

文章编号: 1000-324X(2005)02-0317-06

固相反应合成磷酸四钙的物相演变

郭大刚, 徐可为, 熬 勇

(西安交通大学金属材料强度国家重点实验室, 西安 710049)

摘 要: 采用 TGA-DSC、FTIR 及 XRD 等方法研究了固相反应法合成磷酸四钙 (TTCP) 的物相演变过程。结果表明, 1200°C 以上物相变化与 $\text{CaO-P}_2\text{O}_5\text{-H}_2\text{O}$ 的高温相图基本一致, 1200°C 以下的物相变化为绘制 $\text{CaO-P}_2\text{O}_5\text{-H}_2\text{O}$ 低温相图提供重要数据; 通过揭示固相合成 TTCP 物相演变的全过程, 为制备出纯 TTCP 这一重要的磷酸钙骨水泥组成材料提供重要理论依据。

关 键 词: 磷酸四钙 (TTCP); 固相反应; 物相演变; 生物陶瓷

中图分类号: TB 174, R 318 **文献标识码:** A

1 引言

磷酸四钙 ($\text{Ca}_4\text{F}_2\text{O}_9$, TTCP) 是磷酸钙骨水泥 (CPC) 领域中最重要组成原料。作为唯一 Ca/P 比高于羟基磷灰石且碱性仅次于氧化钙或者氢氧化钙的磷酸钙盐, TTCP 能与其它一种或多种低 Ca/P 比的磷酸钙盐形成理想配比的 CPC^[1,2]。但目前国内外尚未见产品销售。资料显示^[1~4], 以 $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (或 CaHPO_4) 和 CaCO_3 为原料固相合成 TTCP 是目前最常见的方法, 但在实践中往往混有 HAP 和 CaO 杂质^[3,5], 故多称为类 TTCP^[6]。杂质的存在不仅影响 CPC 的精确配方, 而且 CaO 等杂质对力学性能和组织学性能均有诸多负面效应^[7,8]。固相合成法制备 TTCP 是一个比较复杂的过程, 涉及较多的化学反应和中间相, 研究该过程发生的物相演变规律将有助于改进工艺方法, 制备高纯度产物。本文采用热分析 (TGA-DSC)、红外光谱 (IR) 及 X 射线衍射 (XRD) 等测试方法研究了以 $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (DCPD) 和 CaCO_3 (CC) 为原料合成 TTCP 过程中的物相演变规律, 并与相关的 $\text{CaO-P}_2\text{O}_5\text{-H}_2\text{O}$ 相图进行了比较。

2 实验

2.1 原料

原料为市售分析纯 $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和 CaCO_3 粉末。因颗粒度过大, 不利于固相反应的进行, 采用行星式球磨机对混合粉末进行了湿法球磨, 用无水乙醇作球磨介质。球磨过程兼有细化和充分混合原料粉末的作用。球磨前后粉末颗粒大小见表 1。

2.2 工艺试验

收稿日期: 2004-03-26, 收到修改稿日期: 2004-06-25

基金项目: 国家自然科学基金 (50002008); 教育部“跨世纪优秀人才培养计划” (2001 年度); 西安交通大学博士论文基金

作者简介: 郭大刚 (1975-), 男, 博士研究生。通讯联系人: 徐可为。E-mail: kwxu@mail.xjtu.edu.cn

受 TGA 51/ DSC 910S 热分析仪测量范围限制 (最高扫描温度为 1200°C). 为综合考察各温度下原料粉末的物相演变, 除正常的升降温在线分析外 (1200°C 以下), 另将混合粉末 (Ca/P 摩尔比为 1:1) 分别加热到 500、700、750、850、1160、1200、1300、1400 及 1500°C, 各保温 2h, 直接出炉急冷至室温. 采取刚玉坩埚做反应器皿, 加热速率 5°C/min. 室温下获得的粉末分别进行 XRD、FTIR 测试. 值得说明的是, 所有试样的 XRD 或 FTIR 测试均在同一仪器状态下进行, 以确保测试结果的相对可比性.

