

УДК 542.65

КЕРАМИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ГИДРОКСИАПАТИТА, ПОЛУЧЕННЫЕ ИЗ РАСТВОРОВ РАЗЛИЧНОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ

© 2007 г. Т. В. Сафронова, М. А. Шехирев, В. И. Путляев, Ю. Д. Третьяков

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

e-mail: safronova@inorg.chem.msu.ru

Поступила в редакцию 11.10.2006 г.

Порошки гидроксиапатита $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ с повышенной активностью к спеканию синтезированы из растворов нитрата кальция и гидрофосфата аммония при pH 9 и $t = 60^\circ\text{C}$ при соотношении $\text{Ca/P} = 1.67$. Исследованы свойства порошков: фазовый состав, распределение частиц по размерам, насыпная плотность и плотность прессовок. Установлено влияние концентрации исходных растворов на свойства синтезированных порошков и керамики после обжига. Сопоставление распределения частиц по размерам в синтезированном дезагрегированном порошке и распределение зерен в спеченной керамике подтвердили наследование керамикой структуры порошков. Условия синтеза порошка, направленные на повышение его активности к спеканию, позволили получить порошковые заготовки (прессовки), обладающие максимумом усадки в интервале $850\text{--}950^\circ\text{C}$ и температурой начала усадки 600°C , что на $100\text{--}150^\circ\text{C}$ ниже, чем для порошков, синтезированных ранее из нитрата кальция и гидрофосфата аммония.

ВВЕДЕНИЕ

Создание биоматериалов для замены поврежденной костной ткани – перспективная, бурно развивающаяся область. Костная ткань представляет собой композиционный материал с многоуровневой структурной организацией на основе ультрадисперсного карбонатсодержащего гидроксиапатита $\text{Ca}_{10-x-y/2}(\text{HPO}_4)_x(\text{CO}_3)_y(\text{PO}_4)_{6-x-y}(\text{OH})_{2-x}$ и коллагена [1].

В настоящее время перед медицинским материаловедением стоит задача получения материала такого химического и фазового состава, который обеспечил бы осуществление передовых методов лечения при проведении операций черепно-лицевой хирургии по восстановлению целостности поврежденной кости [2]. По химическому составу наиболее сходны с естественной костной тканью фосфаты кальция, в частности гидроксиапатит $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ (ГАП). В связи с этим в качестве костных имплантатов наиболее часто используют плотный или пористый керамический материал на основе ГАП [3].

Получение керамики из порошков ГАП, так же как и многих других керамических материалов, включает следующие этапы: подготовку порошка, формование, сушку и обжиг образцов или изделий. Наследование структуры керамикой от одной технологической стадии к следующей указывает на важность первой стадии, которая определяет качество порошка и, следовательно, микроструктуру и свойства керамики [4].

Все способы получения порошков фосфатов кальция можно разделить на две группы:

– мокрый синтез, предполагающий взаимодействие исходных веществ в виде растворов или суспензий;

– синтез порошка в твердой фазе [5].

Синтез порошка в твердой фазе осуществляют при высоких температурах, что неизбежно приводит к увеличению размера частиц порошка, снижению удельной площади поверхности и снижению дефектности кристаллической решетки, т.е. к снижению активности порошка к спеканию [6]. Кроме того, твердофазный синтез не всегда обеспечивает однородность химического и минералогического (фазового) составов получаемого порошка [7]. Мокрые способы синтеза практически лишены этих недостатков и в большей степени подходят для подготовки порошков, пригодных для получения керамики с однородной поликристаллической микроструктурой.

Подготовка порошка ГАП, в том числе и для получения керамики, включает следующие стадии: подготовку растворов, проведение реакции соосаждения, составивание осадка, отделение осадка от маточного раствора, промывание осадка, сушку при $80\text{--}100^\circ\text{C}$, прокаливание порошка при $700\text{--}800^\circ\text{C}$ [8, 9].

