

КЕРАМИКА НА ОСНОВЕ ГИДРОКСИАПАТИТА, СИНТЕЗИРОВАННОГО ИЗ ХЛОРИДА КАЛЬЦИЯ И ГИДРОФОСФАТА КАЛИЯ

Т. В. Сафронова, М. А. Ширяев, В. И. Путляев, В. А. Мурашов, П. В. Проценко

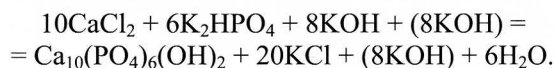
МГУ им. М. В. Ломоносова

Разработка технологии материалов для костных имплантатов на основе фосфатов кальция предполагает изучение взаимосвязи условий синтеза порошков и процессов, протекающих при формировании микроstructures керамики. Гидроксиапатит кальция (ГАП) является аналогом минеральной составляющей костной ткани млекопитающих. Для получения керамики на основе ГАП необходимо использовать порошки, активные к спеканию. Такие порошки могут быть синтезированы методом соосаждения из водных растворов солей кальция и растворимых фосфатов, например из $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ и $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, CaCl_2 и Na_2HPO_4 или $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ и K_2HPO_4 [1 – 3]. Взаимодействие водных растворов указанных солей приводит к формированию как нерастворимого целевого фосфата кальция, так и сопутствующего продукта реакции.

В большинстве работ, посвященных исследованию спекания ГАП, порошок синтезируют из $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ и $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, так как в этом случае сопутствующим продуктом является нитрат аммония, который удаляется при нагревании до начала спекания [1, 4]. Такие биосовместимые сопутствующие продукты, как хлориды или ацетаты калия или натрия, существенным образом могут влиять на процесс формирования микроstructures керамики на основе фосфатов кальция. Количество адсорбированного сопутствующего продукта при синтезе порошков соосаждением из водных растворов может достигать 35 % (по массе) [1, 2]. Температура плавления хлоридов калия или натрия, а также ацетатов или образующихся из них карбонатов не превышает 900 °С. Поэтому данные соли могут выступать в роли добавок, способствующих протеканию спекания по жидкофазному механизму.

Ряд солей был рассмотрен в качестве спекающих добавок [5]. Действие солей как спекающих добавок было исследовано при использовании 5 % добавки после обжига при температурах 1000 и 1100 °С. Было отмечено, что присутствие хлорида калия не вызывает разложения ГАП, сопровождающееся образованием $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ или CaO . Процессы, протекающие при получении керамики на основе синтезированного из CaCl_2 и K_2HPO_4 порошка ГАП, содержащего сопутствующий продукт реакции, ранее не были рассмотрены. Поэтому целью настоящей работы было исследование таких процессов.

Порошок ГАП был синтезирован в соответствии с формальной реакцией:



К 1 л водного раствора 0,6 М гидрофосфата калия, содержащего КОН, по каплям добавляли 1 л 1 М водного раствора хлорида кальция. Реакцию проводили при температуре 60 °С и постоянном перемешивании. Синтез осуществляли при pH = 8 – 9. Уровень pH поддерживали, добавляя 2-кратный относительно рассчитанного по уравнению реакции избыток КОН. Полученный осадок выдерживали в маточном растворе в течение 30 мин. Затем осадок отделяли от маточного раствора и сушили в тонком слое в течение 48 ч. Высушенный продукт дезагрегировали в планетарной мельнице в течение 5 мин. Соотношение мелющие тела : порошок : ацетон составляло 5 : 1 : 1. Образцы размером 10 × 5 × 3 мм прессовали в стальной форме при удельном давлении 100 МПа. Образцы обжигали в интервале температур 500 – 1200 °С при скорости нагрева 5 °С/мин с выдержкой при конечной температуре 6 ч.

Сравнение массы порошка после синтеза с рассчитанной по реакции позволяет оценить количество адсорбированного сопутствующего продукта как 36 %. Маточный раствор в соответствии с приведенной реакцией содержал KCl, а также в соответствии с условиями проведения синтеза — КОН. Раствор щелочи взаимодействует с углекислым газом воздуха, образуя карбонат калия. Таким образом, ожидаемый качественный состав сопутствующего продукта — KCl, КОН и K_2CO_3 . По данным рентгенофазового анализа (рис. 1), порошок после синтеза содержал ГАП и хлорид калия. Отсутствие пиков, соответствующих КОН, K_2CO_3 , возможно, связано с тем, что чувствительность метода не позволяет определить эти вещества в тех количествах, которые присутствуют в порошке.

