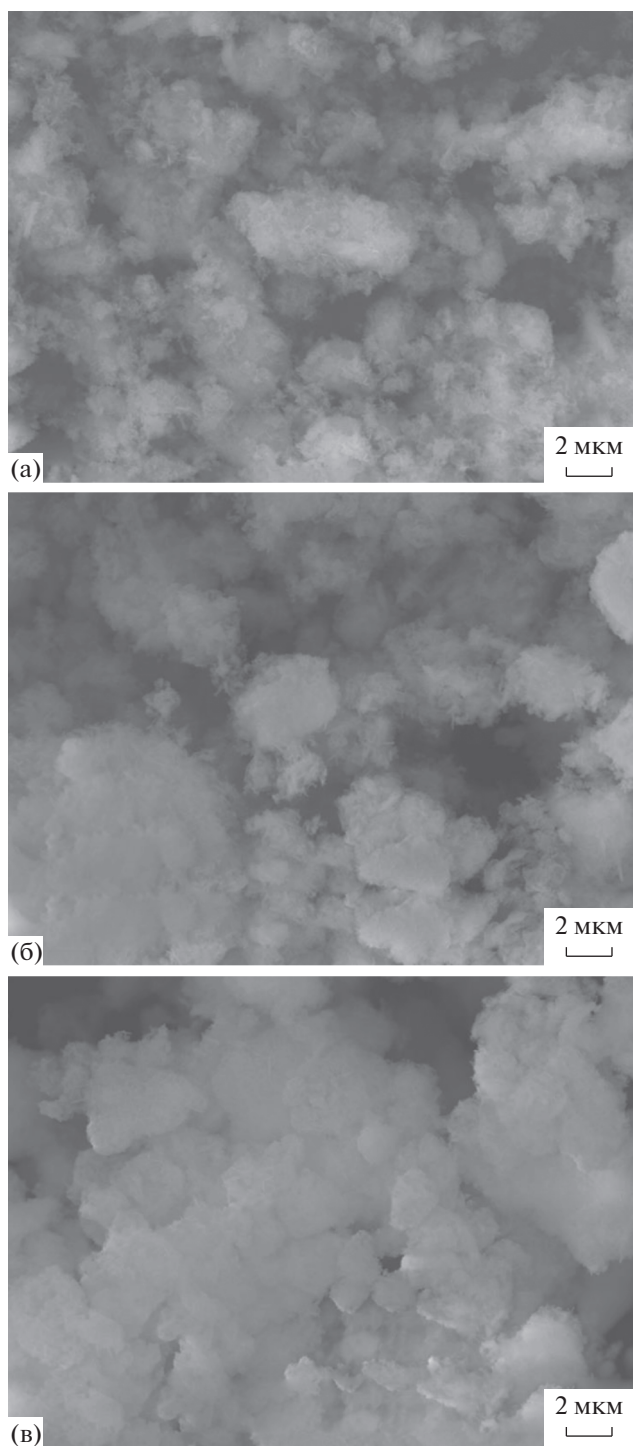
( $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ ) при механической активации в ацетоне [26].

На рис. 5 представлены данные термического анализа для исходных порошков и порошковых смесей, подготовленных в условиях механической активации в ацетоне. Общая потеря массы при нагревании до  $1000^\circ C$  составила: для гидроксиапатита кальция – 4%; для гидросульфата калия – 32%; для порошковых смесей с мольными соотношениями компонентов  $KHSO_4/Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 = 2/1 - 6\%; 4/1 - 12\%; 6/1 - 13\%$ . Изменение массы порошка гидроксиапатита кальция  $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$  обусловлено удалением адсорбированной воды в интервале  $45-180^\circ C$  с пиком на кривой ионного тока для  $m/Z = 18$  при  $100^\circ C$  (рис. 6). Кривая, отражающая изменение массы гидросульфата калия  $KHSO_4$ , имеет несколько ступеней. До  $500^\circ C$  изменение массы обусловлено удалением как адсорбированной, так и химически связанной воды. А выше  $500^\circ C$  изменение массы может быть обусловлено выделением оксидов серы (в эксперименте ионный ток фиксировали для  $m/Z = 64$ , что соответствует выделению  $SO_2$ ). В интервале температур  $170-500^\circ C$  присутствует широкий пик сложной формы, который отражает превращение гидросульфата  $KHSO_4$  в пиросульфат калия  $K_2S_2O_7$  (реакция (6)) [27, 28]:



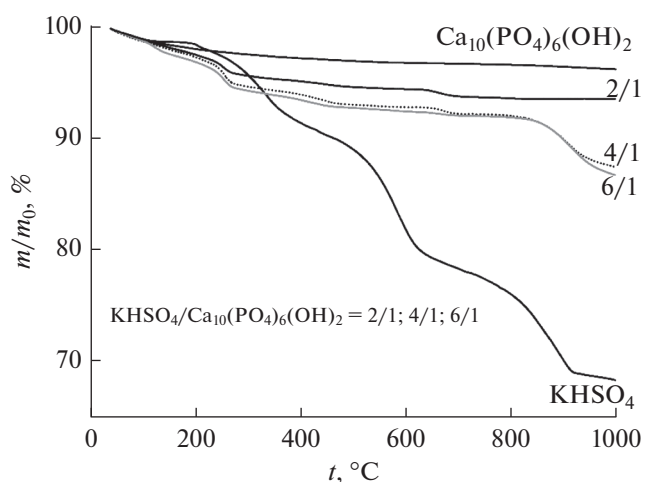
При нагревании выше  $500^\circ C$ , по данным [27], возможно протекание реакции (7):





**Рис. 4.** Микрофотографии порошковых смесей, приготовленных в условиях механической активации в ацетоне при мольных соотношениях  $\text{KHSO}_4/\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2 = 2/1$  (а), 4/1 (б), 6/1 (в).