Наиболее часто для синтеза ГАП используют реакции взаимодействия нитрата кальция и фосфата аммония или гидроксида кальция и фосфорной кислоты [10, 11]. Преимуществом первой реакции является возможность точного соблюдения соотношения $\text{Ca/P} = 1.67$. Кроме того, сопутствующим синтезируемому ГАП продуктом является нитрат аммония NH_4NO_3 . Нитрат аммония обладает вы-

сокой растворимостью, т.е. должен в значительной степени оставаться в растворе. При нагревании NH_4NO_3 полностью разлагается при достаточно низких температурах и, как предполагается, не оказывает существенного влияния на спекание керамики из ГАП. По этой причине ряд исследователей допускает использование синтезированных таким образом порошков для получения керамики без применения стадии отмычки ГАП от сопутствующего продукта [12].

Порошки, полученные осаждением из растворов, состоят из частиц очень малого размера (не более 100 нм) и, следовательно, обладают большой поверхностной энергией, которую стремятся снизить в процессе самопроизвольной агрегации как в процессе синтеза, так и на последующих стадиях получения керамики (сушки, термообработки). Поэтому необходимо проведение дезагрегации порошка предпочтительно в жидкости с низкой температурой кипения [13].

В [14] подчеркивается, что температура проведения реакции осаждения ГАП существенно влияет на кинетику превращения образующегося первоначально аморфного фосфата кальция в ГАП. Так, для полного превращения аморфного фосфата кальция в ГАП при температуре 60°C требуется 5 мин. Совершенствование кристаллической структуры в процессе синтеза при повышенной (например, 90°C) температуре, а также в процессе состаривания [15] означает снижение дефектности кристаллитов, составляющих частицы синтезированного порошка, что снижает активность синтезированного порошка к спеканию. Эти факты заставляют исключить из подготовки порошка ГАП, предназначенного для получения керамики, стадию состаривания, которую проводят иногда в течение нескольких недель или месяцев [16], или уменьшить продолжительность этой стадии до нескольких минут.

В соответствии с методиками получения ГАП [17, 18] однофазный с точки зрения РФА продукт получают только после обработки при 700–800°C. Поэтому приготовление порошка ГАП часто включает стадию термообработки при указанных температурах. Технология керамического материала на основе ГАП предполагает обжиг при температурах не ниже 1000°C. В случае соблюдения определяющих параметров синтеза (рН и соотношение Са/Р) формирование кристаллической фазы апатита при обжиге гарантировано. Следует отметить, что предварительная термообработка при 700–800°C приведет к катастрофическому снижению активности порошков к спеканию, что может отрицательно сказаться на конечной микроструктуре керамики. По этой причине подобная обработка порошка ГАП представляется нецелесообразной.

Порошки ГАП, пригодные для получения керамики, должны отвечать ряду требований:

- 1) иметь химический состав, обеспечивающий соотношение Са/Р = 1.67;
- 2) иметь фазовый состав, обеспечивающий после обжига заданный фазовый состав керамики;
- 3) иметь высокую дисперсность (т.е. малый размер частиц, обеспечивающий высокую удельную поверхность);
- 4) обладать определенной структурной организацией (например, соотношением агрегатов различных размеров);
- 5) иметь высокую дефектность решетки отдельного кристаллита, составляющую частицу (зерно) порошка.

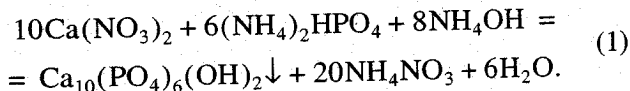
Три последних требования имеют непосредственное отношение к важной качественной характеристике порошка – активности к спеканию. Высокая активность к спеканию позволяет снизить температуру обжига и время выдержки. Малый размер частиц и узкое распределение агрегатов по размерам исходного порошка предполагают возможность получения керамики с однородной мелкокристаллической структурой.

Управление структурой керамики возможно и часто реализуется уже на стадии синтеза порошка [19]. Одним из доступных способов управления структурой керамики является, например, варьирование концентрации растворов исходных реагентов. Тем не менее, информация о влиянии концентрации исходных реагентов на свойства синтезированного порошка ГАП (состав, размер частиц, реологические свойства, активность к спеканию) и микроструктуру керамики в литературе практически отсутствует.