Насыпная плотность порошка составляла около 0,4 г/см³. В соответствии с данными о распределении частиц по размерам (рис. 2) максимальный размер агрегатов частиц не превышал 100 мкм. Наиболее вероятный размер агрегатов находился в интервале 10 – 30 мкм.

Электронно-микроскопические снимки (рис. 3) порошка после синтеза свидетельствуют о том, что раз-

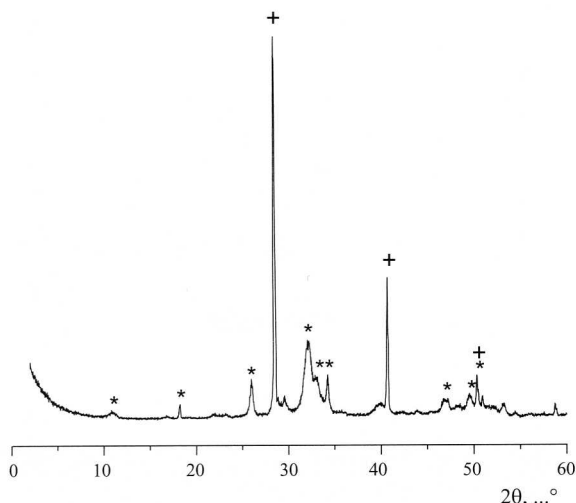


Рис. 1. РФА порошка ГАП после синтеза (дифрактометр Rigaku D/Max-2500, CuK_α -излучение)
* — ГАП; + — KCl

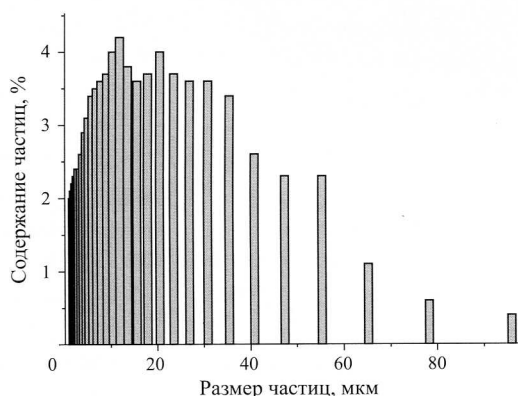


Рис. 2. Распределение частиц по размерам после синтеза и дезагрегации (определяли методом динамического рассеяния света на приборе "Fritch Analysette-22")

мер агрегатов составляет 2 – 4 мкм, при этом первичные частицы, образующие агрегат, имеют размеры 100 – 200 нм.

По данным термического анализа (рис. 4), общие потери массы при нагревании до 1150 °С составляют около 30 %. До 200 °С происходит потеря адсорбированной воды и ацетона. В интервале температур 200 – 600 °С изменений массы не наблюдается. Потери массы в интервале температур 600 – 950 °С, возможно связаны с протеканием процессов образования новых фаз, например хлорапатита $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2$ (Cl-ГАП). Температура плавления KCl по литературным данным составляет 772 °С. После этой температуры отмечается переход KCl(ж) в KCl(г) . На кривой потерь массы при данной температуре наблюдается излом. После 950 °С потери массы имеют линейный характер, который можно наблюдать при улетучивании хлоридов или разложении ГАП или карбонат-гидроксиапатита (КГАП).

По данным РФА, после обжига в течение 6 ч до температуры 800 °С в материале обнаружены только ГАП и KCl, а выше 800 °С — ГАП, CaO и хлорапатит.