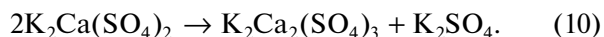
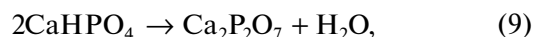
Выделение  $\text{SO}_2$ , который рассматривается как дублер  $\text{SO}_3$ , для гидросульфата калия  $\text{KHSO}_4$  за-



**Рис. 5.** Данные термического анализа исходных порошков и порошковых смесей, приготовленных в условиях механической активации в ацетоне при мольных соотношениях  $\text{KHSO}_4/\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2 = 2/1, 4/1, 6/1$ .

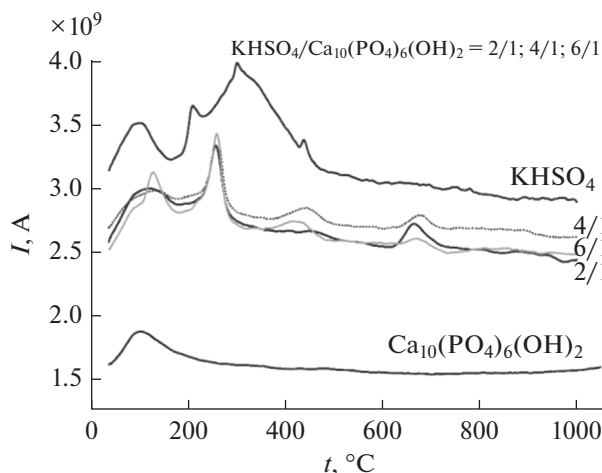
фиксировано на кривой ионного тока для  $m/Z = 64$  ( $\text{SO}_2$ ) выше  $400^\circ\text{C}$  (рис. 7).

Зависимости массы порошковых смесей от температуры отличаются от кривых для исходных компонентов. Изменение массы порошковых смесей с различным мольным соотношением исходных компонентов в значительной степени обусловлено потерей адсорбированной воды, а также разложением образовавшихся при обработке в планетарной мельнице минералов, а именно сингенита  $\text{K}_2\text{Ca}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  ( $\sim 250^\circ\text{C}$ , реакция (8)) [29] и монетита  $\text{CaHPO}_4$  ( $\sim 400^\circ\text{C}$ , реакция (9)) [26]. Согласно [29], синтетический сингенит подвергается дегидратации и разложению (реакция (10)) при нагревании выше  $240^\circ\text{C}$ :

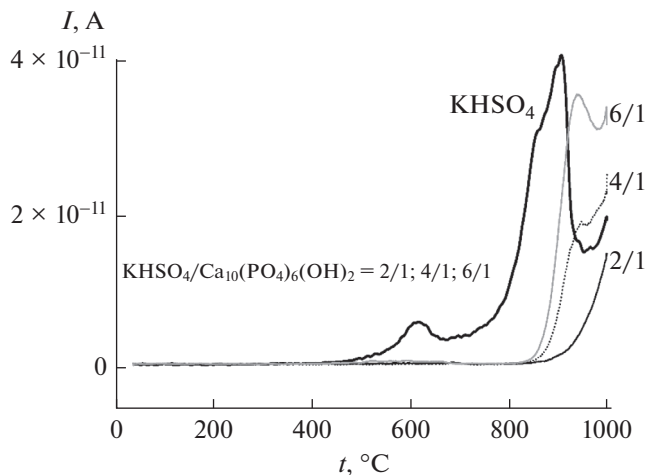


Таким образом, можно предположить, что в порошковых смесях после  $400^\circ\text{C}$  присутствуют следующие компоненты: не вступивший в реакцию при механической активации гидроксипатит кальция  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ; пиррофосфат кальция  $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ , образовавшийся в результате термической конверсии монетита  $\text{CaHPO}_4$ ; кальциолангбейнит  $\text{K}_2\text{Ca}_2(\text{SO}_4)_3$  и сульфат калия  $\text{K}_2\text{SO}_4$ , образовавшиеся из сингенита  $\text{K}_2\text{Ca}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . При повышении температуры данные компоненты взаимодействуют друг с другом и формируют фазовый состав керамических материалов.

Изменение массы в интервалах  $620\text{--}750^\circ\text{C}$  для порошковой смеси с мольным соотношением

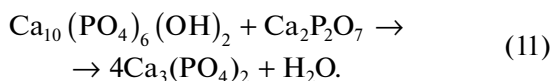


**Рис. 6.** Зависимость ионного тока для  $m/Z = 18$  (соответствует  $H_2O$ ) для исходных порошков и порошковых смесей, приготовленных в условиях механической активации в ацетоне при мольных соотношениях  $KHSO_4/Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 = 2/1, 4/1, 6/1$ .