表 1 原料粉末球磨前后的粒度分布

Table 1 Size distributions of mixture powders before and after grinding

Materials characterization		$D_{50}/\mu\text{m}$	$D_{90}/\mu\text{m}$	$D_{av}/\mu\text{m}$	$S\cdot V^{-1}/\text{cm}^2\cdot\text{cm}^{-3}$
Before grinding	CaCO ₃	37.98	70.49	40.20	2733.69
	DCPD	43.80	87.49	45.60	4397.72
After grinding	Mixture of CaCO ₃ and DCPD	1.66	1.73	2.41	38859.12

Note: D_{50} (or D_{90}), the critical size that the diameters of 50% (or 90%) tested particles are smaller than this size; D_{av} , average size of the tested particles; S/V , mean surfacial area per cm^3 the tested particles

2.3 测试分析

用日本理学 D/max-3C 自动 X 射线衍射仪 ($\text{CuK}\alpha$, 35kV, 30kA) 和美国 Nexus870 傅立叶红外光谱仪测试现制粉末的结构和化学组成. 用济南微纳 JL9200 型激光粒度分析仪测试粉末的粒度分布. 用 TGA 51/ DSC 910S 仪器进行从室温到 1200°C 的热重 (TGA) 和差热 (DSC) 分析, 加热速率 10°C/min, 参比粉末 Al_2O_3 , 被测粉末每次用量 20mg.

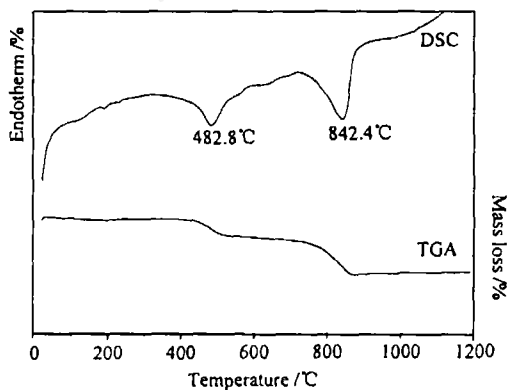


图 1 $\text{CaHPO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和 CaCO_3 混合粉末的 TGA-DSC 曲线

Fig. 1 TGA-DSC curves for starting materials of CaCO_3 and DCPD mixture

3 结果和讨论

3.1 TGA-DSC 分析

由图 1 可以看出, 50~120°C 之间 DSC 曲线上出现了急剧增加的放热峰, 对应 TGA 曲线上也出现了微弱的质量损失 (约 0.58wt%). 说明 $\text{CaHPO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 发生脱水并伴有少量吸附水的挥发. 但较之理论值 (13.23%) 实际质量损失大大偏低, 说明 $\text{CaHPO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 在湿法球磨后的烘烤过程 (约 110~120°C) 中已发生大量脱水. 400~530°C 之间的 DSC 曲线上出现了显著吸热峰, 对应 TGA 曲线上也出现了相应的质量损失平台. 结合后面的 XRD 分析 (图 2), 可知该温度范围下 CaHPO_4 发生脱水反应, 生成了无定型 $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$. 从图 1 还可以看出, 700~870°C 之间的 DSC 曲线上出现了第二个显著的吸热峰, 对应 TGA 曲线上也出现了约 10.55wt% 的质量损失. 结合图 2 可知, 该过程不仅发生了 CaCO_3 的分解、生成 $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, 还发生了无定型 $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 向 $\beta\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 的晶型转变. 870~1200°C 之间 TGA 曲线出现重量平台, 但 DSC 曲线呈上升趋势, 这涉及到 HAP 的晶粒长大过程 [9]. 相

关化学反应过程如下:

