

01.1

## Термодинамический расчет формирования керамических покрытий на основе дикальцийфосфат дигидрата и октакальцийфосфата

© А.А. Котяков, О.В. Баранов, А.Ю. Федотов, В.С. Комлев

Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Москва, Россия  
E-mail: antishurik@mail.ru

Поступило в Редакцию 28 июля 2022 г.

В окончательной редакции 17 апреля 2023 г.

Принято к публикации 17 апреля 2023 г.

Предложена предварительная термодинамическая модель и проведены предварительные расчеты полной энергии Гиббса для керамических покрытий на основе дикальцийфосфат дигидрата ( $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) и октакальцийфосфата ( $\text{Ca}_8\text{H}_2(\text{PO}_4)_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ), полученных химической модификацией керамики на основе  $\alpha$ -трикальцийфосфата ( $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ). Показано образование термодинамически выгодных фаз фосфатов кальция в процессе формирования покрытий. Расчеты проведены при помощи программного обеспечения „Medusa“. В качестве исходных компонентов системы использованы растворы ацетата натрия ( $\text{CH}_3\text{COONa}$ ) и ортофосфорной кислоты ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ). Согласно проведенным расчетам, при значении  $\text{pH} = 5.1$ , концентрации ионов  $\text{Ca}^{2+}$ , равной  $10^{-2}$  М, и концентрации ионов  $\text{PO}_4^-$ , равной 0.45 М, формируется покрытие на основе дикальцийфосфат дигидрата, а при значении  $\text{pH} = 9$  и концентрации ионов  $\text{Ca}^{2+}$ , равной  $10^{-3}$  М, — покрытие на основе октакальцийфосфата.

**Ключевые слова:** дикальцийфосфат дигидрат, октакальцийфосфат, трикальцийфосфат, термодинамическая модель, покрытия.

DOI: 10.21883/PJTF.2023.12.55565.19325

Создание материалов для реконструктивно-восстановительной хирургии является важной и актуальной задачей. Состояние поверхности влияет на биологические свойства имплантатов [1]. Широкое применение в медицинской практике нашли керамические материалы на основе термодинамически выгодных фаз фосфатов кальция (ФК), которые имеют химическое сходство с биологической костной тканью человека. ФК используются для нанесения покрытий на металлические имплантаты для улучшения остеоинтеграции. При этом биологическое поведение покрытия зависит главным образом от химического и фазового состава материала.

В работе предложена предварительная термодинамическая модель формирования покрытий дикальцийфосфат дигидрата (ДКФД,  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) и октакальцийфосфата (ОКФ,  $\text{Ca}_8\text{H}_2(\text{PO}_4)_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) из  $\alpha$ -трикальцийфосфата ( $\alpha$ -ТКФ,  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ). Расчеты фазовых равновесий с целью установления стабильных фаз ФК проведены при помощи программного обеспечения „Medusa“ [2]. В качестве исходных компонентов системы использованы буферные растворы на основе  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{PO}_4^-$  ( $\text{HPO}_4^{2-}$  или  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  в зависимости от значения  $\text{pH}$ ). Для компонентов буферной системы  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  и  $\text{Na}^+$  установлена концентрация 1.5 М, а для  $\text{PO}_4^{3-}$  ( $\text{HPO}_4^{2-}$  или  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ) — в интервале 0.45–1.55 М [3]. Концентрацию  $\text{Ca}^{2+}$  варьировали в пределах от  $10^{-7}$  до  $10^2$  М (максимально возможные границы в програм-

ме). Значения  $\text{pH}$  среды изменялись в интервале от 1 до 13.

Ионная сила раствора рассчитывалась по формуле

$$I_c = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n c_i z_i^2, \quad (1)$$

а энергия Гиббса — по уравнению изотермы реакции

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln Pa, \quad (2)$$

где  $\Delta G^0$  — изменение стандартной энергии Гиббса реакции [kJ/mol],  $R$  — универсальная газовая постоянная (8.31 J/(mol · K)),  $T$  — температура [K],  $Pa$  — произведение активностей компонентов реакции.

На рис. 1 представлена расчетная диаграмма области энергетически выгодных фаз ФК в процессе перекристаллизации  $\alpha$ -ТКФ-керамики. Показано, что при недостаточной концентрации ионов  $\text{Ca}^{2+}$  в буферном растворе преобладают ионы  $\text{CaH}_2\text{PO}_4^+$ . По мере растворения поверхностных слоев  $\alpha$ -ТКФ концентрация  $\text{Ca}^{2+}$  повышается, и раствор переходит в область стабильности ДКФД. Область стабильности ДКФД находится в пределах значений  $\text{pH}$  от 5 до 10. При повышении уровня  $\text{pH}$  образуется дикальцийфосфат (ДКФ,  $\text{CaHPO}_4$ ).

Согласно тройному ионному равновесию фосфатных ионов (рис. 2), в условиях растворения поверхности  $\alpha$ -ТКФ-керамики преобладающую часть фосфатных ионов составляют  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ . В связи с этим возможна кристаллизация следующих малорастворимых ФК

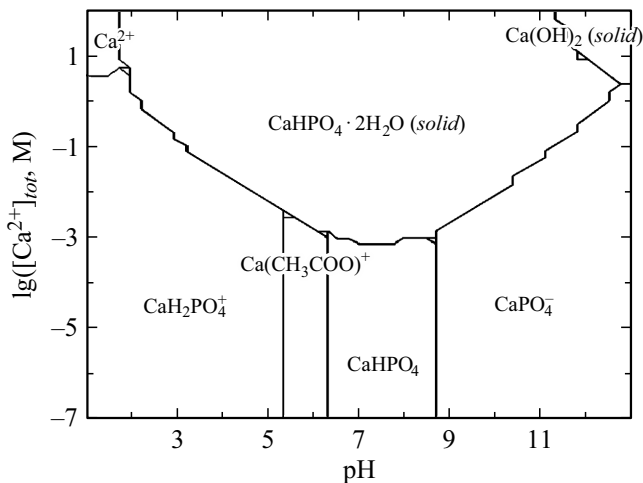


Рис. 1. Диаграмма области фаз ФК при перекристаллизации ТКФ-керамики.