Цель настоящей работы – исследование влияния условий синтеза, а именно концентраций исходных реагентов, на свойства синтезированного порошка ГАП и керамики на его основе.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ГАП синтезировали по реакции



Раствор $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ (концентрацией 1.3, 1, 0.5, 0.25 моль/л) добавляли по каплям к раствору $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ (концентрацией 1, 0.6, 0.3, 0.15 моль/л) со скоростью 3.5 мл/мин. Реакцию проводили при $t = 60^\circ\text{C}$ при интенсивном перемешивании; рН поддерживали на уровне 9, используя 25%-ный раствор аммиака. Осадок после состаривания в течение 30 мин фильтровали с помощью бумажного фильтра. Отфильтрованный осадок сушили в тонком слое при комнатной температуре в течение 48 ч. Высушенный осадок дезагрегировали в шаровой мельнице в ацетоне при соотношении по массе ацетон : порошок : шары = 1 : 1 : 3. Затем

порошок сушили при комнатной температуре в течение 2 ч и просеивали через сито с размером ячеек 200 мкм. Образцы прессовали в виде балочек размером $3 \times 6 \times 40$ мм массой 1.3–1.5 г на гидравлическом прессе ПГ-10. Давление прессования составляло 50, 100 МПа. Для получения керамики прессованные образцы обжигали при 1200°C в течение 6 ч (скорость нагрева $5^\circ\text{C}/\text{мин}$). Для преодоления возможных отрицательных последствий энергичного разложения нитрата аммония на первом этапе обжига выбирали условия, обеспечивающие медленное разложение сопутствующего продукта. В связи с этим спрессованные образцы до температуры 400°C нагревали со скоростью $1^\circ\text{C}/\text{мин}$.

Таким образом, объектами исследования являлись, полученные из растворов с различной концентрации исходных реагентов порошки ГАП и спрессованные образцы (табл. 1).

Для прессовок и образцов керамики определяли геометрическую плотность. РФА проводили на дифрактометре ДРОН-3М (излучение CuK_α и CoK_α). Фазы идентифицировали с помощью базы данных ICDD PDF-4. Средний размер частиц рассчитывали на основании данных РФА по формуле Дебая–Шеррера. Для определения истинного физического уширения линии 002 ($d = 3.44 \text{ \AA}$) форму последней аппроксимировали кривой Гаусса.

ИК-спектры снимали на спектрофотометре PE-1600 FTIR (Perkin Elmer, США) в диапазоне $400\text{--}4000 \text{ см}^{-1}$ с шагом 4 см^{-1} . Термогравиметрический анализ образцов проводили на анализаторе Diamond Pyris (Perkin Elmer, США) на воздухе до температуры 1000°C при скорости нагрева $5^\circ\text{C}/\text{мин}$.

Микроструктуру образцов исследовали на сканирующем микроскопе (LEO Supra 50 VP, Carl Zeiss, Германия, ускоряющее напряжение 5–10 кВ) и просвечивающем электронном микроскопе (JEM-2000 FXII, JEOL, Япония, ускоряющее напряжение 200 кВ). Распределение зерен по размерам рассчитывали по данным растровой электронной микроскопии в полуавтоматическом режиме с помощью программы AnalySIS®. Анализ микроструктуры проводили по четырем–семи микрофотографиям с микроскопически отличных участков образца. Для построения кривых распределения использовали выборки, содержащие от 900 до 1300 зерен.

Гистограммы распределения частиц порошков по размерам получали методом лазерной дифракции в водной среде с использованием анализатора Fritsch Analysette-22 (Германия). Дилатометрические измерения проводили на дилатометре, оснащенном оптическим регистратором перемещений ЛИР-1400 (Россия) со скоростью нагрева $5^\circ\text{C}/\text{мин}$ до 1000°C .