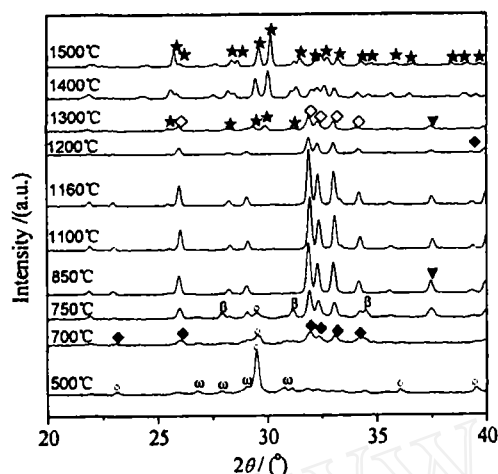
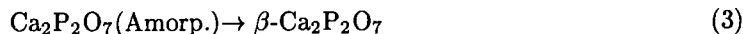
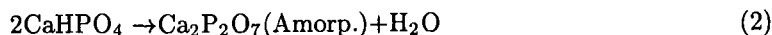
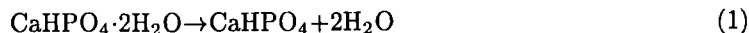


图 2 $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和 CaCO_3 混合粉未经不同反应温度后的 XRD 图谱

Fig. 2 XRD patterns of $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and CaCO_3 mixed powders at room temperature cooled from different reaction temperatures

★: TTCP; ◆: HAP; ◇: OHAP; ▽: CaO; β: $\beta\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$; ω: amorphous $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$; O: CaCO_3

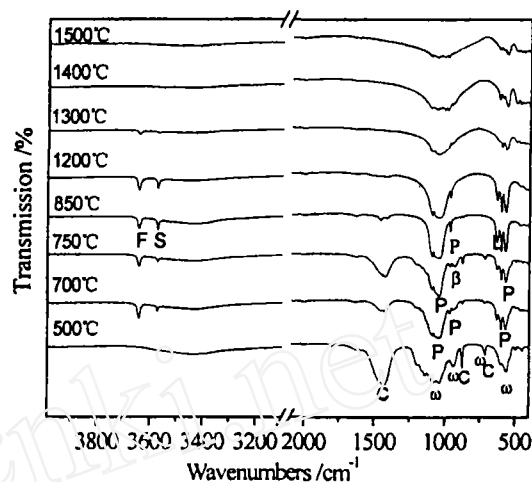


图 3 $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和 CaCO_3 混合粉未经不同反应温度后室温下的 FTIR 图谱

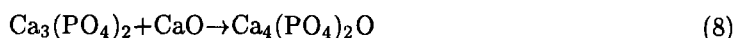
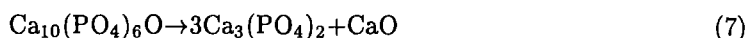
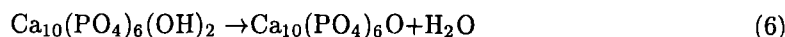
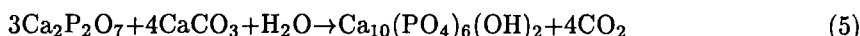
Fig. 3 FTIR spectra of $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and CaCO_3 mixed powders at room temperature cooled from different reaction temperatures

P: PO_4^{3-} ; C: CO_3^{2-} ; F: Free-OH; β: $\beta\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$; ω: amorphous $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$; S: OH stretching band of HAP; L: OH librational band of HAP