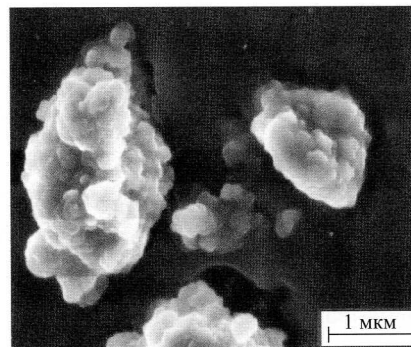


Рис. 3. Микрофотография порошка ГАП после синтеза и дезагрегации (сканирующий электронный микроскоп LEO SUPRA 50VP, Carl Zeiss, Германия)

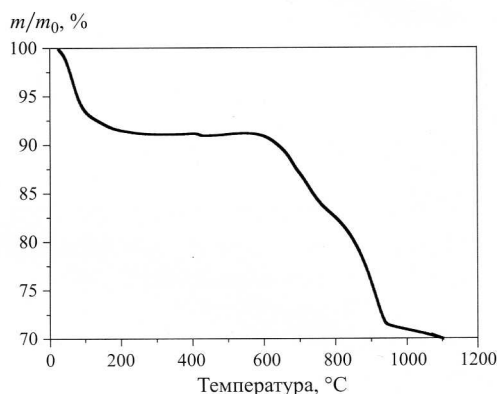
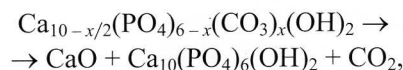
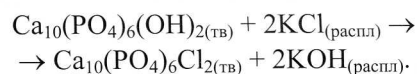


Рис. 4. Зависимость массы порошка ГАП, содержащего сопутствующий продукт реакции, от температуры. Скорость нагрева 5 °С/мин (термоанализатор "Herkin Elmer Pyris", Perkin Elmer, США)

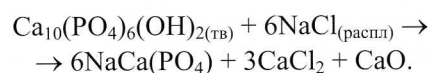
Присутствие CaO, который может образовываться, например, в соответствии с реакцией



подтверждает присутствие карбонатов или карбонат-ГАП в исходном порошке. В работе [6] указывается на возможность образования хлорапатита (Cl-ГАП) из ГАП и расплава KCl по реакции



Следует отметить, что, согласно заявке РФ 2007109482 и данным работы [7], взаимодействие ГАП и NaCl приводит к образованию двойного фосфата натрия кальция — β -ренанита NaCaPO_4 :



В случае KCl двойной фосфат калия кальция не образуется, что, возможно, связано с большим ионным радиусом K^+ .

Плотность прессовки составила 1,6 г/см³, что соответствует 40 % относительно плотности ГАП (3,16 г/см³).

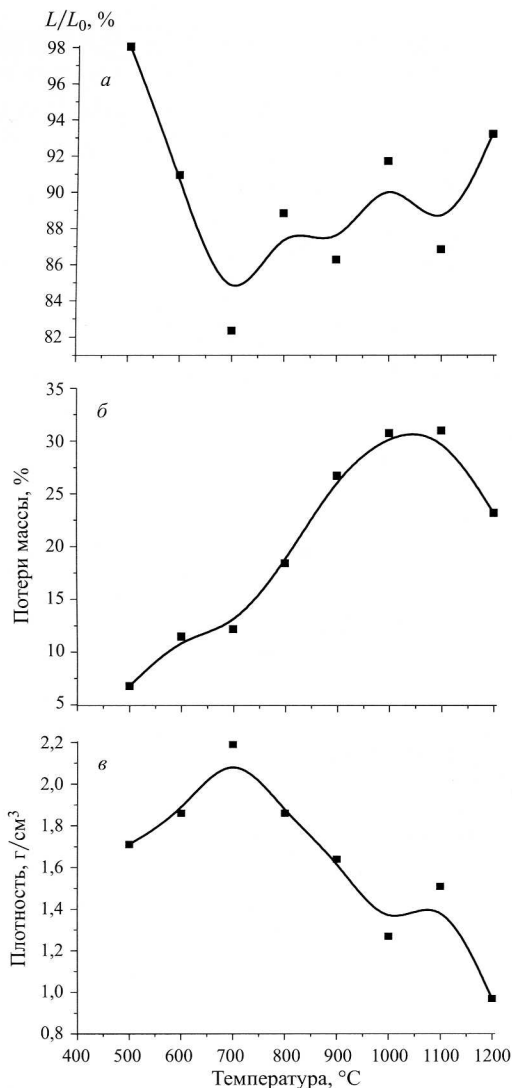


Рис. 5. Изменение линейных размеров (а), массы (б) и плотности (в) образца ГАП, содержащего сопутствующий продукт реакции, после обжига в течение 6 ч при различных температурах

По данным дилатометрических исследований, усадка образца после охлаждения была на уровне 12 %. До температуры 200 °C наблюдалась небольшая усадка, связанная с удалением адсорбированной воды и ацетона, которая не превышала 1 %. До 400 °C изменений длины не отмечалось. При температуре 550 °C усадка составила 1,5 %. В интервале температур 550 – 700 °C фиксировалось значительное уменьшение линейных размеров образца, усадка при 700 °C составила 6 %. Начинается уменьшение размеров образца. В интервале температур 700 – 750 °C наблюдалось небольшое расширение образца, что, возможно, обусловлено удалением летучих продуктов. Выше 750 °C происходило дальнейшее уменьшение длины образца, что может быть связано с образованием расплава и действием капиллярных сил.