**Рис. 7.** Зависимость ионного тока для  $m/Z = 64$  (соответствует  $SO_2$ ) для исходных порошков и порошковых смесей, приготовленных в условиях механической активации в ацетоне при мольных соотношениях  $KHSO_4/Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 = 2/1, 4/1, 6/1$ .

$KHSO_4/Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 = 2/1, 630-740^\circ C$  для порошковой смеси с мольным соотношением  $KHSO_4/Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 = 4/1$  и  $635-730^\circ C$  для порошковой смеси с мольным соотношением  $KHSO_4/Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 = 6/1$  обусловлено выделением воды (рис. 6), которая, по всей видимости, формируется в результате протекания реакции (11). Степень на кривой изменения массы для порошковой смеси с мольным соотношением  $KHSO_4/Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 = 6/1$  практически незаметна (рис. 5), а интервал выделения воды наименьший (рис. 6), поскольку в этом порошке после обработки в условиях механической активации количество не вступившего в реакцию гидроксипатита кальция минимальное (рис. 3):

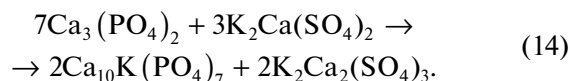
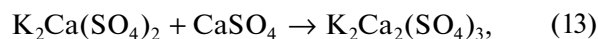
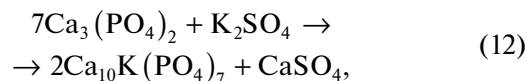


Заметная потеря массы порошковых смесей с мольными соотношениями  $KHSO_4/Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 = 4/1$  и  $6/1$  наблюдается выше  $830^\circ C$  (рис. 5). Уменьшение массы порошковых смесей с мольными соотношениями  $KHSO_4/Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 = 4/1$  и  $6/1$  на 5 и 6% соответственно обусловлено выделением оксидов серы (зафиксировано для  $SO_2, m/Z = 64$ , рис. 7). Для порошковой смеси  $KHSO_4/Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 = 2/1$  температура начала выделения оксида серы составляет  $865^\circ C$ , для порошковой смеси  $KHSO_4/Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 = 4/1 - 850^\circ C$ , а для смеси  $KHSO_4/Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 = 6/1 - 830^\circ C$  (рис. 7). Выделение  $SO_2$ , по всей видимости, связано с возможным испарением и разложением сульфата калия из расплава, поскольку значения данных температур близки к

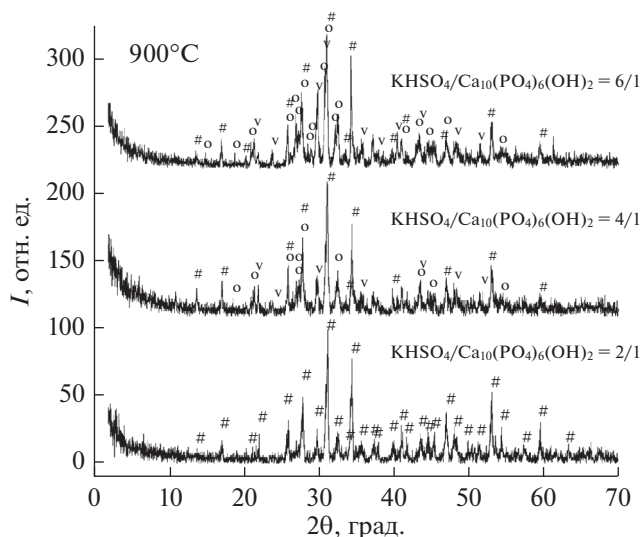
температуре эвтектики ( $867^\circ C$ ) в системе  $CaSO_4-K_2SO_4$  [21].

Фазовый состав керамики (рис. 8) на основе порошковой смеси  $KHSO_4/Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$  с мольным соотношением  $2/1$  после обжига в интервале температур  $700-900^\circ C$  был представлен калийзамещенным трикальцийфосфатом  $Ca_{10}K(PO_4)_7$ , на основе порошковых смесей с мольным соотношением  $KHSO_4/Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 = 4/1$  и  $6/1 -$  калийзамещенным трикальцийфосфатом  $Ca_{10}K(PO_4)_7$ , кальциолангбейнитом (двойным сульфатом калия и кальция)  $K_2Ca_2(SO_4)_3$  и сульфатом калия  $K_2SO_4$ .

Образование фазы кальциолангбейнита  $K_2Ca_2(SO_4)_3$  и сульфата калия  $K_2SO_4$  из  $K_2Ca(SO_4)_2$  при нагревании может быть отражено реакцией (10), фаз калийзамещенного трикальцийфосфата  $Ca_{10}K(PO_4)_7$  и кальциолангбейнита  $K_2Ca_2(SO_4)_3 -$  реакциями (12) и (13) или реакцией (14):



