

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 CaO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-H<sub>2</sub>O 的高温相图基本一致, 1200°C 以下的物相变化为绘制 CaO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-H<sub>2</sub>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 (Ca<sub>4</sub>F<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 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<sup>[1,2]</sup>。但目前国内外尚未见产品销售。资料显示<sup>[1~4]</sup>, 以 CaHPO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O (或 CaHPO<sub>4</sub>) 和 CaCO<sub>3</sub> 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<sup>[3,5]</sup>, 故多称为类 TTCP<sup>[6]</sup>。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<sup>[7,8]</sup>。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 CaHPO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O (DCPD) 和 CaCO<sub>3</sub> (CC) 为原料合成 TTCP 过程中的物相演变规律, 并与相关的 CaO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-H<sub>2</sub>O 相图进行了比较。

### 2 实验

#### 2.1 原料

原料为市售分析纯 CaHPO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O 和 CaCO<sub>3</sub> 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		$D_{50}/\mu\text{m}$	$D_{90}/\mu\text{m}$	$D_{\text{av}}/\mu\text{m}$	$S\cdot V^{-1}/\text{cm}^2\cdot\text{cm}^{-3}$
Before grinding	CaCO <sub>3</sub>	37.98	70.49	40.20	2733.69
	DCPD	43.80	87.49	45.60	4397.72
After grinding	Mixture of CaCO <sub>3</sub> 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;  $D_{\text{av}}$ , average size of the tested particles;  $S/V$ , mean surfacial area per  $\text{cm}^3$  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  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 被测粉末每次用量 20mg.

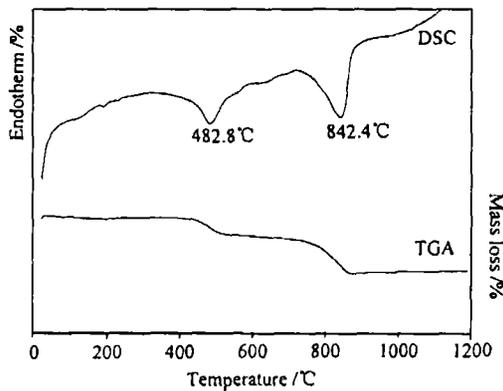


图 1 CaHPO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O 和 CaCO<sub>3</sub> 混合粉末的 TGA-DSC 曲线

Fig. 1 TGA-DSC curves for starting materials of CaCO<sub>3</sub> and DCPD mixture

2), 可知该温度范围下 CaHPO<sub>4</sub> 发生脱水反应, 生成了无定型 Ca<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. 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<sub>3</sub> 的分解、生成 Ca<sub>10</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>(OH)<sub>2</sub>, 还发生了无定型 Ca<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 向  $\beta$ -Ca<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 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<sup>[9]</sup>. 相

## 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 CaHPO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>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 CaHPO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>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<sub>4</sub> 发生脱水反应, 生成了无定型 Ca<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. 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<sub>3</sub> 的分解、生成 Ca<sub>10</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>(OH)<sub>2</sub>, 还发生了无定型 Ca<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 向  $\beta$ -Ca<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 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<sup>[9]</sup>. 相

关化学反应过程如下:

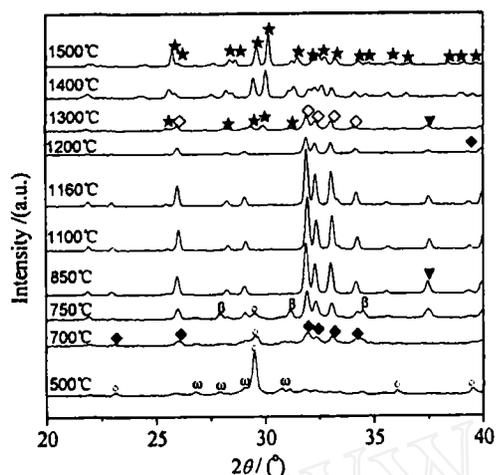
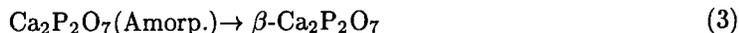
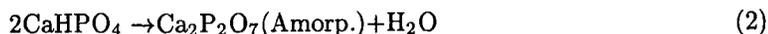