Для моделирования процесса взаимодействия ГАП с расплавами щелочных галогенидов было изучено растекание расплава NaCl по поверхности ГАП. Сформированную на проволоочной петле каплю расплава переносили на поверхность таблетки ГАП при темпе-

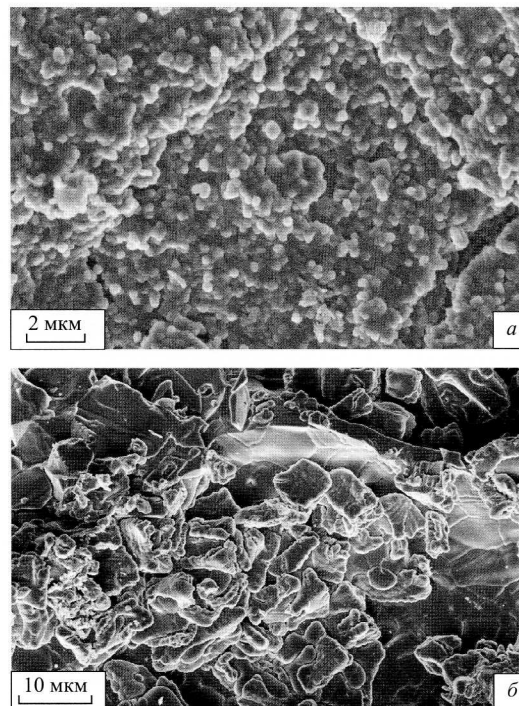


Рис. 6. Микроструктура керамики после обжига при температурах 700 °C (а) и 1200 °C (б)

ратуре плавления щелочного галогенида. Процесс растекания регистрировали на цифровую видеокамеру с частотой 25 кадров в секунду. Отмечалось полное растекание расплава в течение < 0,1 с, что свидетельствует о высокой адгезии на границе расплав щелочного галогенида – ГАП. Наблюдаемое в системе полное растекание обуславливает эффективную пропитку прессованных образцов ГАП при образовании расплава щелочного галогенида.

При исследовании изменения длины образцов методом изотермических выдержек (рис. 5, а) максимальная усадка (24 %) отмечалась при температуре 700 °C. Зависимость длины образца от температуры выше 700 °C имеет немонотонный характер с общей тенденцией к увеличению, возможно, благодаря протеканию конкурирующих процессов образования расплава и термического разложения или улетучивания компонентов порошковой смеси. С ростом температуры происходит уменьшение массы образцов, которая достигает максимума (32 %) при 1000 – 1100 °C (рис. 5, б). Плотность образцов при температуре 700 °C возрастает до 2,2 г/см³, или 72 % относительно плотности ГАП (3,16 г/см³). Дальнейшее увеличение температуры обжига приводит к уменьшению плотности (рис. 5, в). Минимальная плотность, определенная при температуре 1200 °C, составила 0,95 г/см³, или 30 % относительно плотности ГАП.

Микроструктура образцов керамики, обожженной при различных температурах, показана на рис. 6. После обжига при температуре 700 °C размер зерен, имеющих округлую форму, составляет 200 – 500 нм. При меньшем увеличении можно наблюдать крупные кристаллы, предположительно KCl, которые образовались

в результате кристаллизации из расплава при охлаждении. После обжига при температуре 1200 °С микроструктура неоднородна. В материале присутствуют поры размером 100 – 150 мкм, а также спеченные участки с размером зерен до 10 мкм. Размер зерен в керамике на основе порошка, содержащего легко удаляемый сопутствующий продукт, после обжига при температуре 1200 °С составлял 1 – 3 мкм [1]. Большой размер зерен в керамике на основе порошка, содержащего KCl, — результат перекристаллизации через жидкую фазу.