3.2 XRD 与 FTIR 分析

图 2、3 分别为 $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和 CaCO_3 混合粉未经不同反应温度热处理后的 XRD、FTIR 图谱。两图均表明, 随着反应温度的升高, 粉末相结构与化学组成不断发生变化。500°C 加热后, 衍射峰上出现了明显的 CaCO_3 峰和 $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 峰, 对应 FTIR 图谱上出现了 CO_3^{2-} 振动模式 (1428、876 和 714cm^{-1} 等) 和 $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 中 P_2O_7 振动模式 (1035、1078、1138、938、 566cm^{-1} 等), 说明原料粉末中 CaCO_3 尚未发生分解, 而 CaHPO_4 已经转化为结晶性差的 $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 。700°C 加热后, $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 转变成 $\beta\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$, CaCO_3 衍射峰急剧下降, 对应 FTIR 光谱上 CO_3^{2-} 模式明显减弱, 并且出现了清晰的 HAP 衍射峰和 OH^- (3569 和 631cm^{-1}) 模式, 说明在空气中 H_2O 的参与下, 大部分 CaCO_3 与 $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 反应生成了 HAP (见式 5)。位于 3642cm^{-1} 的吸收峰为游离 OH^- 引起, 可能是加热或研磨过程中 CaCO_3 或 CaO 吸附空气里的 H_2O 生成少量 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ [4]。850°C 加热后, $\beta\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 与 CaCO_3 基本消失, 反应物为 HAP 与 CaO 相。此后, 在 850~1160°C 之间, 随着温度的升高, 粉末组成基本没有变化, HAP 的结晶性有所提高, 这与前面的热分析相一致。1200°C 加热后,

HAP 与 CaO 的衍射峰突然减弱, 说明反应物可能进入了另一个反应的孕育阶段. 1300°C 加热后, X 射线衍射谱上开始出现了微弱的 TTCP 峰, HAP 峰形继续缩小但仍很清晰, CaO 基本不变; 有趣的是, FTIR 光谱上 HAP 的两种 OH⁻ 振动模式 (3569 和 631cm⁻¹) 已基本消失. 这充分说明 HAP 发生了部分脱水或分解反应, 生成了结晶性较弱的氧磷灰石 (Ca₁₀(PO₄)₆(OH)_{2-2x}O_x□_x, OHAP)(见式 6), x=0~1, □ 表示氧空位; 作为热力学亚平衡相^[10], Ca₁₀(PO₄)₆O(x=1, OAP) 不太稳定, 容易分解为磷酸三钙 (Ca₃(PO₄)₂, TCP) 和 CaO(见式 7), 在 CaO 相对过量的条件下, 随着保温时间的延长, TCP 又很快与 CaO 反应, 生成 TTCP(见式 8). 进一步升高温度, 有利于加快这些反应的进程, 1400°C 以上, 产物为均一的 TTCP.



3.3 相变过程与 CaO-P₂O₅-H₂O 相图

DCPD 和 CaCO₃ 混合粉末 (Ca/P=2.0) 连续加热合成 TTCP 的工艺过程是一个比较复杂的过程, 涉及较多的化学反应和中间相. 文献 [11] 中提供了 6.67×10⁴Pa 水蒸气压下的高温平衡相图 (如图 4). 根据克拉-伯瓊方程及实验条件 (包括炉膛尺寸、反应物用量等), 高温反应炉内由反应产物中 H₂O 产生的实际水压可近似用下式表示:

$$P_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{nKT}{V} \times 760 = \frac{0.082nT}{4 \times 2 \times 1.6} \times 760 = 4.869nT \quad (9)$$

其中, n 炉内水蒸气的摩尔量; T 炉内温度, V 炉膛容积, K 常数, $P_{\text{H}_2\text{O}}$ 水蒸气压, 单位 Pa.

假设炉膛为封闭体系的条件下, 由每次反应物用量可估算 n 为 0.25mol, 式 (9) 变为下式:

$$P_{\text{H}_2\text{O}} = 1.217T \quad (10)$$

显然, 当考察温度 1000°C 以上的相变情况时, $P_{\text{H}_2\text{O}} > 1.01 \times 10^5 \text{Pa}$, 而实际上炉膛气密性不佳, 必然导致水蒸气外逸, 以保持炉内外压力平衡, 可估计炉内的水蒸气压至少低于 $1.01 \times 10^5 \text{Pa}$. 根据文献 [11] 中磷酸盐相 (Ca/P=1.67) 与 $P_{\text{H}_2\text{O}}$ 、温度的关系 (如图 5), 可知图 4、5 对本实验的高温反应部分有参考意义.