图 2  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{CaCO}_3$  混合粉末经不同反应温度后的 XRD 图谱

Fig. 2 XRD patterns of  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{CaCO}_3$  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:  $\text{CaCO}_3$

### 3.2 XRD 与 FTIR 分析

图 2、3 分别为  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{CaCO}_3$  混合粉末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  $\text{CaCO}_3$  峰和  $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$  峰, 对应 FTIR 图谱上出现了  $\text{CO}_3^{2-}$  振动模式 (1428、876 和  $714\text{cm}^{-1}$  等) 和  $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$  中  $\text{P}_2\text{O}_7$  振动模式 (1035、1078、1138、938、 $566\text{cm}^{-1}$  等), 说明原料粉末中  $\text{CaCO}_3$  尚未发生分解, 而  $\text{CaHPO}_4$  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  $\beta\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ,  $\text{CaCO}_3$  衍射峰急剧下降, 对应 FTIR 光谱上  $\text{CO}_3^{2-}$  模式明显减弱, 并且出现了清晰的 HAP 衍射峰和  $\text{OH}^-$  ( $3569$  和  $631\text{cm}^{-1}$ ) 模式, 说明在空气中  $\text{H}_2\text{O}$  的参与下, 大部分  $\text{CaCO}_3$  与  $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$  反应生成了 HAP (见式 5)。位于  $3642\text{cm}^{-1}$  的吸收峰为游离  $\text{OH}^-$  引起, 可能是加热或研磨过程中  $\text{CaCO}_3$  或  $\text{CaO}$  吸附空气里的  $\text{H}_2\text{O}$  生成少量  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ <sup>[4]</sup>。850°C 加热后,  $\beta\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$  与  $\text{CaCO}_3$  基本消失, 反应物为 HAP 与  $\text{CaO}$  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,

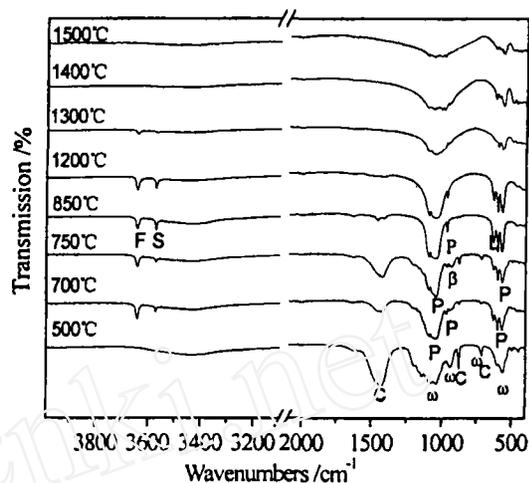
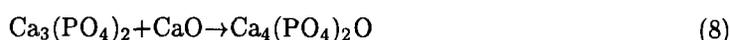
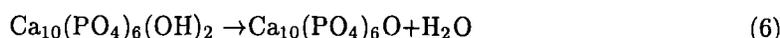


图 3  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{CaCO}_3$  混合粉末经不同反应温度后室温下的 FTIR 图谱

Fig. 3 FTIR spectra of  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{CaCO}_3$  mixed powders at room temperature cooled from different reaction temperatures

P:  $\text{PO}_4^{3-}$ ; C:  $\text{CO}_3^{2-}$ ; 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

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<sup>-</sup> 振动模式 (3569 和 631cm<sup>-1</sup>) 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 (Ca<sub>10</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>(OH)<sub>2-2x</sub>O<sub>x</sub>□<sub>x</sub>, OHAP)(见式 6), x=0~1, □ 表示氧空位; 作为热力学亚平衡相<sup>[10]</sup>, Ca<sub>10</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>O(x=1, OAP) 不太稳定, 容易分解为磷酸三钙 (Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, 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-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-H<sub>2</sub>O 相图

DCPD 和 CaCO<sub>3</sub> 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 6.67×10<sup>4</sup>Pa 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 H<sub>2</sub>O 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 Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> 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 C<sub>4</sub>P), 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  $1.33 \times 10^4 \text{Pa}$ .