Таблица 1. Значения $[\text{Ca}^{2+}]/[\text{HPO}_4^{2-}]$ (значения концентраций – в моль/л) в исходных растворах

№	$[\text{Ca}^{2+}]/[\text{HPO}_4^{2-}]$
1	1.3/1
2	1/0.6
3	0.5/0.3
4	0.25/0.15

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Получение и свойства порошков ГАП. Данные РФА (рис. 1) подтвердили присутствие в каждом порошке только двух фаз: ГАП и NH_4NO_3 . Анализ размеров частиц ГАП, исходя из ширины рентгеновских максимумов 002 по формуле Дебая–Шеррера, показал, что средний размер частиц находится в интервале 20–45 нм, причем наблюдается его закономерный рост с уменьшением концентрации исходных реагентов (т.е. с уменьшением пересыщения раствора относительно фазы ГАП). Аналогичные результаты получены при исследовании порошков методом просвечивающей электронной микроскопии.

Распределения частиц порошков по размерам, определенные по методу лазерной дифракции, представлены на рис. 2. Для порошков гидроксипатита, синтезированного по реакции (1), характерна значительная агрегация первичных частиц, о чем свидетельствует существенная асимметрия кривых распределения с протяженными “хвостами” в области больших размеров. Порошки 1–3 ($[\text{Ca}^{2+}]/[\text{HPO}_4^{2-}] = 1.3/1, 1/0.6, 0.5/0.3$) имеют сход-

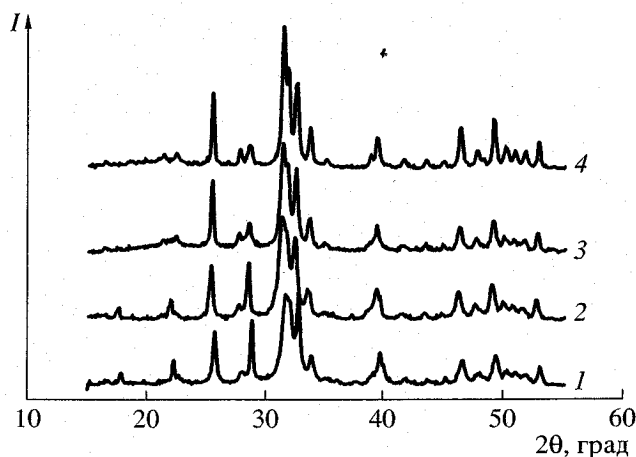


Рис. 1. Дифрактограммы порошков ГАП, синтезированных из растворов различной концентрации: $[\text{Ca}^{2+}]/[\text{HPO}_4^{2-}] = 1.3/1$ (1), $1/0.6$ (2), $0.5/0.3$ (3), $0.25/0.15$ (4).

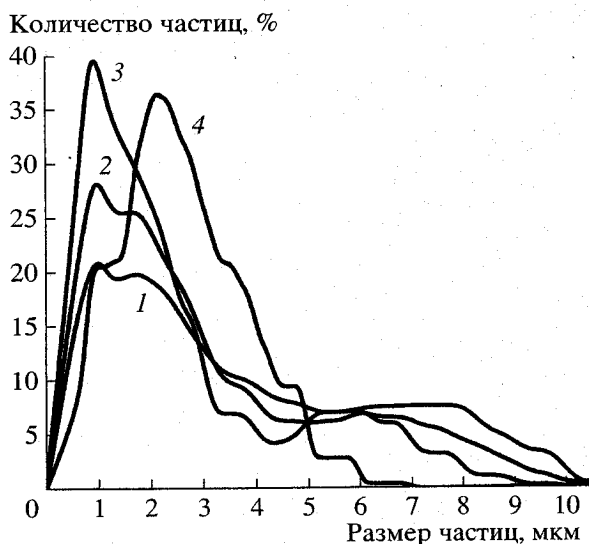


Рис. 2. Распределение частиц по размерам в порошках, синтезированных из растворов различной концентрации: $[\text{Ca}^{2+}]/[\text{HPO}_4^{2-}] = 1.3/1$ (1), $1/0.6$ (2), $0.5/0.3$ (3), $0.25/0.15$ (4).