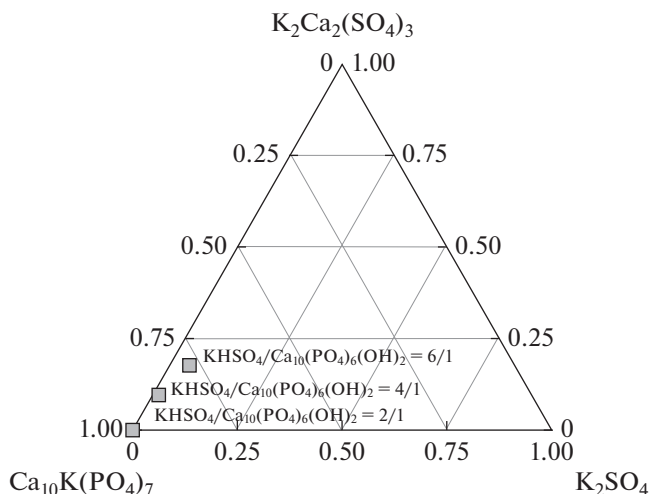
На рис. 9 представлено количественное соотношение фаз (мас. %) в керамике из порошковых смесей, подготовленных в условиях механической активации в ацетоне при мольных соотношениях  $KHSO_4/Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 = 2/1, 4/1, 6/1$  после обжига при  $900^\circ C$ . Количественное соот-



**Рис. 8.** Данные РФА керамики из порошковых смесей, приготовленных в условиях механической активации в ацетоне при мольных соотношениях  $\text{KHSO}_4/\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2 = 2/1, 4/1, 6/1$ , после обжига при  $900^\circ\text{C}$ : # –  $\text{Ca}_{10}\text{K}(\text{PO}_4)_7$  (карточка PDF 45-138); o –  $\text{K}_2\text{Ca}_2(\text{SO}_4)_3$  (карточка PDF 20-867); v –  $\text{K}_2\text{SO}_4$ , (карточка PDF 5-613).

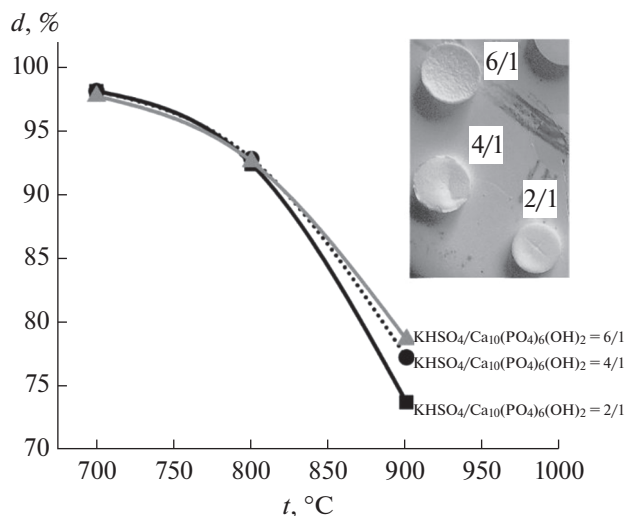
ношение фаз было определено с помощью программы Match!3, <https://www.crystalimpact.com/>. Этот рисунок наглядно показывает, что фазовый состав полученных керамических материалов представлен преимущественно двумя фазами – калийзамещенным трикальцийфосфатом  $\text{Ca}_{10}\text{K}(\text{PO}_4)_7$  и кальциолангбейнитом  $\text{K}_2\text{Ca}_2(\text{SO}_4)_3$ . Биосовместимость и резорбируемость калийзамещенного трикальцийфосфата  $\text{Ca}_{10}\text{K}(\text{PO}_4)_7$  известна из литературы [30]. Кальциолангбейнит  $\text{K}_2\text{Ca}_2(\text{SO}_4)_3$  применяли ранее как матрицу для создания люминесцентных/термолюминесцентных материалов при допировании европием Eu или медью Cu [31, 32]. Образование кальциолангбейнита  $\text{K}_2\text{Ca}_2(\text{SO}_4)_3$  возможно при производстве цементного клинкера [22]. Стекла в системе  $\text{K}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SO}_3-\text{P}_2\text{O}_5$  рассматривали как возможный компонент минеральных удобрений [18]. Кальциолангбейнит  $\text{K}_2\text{Ca}_2(\text{SO}_4)_3$  входит в состав цемента MTA-Angelus® (<https://www.angelusdental.com/>), предназначенного для лечения зубов [33], что, как можно предположить, указывает на биосовместимость этого минерала. Тем не менее необходимо провести дополнительные исследования биосовместимости *in vitro* и *in vivo* керамических материалов, содержащих в значительном количестве фазу кальциолангбейнита  $\text{K}_2\text{Ca}_2(\text{SO}_4)_3$ .

На рис. 10 представлена зависимость от температуры диаметра образцов порошковых смесей, приготовленных в условиях механической активации в ацетоне при мольных соотношениях



**Рис. 9.** Фазовый состав керамики (мас. %) из порошковых смесей, приготовленных в условиях механической активации в ацетоне при мольных соотношениях  $\text{KHSO}_4/\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2 = 2/1, 4/1, 6/1$ , после обжига при  $900^\circ\text{C}$ . Используются данные о количественном соотношении фаз, полученные с использованием программы Match!3 (<https://www.crystalimpact.com/>).