由上述分析可知, 在 1200~1300°C 之间, HAP 已分解生成 OHAP, 反应产物相组成为 OHAP 和 CaO, 基本不含 HAP 相. 因此, 文献 [12] 中提到 HAP 在 1300°C 直接分解为 Ca₃(PO₄)₂ 与 CaO 的观点不精确. 1300°C 加热后, 反应产物为 OHAP、CaO 及少量的 TTCP, 并随温度的升高, TTCP 量的逐渐增多. 这与图 4 中 1300~1360°C 之间尚未出现 TTCP 不符. 但结合图 5 可知, 在 1300°C 时, 仅在较低的水蒸气压 $P_{\text{H}_2\text{O}}$ 下才会出现 TTCP 相 (即图 5 中 C₄P), 因此, 可从反应产物的组成反推出实际炉腔内的 $P_{\text{H}_2\text{O}}$ 应低于 $1.33 \times 10^4 \text{Pa}$.

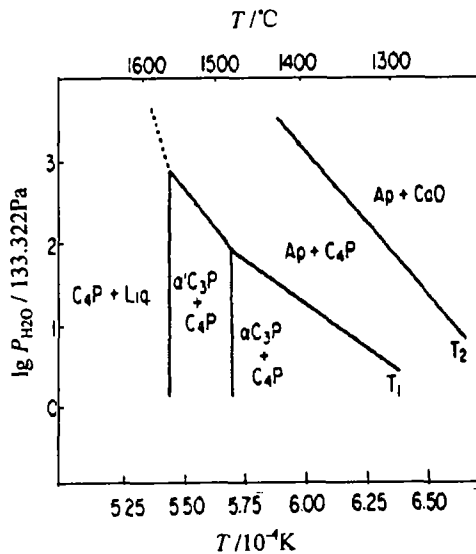


图 4 磷灰石的热稳定性与水蒸气压 P_{H_2O} 、温度 T 的关系

Fig. 4 Hydroxyapatite stability as a function of P_{H_2O} and temperature

图 5 中仅提供 1200°C 以上的 $\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{H}_2\text{O}$ 高温相图, 根据上述分析, 实验结果可以补出 $400\sim 1200^{\circ}\text{C}$ 之间以 DCPD 和 CaCO_3 为初始反应物 (38.8wt% P_2O_5) 的相图 (图 6 为示意图): 200°C 以上, DCPD 发生脱水生成 CaHPO_4 , 400°C 时 CaHPO_4 再脱水生成结晶性差的 $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$; 700°C 时 $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 转变成 $\beta\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$, CaCO_3 开始分解直至 842°C , 产物为 CaO , 同时, $\beta\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 与 CaO 或 CaCO_3 反应生成 HAP; 从 $842\sim 1160^{\circ}\text{C}$ 之间, 产物组成为 CaO 和 HAP, 并保持不变。

4 结论

以 DCPD 和 CaCO_3 为原料 ($\text{Ca}/\text{P}=2.0$) 固相合成 TTCP 是一个比较复杂的过程, 反应物的相组成随加热温度的升高而不断发生变化。 1200°C 以上物相变化与 $\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{H}_2\text{O}$ 的高温相图基本一致; 1200°C 以下的物相变化可为绘制 $\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{H}_2\text{O}$ 低温相图提供重要数据。

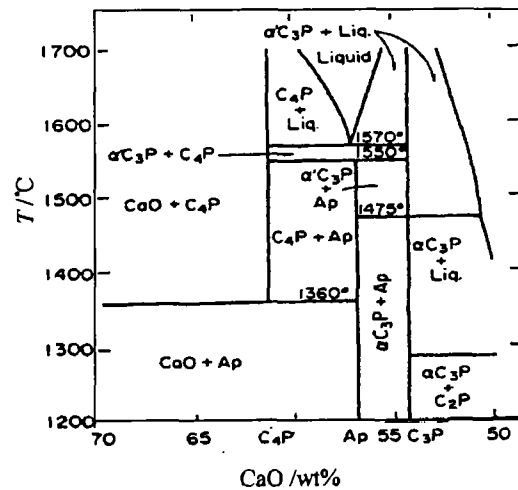


图 5 水蒸气压 $P_{H_2O}=6.67\times 10^4\text{Pa}$ 时的 $\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{H}_2\text{O}$ 高温相图