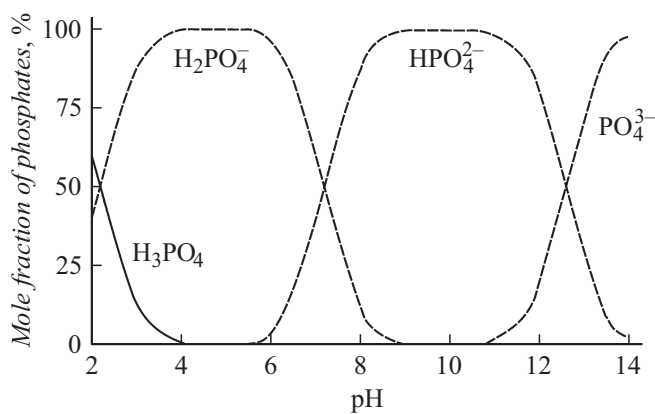


Рис. 2. Диаграмма диссоциации фосфорной кислоты в зависимости от значения pH.

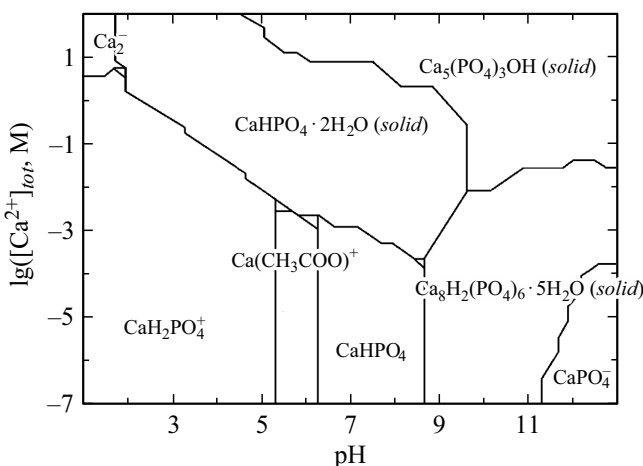
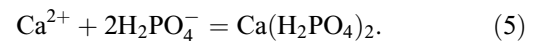
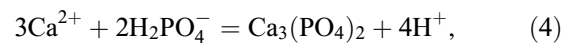
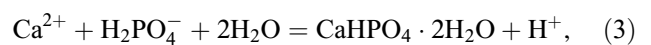


Рис. 3. Диаграмма области фаз ФК при перекристаллизации ДКФД в ОКФ.

Значения энергии Гиббса

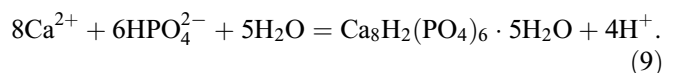
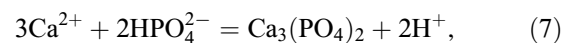
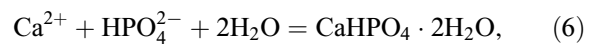
ФК	$\Delta G$ , kJ/mol	
	Подложка $\alpha$ -ТКФ	Подложка ДКФД
$\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	-546.6	-83.20
$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	-77.0	-75.90
$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$	-26.8	-
$\text{Ca}_8\text{H}_2(\text{PO}_4)_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	-220.7	-265.32
$\text{CaHPO}_4$	-	-45.50

(соответственно ДКФД, ТКФ, монокальцийфосфат —  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)$ ):



В таблице приведены расчетные значения энергии Гиббса для малорастворимых ФК.

При создании покрытий на основе ОКФ из ДКФД основной составляющей в растворе является  $\text{HPO}_4^{2-}$  (рис. 3). В связи с этим возможна кристаллизация следующих малорастворимых ФК (соответственно ДКФД, ТКФ, ДКФ и ОКФ):



На основе расчетных значений  $\Delta G$  (см. таблицу) установлено, что область стабильности ОКФ достигается при значении  $\text{pH} = 9$  и концентрации ионов  $\text{Ca}^{2+}$ , равной  $10^{-3}$  М.

Таким образом, в работе предложена предварительная термодинамическая модель и представлены предварительные расчеты полной энергии Гиббса для керамических покрытий на основе ФК, которые могут быть использованы при инженерии поверхности имплантатов с заданным составом конечного продукта.

### Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 20-19-00671).

### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## Список литературы

- [1] D.G. Castner, B.D. Ratner, Surf. Sci., **500** (1-3), 28 (2002).  
DOI: 10.1016/s0039-6028(01)01587-4
- [2] <https://www.kth.se/che/medusa/downloads-1.386254>
- [3] А.Ю. Федотов, А.А. Котьяков, И.В. Смирнов, Ю.В. Зобков, О.В. Баранов, А.А. Егоров, А.Ю. Тетерина, Е.А. Радькова, Ю.Б. Тютькова, С.М. Баринов, В.С. Комлев, Материаловедение, № 10, 43 (2020).  
DOI: 10.31044/1684-579X-2020-0-10-43-48