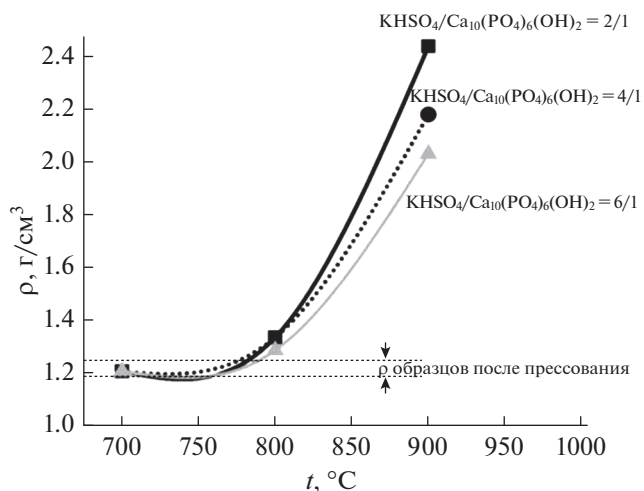
$\text{KHSO}_4/\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2 = 2/1, 4/1, 6/1$ . Для образца порошковой смеси с мольным соотношением  $\text{KHSO}_4/\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2 = 2/1$  усадка составила 27%, для образца с  $\text{KHSO}_4/\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2 = 4/1$  усадка после обжига при  $900^\circ\text{C}$  составила 23%, для образца с мольным соотношением  $\text{KHSO}_4/\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2 = 6/1$  усадка составила 21%. Данные о фазовом составе полученных образцов указывают (из-за присутствия  $\text{K}_2\text{SO}_4$  или эвтектики ( $867^\circ\text{C}$ ) в системе  $\text{CaSO}_4-\text{K}_2\text{SO}_4$  [21]) на возможность спекания по жидкофазному механизму. При этом выделение оксидов серы при обжиге выше температуры эвтектики ( $867^\circ\text{C}$ ) в системе  $\text{CaSO}_4-\text{K}_2\text{SO}_4$  для порошковых смесей с мольным соотношением  $\text{KHSO}_4/\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2 = 4/1$  и  $6/1$  несколько препятствует уплотнению (рис. 7). Достигнутая плотность 2.4, 2.1 и 2.0  $\text{г}/\text{см}^3$  (рис. 11) для образцов керамики из порошков, приготовленных при мольном соотношении  $\text{KHSO}_4/\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2 = 2/1, 4/1$  и  $6/1$  соответственно, после обжига при  $900^\circ\text{C}$  значительно меньше, чем расчетная плотность для кальциолангбейнита  $\text{K}_2\text{Ca}_2(\text{SO}_4)_3$  (2.74  $\text{г}/\text{см}^3$  [34]) или для калийзамещенного трикальцийфосфата  $\text{Ca}_{10}\text{K}(\text{PO}_4)_7$  (3.11  $\text{г}/\text{см}^3$  [35]). Внешний вид образца керамики из порошка, приготовленного при мольном соотношении  $\text{KHSO}_4/\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2 = 6/1$  (рис. 10), имеет шероховатую поверхность, которая вполне могла сформироваться при выделении газообразного продукта.



**Рис. 10.** Зависимость от температуры обжига диаметра образцов керамики из порошковых смесей, приготовленных в условиях механической активации в ацетоне при мольных соотношениях  $KHSO_4/Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 = 2/1, 4/1, 6/1$ .

На рис. 12 представлены микрофотографии сколов образцов керамики из порошковых смесей, подготовленных в условиях механической активации в ацетоне при мольных соотношениях  $KHSO_4/Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 = 2/1$  (а, б),  $4/1$  (в, г),  $6/1$  (д, е), после обжига при  $900^\circ C$ . Микроструктура образцов керамики в системе  $K_2O-CaO-SO_3-P_2O_5$  существенным образом зависит от состава использованных порошковых смесей. При относительно малом увеличении видно, что образцы керамики из порошковой смеси, приготовленной в условиях механической активации в ацетоне при мольном соотношении  $KHSO_4/Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 = 2/1$ , обладают пористостью с размером пор  $3-10$  мкм (рис. 12а). Образцы керамики из порошковой смеси, подготовленной в условиях механической активации в ацетоне при мольном соотношении  $KHSO_4/Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 = 4/1$ , обладают пористостью с размером пор  $20-60$  мкм (рис. 12в). А образцы керамики из порошковых смесей, подготовленных в условиях механической активации в ацетоне при мольном соотношении  $KHSO_4/Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 = 6/1$  вообще выглядят не спеченными (рис. 12д, 12е).

Размеры зерен в керамике на основе порошковой смеси с мольным соотношением  $KHSO_4/Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 = 2/1$  составляют  $0.2-0.5$  мкм, на основе порошковой смеси с мольным соотношением  $KHSO_4/Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 = 4/1$  —  $0.5-1$  мкм, а с мольным соотношением  $6/1$  — от  $0.5-2$  до  $10$  мкм.