Fig. 5 Phase diagram of the system $\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{H}_2\text{O}$ at $P_{H_2O}=6.67\times 10^4\text{Pa}$

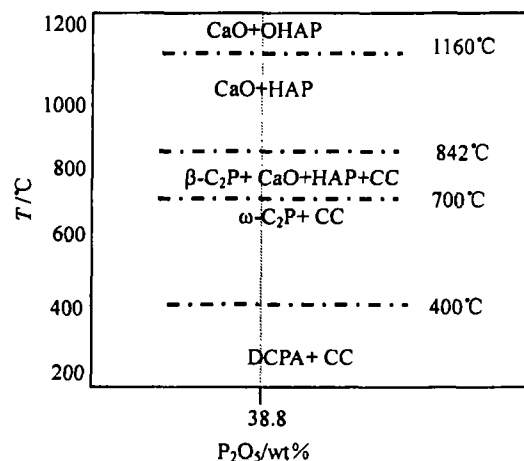


图 6 以 DCPD 和 CaCO_3 为反应原料含 38.8wt% P_2O_5 的低温相图示意图

Fig. 6 Phase diagram sketch for starting mixture of DCPD and CaCO_3 with a concentration of 38.8wt% P_2O_5

参考文献

- [1] Doi Y, Shimizu Y, Moriwaki Y, *et al.* *Biomater.*, 2001, **22** (8), 847-854.
- [2] Gbureck U, Probst J, Thull R. *Biomole. Engin.*, 2002, **19** (2-6), 51-55.
- [3] 戴红莲, 闫玉华, 王友法, 等 (DAI Hong-Lian, *et al.*). 硅酸盐通报 (Bul. Chin. cera. Soc.), 2002, **4**: 56-58.
- [4] Sargin Y, Kizilyalli M, Telli C, *et al.* *J. Euro. Cera. Soc.*, 1997, **17**: 963-970.
- [5] Brown W E, Chow L C. *Ameraicn patents*, 4518430. 985-30-21.
- [6] 刘义荣, 孟爱英, 薛 森 (LIU Yi-Rong, *et al.*). 牙体牙髓牙周病学杂志 (Chin. J. cons. Den.). 1996, **9** (2): 110-112.
- [7] Tronstad L. *Clinical Endodontics*, the first edition, New York: Thieme Medical Publishers, 1991. 110-120.
- [8] Cox C F, Beroenholtz G, Heys R. *J. Oral. Pathol.*, 1985, **14**: 156-160.
- [9] 郭大刚, 付 涛, 徐可为 (GUO Da-Gang, *et al.*). 硅酸盐学报 (Journal of the Chinese Ceramic Society), 2002, **30** (2): 189-192.
- [10] Feng H L, Liao C J, Chen K S, *et al.* *Mater Sci Eng C*, 2000, **13**: 97-104.
- [11] Ribould P V. *Ann. Chim. (Paris)*, 1997, **8** (6): 381.
- [12] 刘昌胜 (LIU Chang-Sheng). 博士论文, 上海: 华东理工大学. 1996. 34-37.

Phase Transition of Synthesizing Tetracalcium Phosphate in a Solid-state Reaction

GUO Da-Gang, XU Ke-Wei, HAN Yong

(State Key Laboratory for Mechanical Behavior of Materials, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

Abstract: The phase transition course of synthesizing tetracalcium phosphate in a solid-state reaction was investigated by TGA-DSC, XRD and FTIR. The results show that the phase transformations occurring over 1200°C are consistence with the high temperature phase diagram of CaO-P₂O₅-H₂O. In view of lack of the low temperature phase diagram, the phase transitions below 1200°C can offer significant data to draw it; understanding the whole course of phase evolution contributes to optimum the synthesizing process to get pure TTCP, the most important biomaterial in the field of calcium phosphate cement.

Key words tetracalcium phosphate; solid-state phase reaction; phase transitions; bioceramic