Таким образом, в порошковом материале, состоящем из ГАП и сопутствующего продукта реакции, содержащего преимущественно KCl, происходят различные химические и физико-химические процессы: термическое разложение компонентов, образование новых фаз, плавление, испарение, перекристаллизация, спекание. Образовавшийся после обжига при температуре более 800 °С CaO является нежелательной фазой материала для костных имплантатов. Si-ГАП — биосовместимая фаза, и ее количество незначительно. Смесь ГАП и сопутствующего продукта реакции, содержащего преимущественно KCl, не может быть рассмотрена как исходная шихта для получения керамического композиционного материала. Однако следует отметить, что формирование керамики на основе ГАП с однородной микроструктурой и размером зерен менее 1 мкм возможно благодаря низкой температуре образования и поверхностной активности расплава, основным компонентом которого является KCl.

Работа выполнена в рамках ФЦП “Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007 – 2012 годы” и при поддержке гранта РФФИ 07-08-00576.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сафронова Т. В., Шехирев М. А., Путляев В. И., Третьяков Ю. Д. Керамические материалы на основе гидроксипатита, синтезированного из растворов различной концентрации исходных реагентов // Неорганические материалы. — 2007. — № 8. — С. 1005 – 1014.
2. Сафронова Т. В., Стеклов М. Ю., Путляев В. И., Шехирев М. А. На-замещенный Са-дефицитный карбонатгидроксипатит для получения керамических материалов // Конструкции из композиционных материалов. — 2006. — № 4. — С. 34 – 39.
3. Сафронова Т. В., Корнейчук С. А., Путляев В. И., Бойцова О. В. Керамика на основе гидроксипатита кальция, синтезированного из ацетата кальция и гидрофосфата калия // Стекло и керамика. — 2008. — № 4. — С. 19 – 24.
4. Bernache-Assollant D., Ababou A., Champion E., Heughebaert M. Sintering of Calcium Phosphate Hydroxyapatite $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$. I: Calcination and Particle Growth // J. Eur. Ceram. Soc. — 2003. — V. 23. — P. 229 – 241.
5. Suchanek W., Yashima M., Kakihana M., Yoshimura M. Hydroxyapatite Ceramics with Selected Sintering Additives // Biomat. — 1997. — V. 18. — P. 923 – 933.
6. Cuneit Tas. Molten Salt Synthesis of Calcium Hydroxyapatite Whiskers // J. Am. Ceram. Soc. — 2001. — V. 84. — № 2. — P. 295 – 300.
7. Стеклов М. Ю., Сафронова Т. В. Синтез ренанита из фосфата кальция и хлорида натрия // VII конф. молодых ученых “Актуальные проблемы современной неорганической химии и материаловедения”. — Звенигород, 2007. — С. 48.

На книжную полку

Новая книга

Вышла в свет новая книга д-ра техн. наук Ю. А. Гулояна “Физико-химические основы технологии стекла”

Книга рекомендуется для использования в качестве учебного пособия в ВУЗах, колледжах, при научном и производственном обучении. Материалы книги могут помочь студентам в усвоении учебного материала, а специалистам стекольных заводов — в самостоятельном и плодотворном анализе возникающих технологических ситуаций. Сведения, содержащиеся в книге, могут быть также полезны аспирантам и специалистам при проведении исследовательских работ научного и производственного характера.

Книга является хорошим дополнением к ранее изданному автором учебнику “Технология стекла и стеклоизделий”.

В книге приведены основные положения и закономерности физической химии и показана их роль при осуществлении технологических процессов стекольного производства, а также изложены основы нанотехнологий.

Материал книги изложен в достаточно доступной форме с использованием теоретических положений, практических примеров, несложных наглядных схем и рисунков.

В книге 23 главы (736 страниц), есть предметный указатель и приложения, в которых приведены справочные данные по физической химии и технологии стекла, в том числе расчеты свойств стёкол и режимов отжига.

Следует отметить тот факт, что книга издана при финансовой и организационной поддержке предприятий, организаций и специалистов стекольной промышленности, а также смежных отраслей, учебных заведений.

По вопросам приобретения книги следует обращаться к автору.

Тел.: (49241) 2-29-86 • Факс: (49241) 2-53-28 • E-mail: yu_guloyan@mail.ru