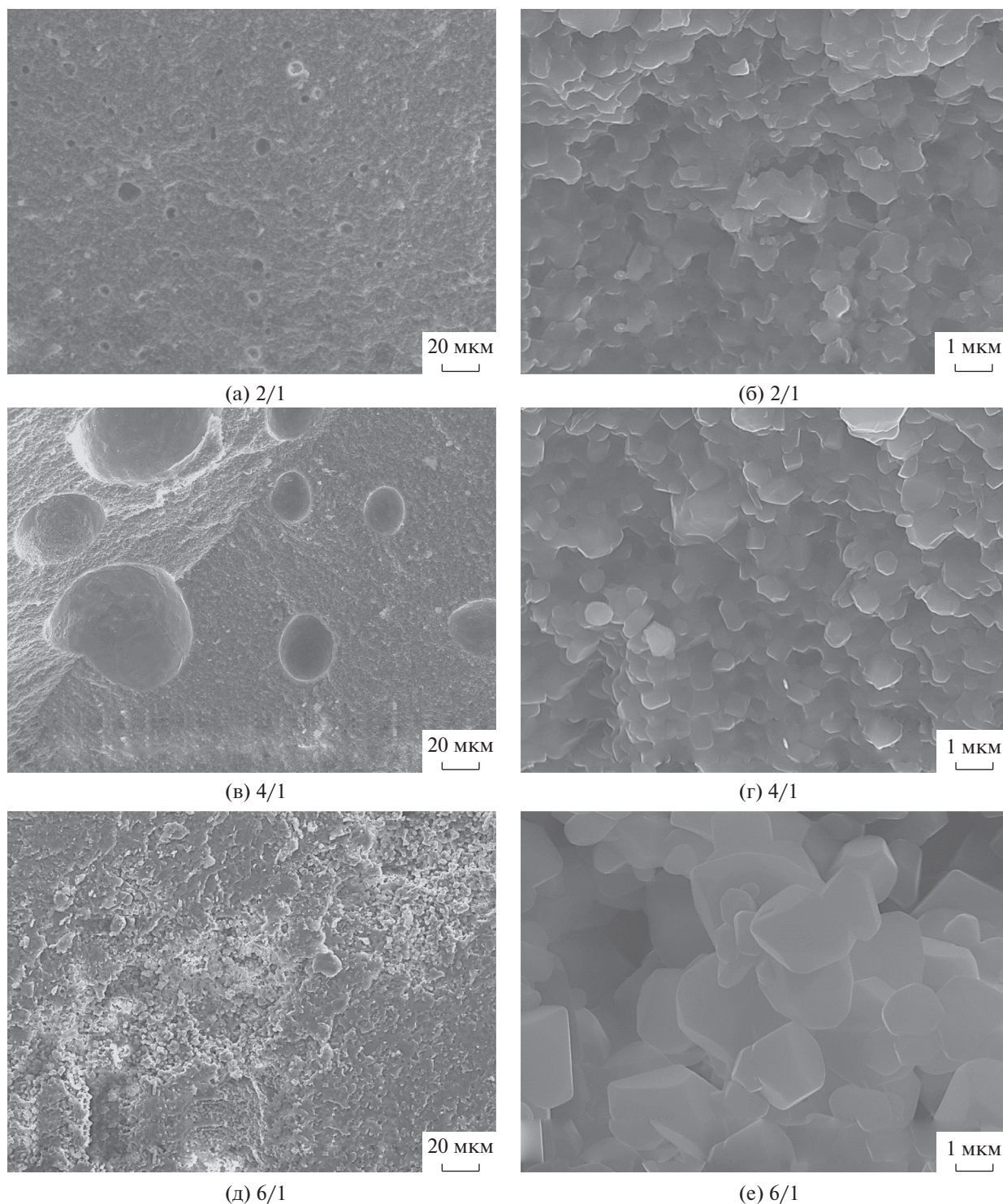


**Рис. 11.** Зависимость от температуры обжига плотности образцов керамики из порошковых смесей, приготовленных в условиях механической активации в ацетоне при мольных соотношениях  $KHSO_4/Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 = 2/1, 4/1, 6/1$ .

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Для получения керамики в системе  $K_2O-CaO-SO_3-P_2O_5$  были использованы обработанные в ацетоне в условиях механической активации в планетарной мельнице порошковые смеси, приготовленные из гидроксипатита кальция  $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$  (источника оксидов кальция и фосфора) и гидросульфата калия  $KHSO_4$  (источника оксидов калия и серы) при различных мольных соотношениях  $KHSO_4/Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ , заданных как  $2/1, 4/1$  и  $6/1$ . При проведении настоящего исследования впервые была установлена возможность протекания химической реакции в условиях механической активации в ацетоне между гидроксипатитом кальция  $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$  и гидросульфатом калия  $KHSO_4$  с образованием сингенита  $K_2Ca(SO_4)_2 \cdot H_2O$  и монетита  $CaHPO_4$ . Данные термического и рентгенофазового анализа позволяют утверждать, что формирование фазового состава керамических материалов в системе  $K_2O-CaO-SO_3-P_2O_5$  из подготовленных порошковых смесей происходит при нагревании в результате взаимодействия гидроксипатита кальция  $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ , пиррофосфата кальция  $Ca_2P_2O_7$ , кальциолангбейнита  $K_2Ca_2(SO_4)_3$  и сульфата калия  $K_2SO_4$ . Получены образцы керамики, фазовый состав которых представлен в основном калийзамещенным трикальцийфосфатом  $Ca_{10}K(PO_4)_7$  и кальциолангбейнитом  $K_2Ca_2(SO_4)_3$ . Образующийся в результате термического разложения сингенита  $K_2Ca(SO_4)_2 \cdot H_2O$  сульфат калия  $K_2SO_4$  ( $t_{пл} = 1069^\circ C$ ,  $t_{эвт} = 867^\circ C$  в системе  $K_2SO_4-Ca_2SO_4$ ) может быть рассмотрен как спекающая добавка, позволяющая





**Рис. 12.** Микрофотографии сколов образцов керамики из порошковых смесей, приготовленных в условиях механической активации в ацетоне при мольных соотношениях  $\text{KHSO}_4/\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2 = 2/1$  (а, б),  $4/1$  (в, г),  $6/1$  (д, е), после обжига при  $900^\circ\text{C}$ .