ные распределения с двумя максимумами, отвечающими первичным агрегатам (в области размеров частиц $\sim 1-2$ мкм) и вторичным агрегатам (в области $\sim 6-8$ мкм). Средний размер частиц для порошка 1 составил 4.15 мкм, для порошка 2 — 3.36 мкм, для порошка 3 — 2.73 мкм, для порошка 4 — 2.68 мкм. Максимальный размер агрегатов не превышал 11 мкм. Заметна тенденция увеличения доли вторичных агрегатов при возрастании концентрации исходных реагентов (т.е. при уменьшении размеров исходных кристаллитов). Структурная организация порошков, синтезированных из разбавленных растворов (образец 4), на первый взгляд, отлична от таковой для остальных порошков. По нашему мнению, подобное отличие может быть вызвано слабым взаимодействием между крупными исходными кристаллитами в агрегатах. Поэтому ультразвуковое диспергирование, которое обычно

предшествует эксперименту по лазерной дифракции, вызывает разрушение крупных агрегатов.

Реологические свойства порошков определяются размером, формой, характером поверхности составляющих их частиц (агрегатов). Известно также, что упаковка изометрических частиц порошка в свободной засыпке и при формовании тем плотнее, чем шире (или с большим количеством мод) распределение частиц порошка по размерам (в идеале существуют соотношения между фракциями частиц определенной крупности для достижения плотнейшей упаковки) [20]. Для составов с $[\text{Ca}^{2+}]/[\text{HPO}_4^{2-}] = 1.3/1, 1/0.6, 0.5/0.3$ наблюдали увеличение количества крупных агрегатов с ростом концентраций, что приводило к росту значений насыпной плотности и плотности прессовок (табл. 2). Кроме того, присутствие примесей (поверхностно-активных веществ, сопутствующих продуктов реакции) также может существенно влиять на реологические свойства порошков. В данном случае с увеличением количества нитрата аммония, захваченного порошком ГАП из раствора (т.е. с увеличением концентрации исходных реагентов), наблюдается увеличение значений насыпной плотности порошков и плотностей прессовок. Можно полагать, что нитрат аммония, как и многие ионные кристаллы с низкой энергией кристаллической решетки, обладает низким значением предела текучести и выступает в качестве пластификатора, придавая пластичность порошковой системе и уменьшая трение между частицами.

Анализируя данные, представленные в табл. 2, следует отметить, что увеличение давления прессования от 50 до 100 МПа приводит к уплотнению прессовок, причем отмеченная выше тенденция роста плотности сформованного порошкового тела с увеличением доли вторичных агрегатов в порошке сохраняется. Это позволяет предположить, что качественная картина структурной организации порошков в какой-то мере остается неизменной и в прессовках, хотя размеры вторичных агрегатов, разумеется, уменьшаются в ходе формования.

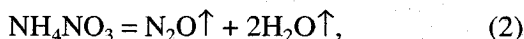
Таблица 2. Изменение плотности (отнесенной к плотности ГАП, равной 3.16 г/см^3) образцов в процессе получения керамического материала

№	Насыпная плотность порошков, %	Плотность прессовки (%) при давлениях		Плотность (%) после отжига при температурах	
		50 МПа	100 МПа	400°C*	1200°C
1	13	46	60	34	82
2	13	42	59	43	88
3	11	40	50	44	92
4	9	39	47	44	94

* Давление прессования 50 МПа.

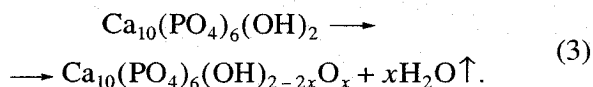
Таким образом, можно представить следующую модель структурной организации порошков ГАП: плотные первичные агрегаты с размерами 1–2 мкм, объединенные в менее плотные образования с размерами порядка 8 мкм, причем плотность вторичных агрегатов и сила связи частиц в них падают с уменьшением концентрации исходных растворов солей.