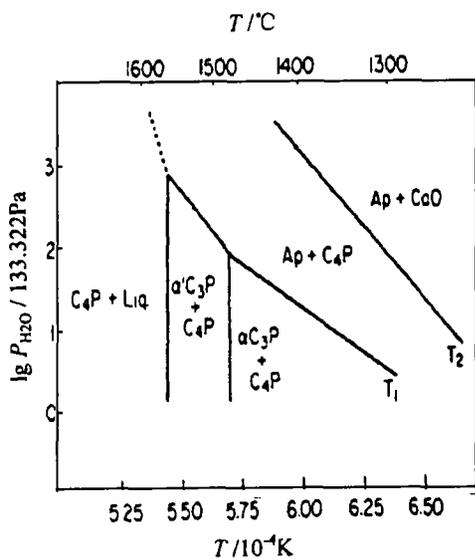


图 4 磷灰石的热稳定性与水蒸气压  $P_{H_2O}$ 、温度  $T$  的关系

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

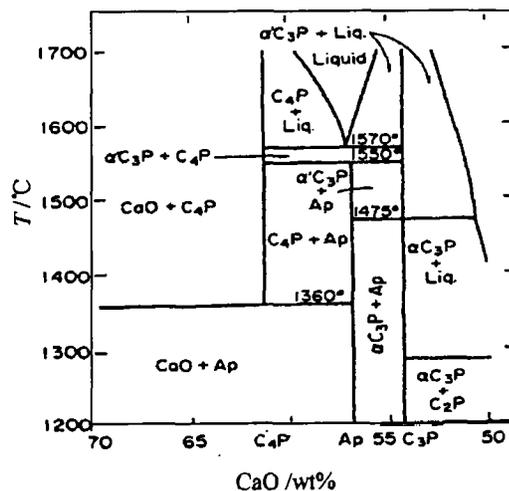


图 5 水蒸气压  $P_{H_2O}=6.67 \times 10^4 Pa$  时的  $CaO-P_2O_5-H_2O$  高温相图

Fig. 5 Phase diagram of the system  $CaO-P_2O_5-H_2O$  at  $P_{H_2O}=6.67 \times 10^4 Pa$

图 5 中仅提供 1200°C 以上的  $CaO-P_2O_5-H_2O$  高温相图, 根据上述分析, 实验结果可以补出 400~1200°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  $Ca_2P_2O_7$ ; 700°C 时  $Ca_2P_2O_7$  转变成  $\beta-Ca_2P_2O_7$ ,  $CaCO_3$  开始分解直至 842°C, 产物为  $CaO$ , 同时,  $\beta-Ca_2P_2O_7$  与  $CaO$  或  $CaCO_3$  反应生成 HAP; 从 842~1160°C 之间, 产物组成为  $CaO$  和 HAP, 并保持不变.

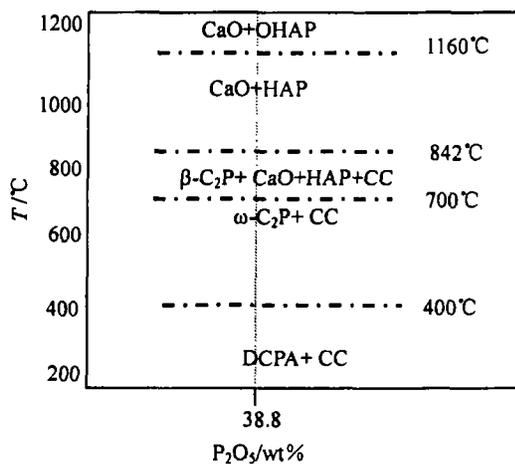


图 6 以 DCPD 和  $CaCO_3$  为反应原料含 38.8wt%  $P_2O_5$  的低温相图示意图

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

#### 4 结论

以 DCPD 和  $CaCO_3$  为原料 ( $Ca/P=2.0$ ) 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  $CaO-P_2O_5-H_2O$  的高温相图基本一致; 1200°C 以下的物相变化可为绘制  $CaO-P_2O_5-H_2O$  低温相图提供重要数据.

## 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-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-H<sub>2</sub>O. 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