получать керамику при относительно невысокой ( $900^\circ\text{C}$ ) температуре обжига. Керамические материалы, фазовый состав которых включает кальцийлангбейнит  $\text{K}_2\text{Ca}_2(\text{SO}_4)_3$  и калийзамещенный три-

кальцийфосфат  $\text{Ca}_{10}\text{K}(\text{PO}_4)_7$ , могут быть использованы в качестве резорбируемой пористой матрицы при лечении дефектов костной ткани методами регенеративной медицины или как ос-

нова люминесцентных/термолюминесцентных материалов. Керамические материалы в системе  $K_2O-CaO-SO_3-P_2O_5$  были получены впервые, поэтому необходимы дополнительные исследования, определяющие оптимальное соотношение фаз для указанных областей применения.

#### БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена с использованием оборудования, приобретенного за счет средств Программы развития Московского университета.

#### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 20-03-00550).

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы подтверждают отсутствие конфликта интересов.

#### ИНФОРМАЦИЯ О ВКЛАДЕ АВТОРОВ

Т.В. Сафронова сформулировала цель, подготовила план эксперимента, написала текст статьи; М.М. Ахмедов предложил идею, синтезировал образцы, провел расшифровку данных РФА; Т.Б. Шаталова выполнила термический анализ и его интерпретацию, С.А. Тихонова и Г.К. Казакова провели электронно-микроскопические исследования синтезированных порошков и образцов керамических материалов. Все авторы участвовали в обсуждении результатов.

#### ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ИНФОРМАЦИЯ

Статья публикуется по итогам Шестого междисциплинарного научного форума с международным участием "Новые материалы и перспективные технологии", Москва, 23–26 ноября 2020 г., <https://n-materials.ru>.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Pina S., Ribeiro V.P., Marques C.F. et al. // *Materials*. 2019. V. 12. № 11. P. 1824. <https://doi.org/10.3390/ma12111824>
2. Orlov N.K., Putlayev V.I., Evdokimov P.V. et al. // *Inorg. Mater.* 2018. V. 54. № 5. P. 500. [Орлов Н.К., Путляев В.И., Евдокимов П.В. и др. // *Неорганические материалы*. 2018. Т. 54. № 5. С. 523.] <https://doi.org/10.1134/S0020168518050096>
3. Chang M.P., Hsu H.C., Tuan W.H. et al. // *J. Med. Biol. Eng.* 2017. V. 37. № 6. P. 879. <https://doi.org/10.1007/s40846-017-0253-1>
4. Zhou J., Gao C., Feng P. et al. // *J. Porous Mater.* 2015. V. 22. № 5. P. 1171. <https://doi.org/10.1007/s10934-015-9993-x>
5. Chang H.Y., Chen Y.C., Hsu P.Y. et al. // *Adv. Powder Technol.* 2020. V. 31. № 10. P. 4180. <https://doi.org/10.1016/j.apt.2020.08.023>
6. Freyer D., Voigt W. // *Monatsh. Chem.* 2003. V. 134. № 5. P. 693. <https://doi.org/10.1007/s00706-003-0590-3>
7. Zhou J., Yuan F., Peng S. et al. // *Appl. Sci.* 2016. V. 6. № 12. P. 411. <https://doi.org/10.3390/app6120411>
8. Yang D., Yang Z., Li X. et al. // *Ceram. Int.* 2005. V. 31. № 7. P. 1021. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2004.10.016>
9. Yang Z., Yang D.A., Zhao H. // *Key Eng. Mater.* 2007. V. 336. P. 1635. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/kem.336-338.1635>
10. Ostroff A.G., Sanderson R.T. // *J. Inorg. Nucl. Chem.* 1959. V. 9. № 1. P. 45. [https://doi.org/10.1016/0022-1902\(59\)80009-9](https://doi.org/10.1016/0022-1902(59)80009-9)
11. Collier N.C. // *Ceramics-Silikaty*. 2016. V. 60. № 4. P. 338. <https://doi.org/10.13168/cs.2016.0050>
12. Chang M.P., Tsung Y.C., Hsu H.C. et al. // *Ceram. Int.* 2015. V. 41. № 1. P. 1155. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.09.043>
13. Kuo S.T., Wu H.W., Tuan W.H. et al. // *J. Mater. Sci: Mater. Med.* 2012. V. 23. № 10. P. 2437. <https://doi.org/10.1007/s10856-012-4704-5>
14. Hsu P.Y., Chang M.P., Tuan W.H. et al. // *Ceram. Int.* 2018. V. 44. № 8. P. 8934. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.02.088>
15. Dikici B.A., Dikici S., Karaman O. et al. // *Biocybern. Biomed. Eng.* 2017. V. 37. № 4. P. 733. <https://doi.org/10.1016/j.bbe.2017.08.007>
16. Iqbal Y., Lee W.E. // *J. Am. Ceram. Soc.* 1999. V. 82. № 12. P. 3584. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1999.tb02282.x>
17. Safronova T., Putlayev V., Shekhirev M. // *Powder Metall. Met. Ceram.* 2013. V. 52. № 5-6. P. 357. <https://doi.org/10.1007/s11106-013-9534-6>
18. Ghosh K., Das Mohapatra G.K., Soodbiswas N. // *Phys. Chem. Glasses*. 2003. V. 44. № 4. P. 313. <https://www.ingentaconnect.com/content/sgt/pcg/2003/00000044/00000004/art00010>
19. Ding G.H., Xie W., Jung I.H. et al. // *Acta Phys.-Chim. Sin.* 2015. V. 31. № 10. C. 1853. <https://doi.org/10.3866/PKU.WHXB201508121>
20. Sandström M.H., Boström D. // *J. Chem. Thermodyn.* 2008. V. 40. № 1. P. 40. <https://doi.org/10.1016/j.jct.2007.06.006>
21. Rowe J.J., Morey G.W., Hansen I.D. // *J. Inorg. Nucl. Chem.* 1965. V. 27. № 1. P. 53. [https://doi.org/10.1016/0022-1902\(65\)80189-0](https://doi.org/10.1016/0022-1902(65)80189-0)
22. Arceo H.B., Glasser F.P. // *Cem. Concr. Res.* 1990. V. 20. № 6. P. 862. [https://doi.org/10.1016/0008-8846\(90\)90047-2](https://doi.org/10.1016/0008-8846(90)90047-2)
23. Eriksen K.M., Fehrmann R., Hatem G. et al. // *J. Phys. Chem.* 1996. V. 100. № 25. P. 10771. <https://doi.org/10.1021/jp9537441>
24. ICDD (2010). PDF-4+ 2010 (Database), edited by Dr. Soorya Kabekkodu, International Centre for Diffraction