Исследование термического поведения порошков. Согласно термогравиметрическому анализу, масса порошков, синтезированных из наиболее концентрированных растворов, при нагревании до 1150°C значительно снижается – до 30%. На кривых потери массы можно выделить следующие этапы (рис. 3). Первый этап (~5–6 мас. %, до 200°C) можно связать с удалением воды и ацетона (среды дезагрегации порошков). Второй этап (~25 мас. %, 200–700°C) может быть связан с разложением нитрата аммония по реакции



а также удалением хемосорбированной воды. Максимальная скорость разложения достигается при 250°C.

Поскольку синтез проводили на воздухе, захват щелочным раствором CO_2 и вхождение CO_3^{2-} в структуру гидроксиапатита были неизбежны. Поэтому уменьшение массы при температурах меньше 850–900°C может быть связано с разложением карбонатгидроксиапатита и удалением CO_2 [21]. После удаления всех карбонатных групп дальнейшая потеря массы вызвана частичной дегидратацией ГАП, происходящей обратимо (что подтверждает увеличение массы при охлаждении (рис. 3)) с образованием оксигидроксиапатита [1]:



Сопоставление данных термического анализа для синтезированных образцов указывает на увеличение потери массы с ростом концентраций исходных реагентов, а следовательно, и с ростом содержания нитрата аммония в порошках. Зависимость потери массы при температуре 1150°C от концентрации исходных реагентов, в которую основной вклад вносит процесс разложения нитрата аммония, свидетельствует о тенденции к насыщению (рис. 4). Можно предположить, что процесс захвата сопутствующего продукта связан с адсорбцией ионов маточного раствора на поверхности образовавшегося осадка ГАП. В таком случае кривая на рис. 4 отражает изотерму адсорбции из раствора, поскольку доля захваченного нитрата аммония должна быть пропорциональна величине полного количества адсорбата, приходящегося на 1 г адсорбента. Известно [22], что подобное положительное отклонение величины адсорбции от

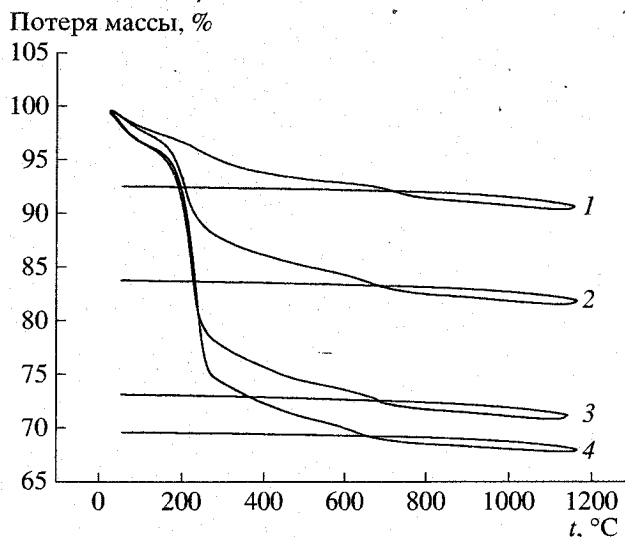


Рис. 3. Кривые ТГ для порошков, полученных из растворов различной концентрации: $[\text{Ca}^{2+}]/[\text{HPO}_4^{2-}] = 1.3/1$ и $0.25/0.15$ (1), $0.5/0.3$ (2), $1/0.6$ (3), $1.3/1$ (4).