- tion Data. Newtown Square. PA. USA. <http://www.icdd.com/products/pdf2.htm>
25. *Matović V., Erić S., Kremenović A. et al.* // J. Cult. Herit. 2012. V. 13. № 2. P. 175. <https://doi.org/10.1016/j.culher.2011.09.003>
26. *Safronova T.V., Sadilov I.S., Chaikun K.V. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. V. 64. № 9. P. 1088. [Сафронова Т.В., Садиков И.С., Чайкун К.В. и др. // Журн. неорганической химии. 2019. Т. 64. № 9. С. 916.] <https://doi.org/10.1134/S0036023619090171>
27. *Fehrmann R., Hansen N.H., Bjerrum N.J.* // Inorg. Chem. 1983. V. 22. № 26. P. 4009. <https://doi.org/10.1021/ic00168a038>
28. *Diosa J.E., Vargas R.A., Mina E. et al.* // Phys. Status Solidi B. 2000. V. 220. № 1. P. 641. [https://doi.org/10.1002/1521-3951\(200007\)220:1<641::AID-PSSB641>3.0.CO;2-X](https://doi.org/10.1002/1521-3951(200007)220:1<641::AID-PSSB641>3.0.CO;2-X)
29. *Kloprogge J.T., Ding Z., Martens W.N. et al.* // Thermochim. Acta. 2004. V. 417. № 1. P. 143. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2003.12.001>
30. *Radetzki F., Wohlrab D., Zeh A. et al.* // Biomed. Mater. Eng. 2011. V. 21. № 5-6. P. 307. <https://doi.org/10.3233/BME-2012-0678>
31. *Pandey A., Sonkawade R.G., Sahare P.D.* // J. Phys. D: Appl. Phys. 2002. V. 35. № 21. P. 2744. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/35/21/309>
32. *Sahare P.D., Bakare J.S., Dhole S.D. et al.* // Radiat. Meas. 2012. V. 47. № 11-12. P. 1083. <https://doi.org/10.1016/j.radmeas.2012.10.003>
33. *Garcia A., de Lima Machado M.E., Britto M.L.B. et al.* // J. Health. Sci. Inst. 2011. V. 29. № 2. P. 89. [https://www.unip.br/presencial/comunicacao/publicacoes/ics/edicoes/2011/02\\_abr-jun/V29\\_n2\\_2011\\_p89-91.pdf](https://www.unip.br/presencial/comunicacao/publicacoes/ics/edicoes/2011/02_abr-jun/V29_n2_2011_p89-91.pdf)
34. *Pekov I.V., Zelenski M.E., Zubkova N.V. et al.* // Mineral. Mag. 2012. V. 76. № 3. P. 673. <https://doi.org/10.1180/minmag.2012.076.3.16>
35. *Oralkov S.Yu., Lazoryak B.I., Aziev R.G.* // Russ. J. Inorg. Chem. 1988. V. 33. № 1. С. 73. [Оралков С.Ю., Лазорьяк Б.И., Азиев Р.Г. // Журн. неорганической химии. 1988. Т. 33. № 1. С. 73.]