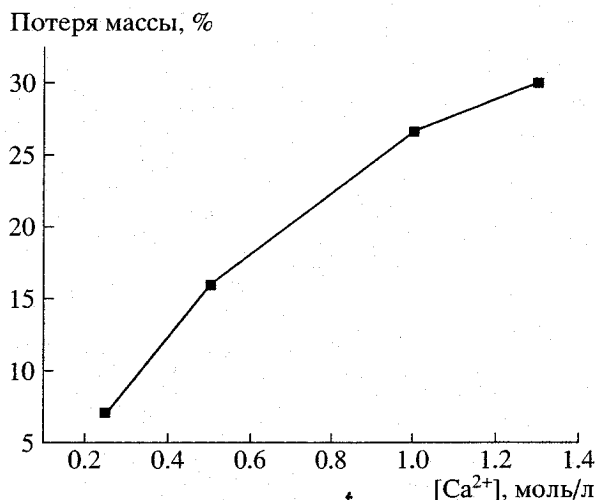


Рис. 4. Потеря массы при 1150°C для образцов, полученных из растворов различной концентрации.

состава раствора свидетельствует о сильной адсорбции данного компонента (т.е. NH_4NO_3) по сравнению с водой. Это противоречит распространенным в литературе выводам о том, что ионы NH_4^+ и NO_3^- не участвуют в адсорбционных взаимодействиях и, следовательно, не влияют на форму и размер кристаллов ГАП [23]. Кроме того, синтез проводили при pH 9, т.е. в условиях, близких к изоионной точке поверхности ГАП (согласно [24], нулевой заряд поверхности ГАП достигается при pH 8.7), что препятствует адсорбции ионов из раствора. Таким образом, лишь небольшая доля нитрата аммония удерживается порош-

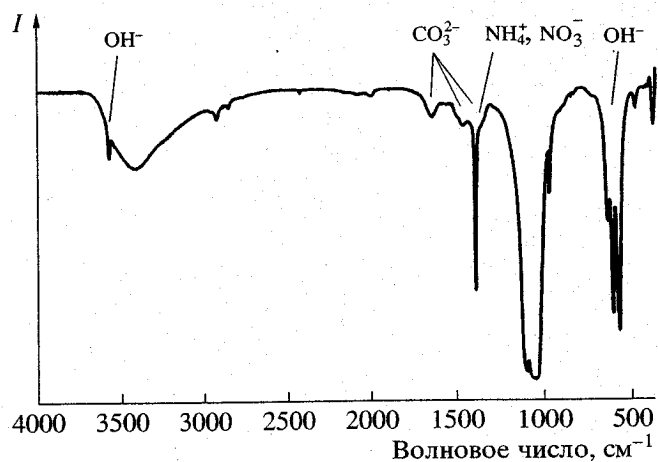


Рис. 5. ИК-спектр порошка, синтезированного из растворов с $[\text{Ca}^{2+}]/[\text{HPO}_4^{2-}] = 1/0.6$, после отжига при 400°C .

ком за счет адсорбции. Значительная часть этой соли удерживается плотными агрегатами кристаллов ГАП (межкристаллитный захват). Кроме того, выпадающий первоначально из раствора аморфный фосфат кальция имеет мезопористую структуру с порами, заполненными маточным рас-

твором. Было показано [25], что ГАП, кристаллизующийся из аморфного фосфата кальция при состаривании, наследует его пористую структуру. Это означает, что в первичных кристаллитах ГАП часть NH_4NO_3 может присутствовать в виде порового флюида.

По данным ИК-спектроскопии, порошки (рис. 5), отожженные при 400°C , еще содержат карбонатные группы и нитрат аммония, который является побочным продуктом реакции (1). Таким образом, несмотря на низкую температуру разложения нитрата аммония (около 200°C), последний сохраняется в порошке даже после отжига при 400°C . Обжиг при 1200°C , по данным РФА, во всех синтезированных порошках приводит к образованию однофазного материала – ГАП. Это позволяет сделать вывод о стабильности и стехиометричности ГАП, полученного осаждением из растворов нитрата кальция и гидрофосфата аммония, поскольку ГАП, имеющий незначительные отклонения от стехиометрии, разлагается уже при 700°C [21].

Изучение спекания керамики. Характер дилатометрических кривых, представленных на рис. 6, для различных образцов сходен. Максимум скорости усадки приходится на интервал $850\text{--}950^\circ\text{C}$. Для всех кривых характерно наличие двух участ-

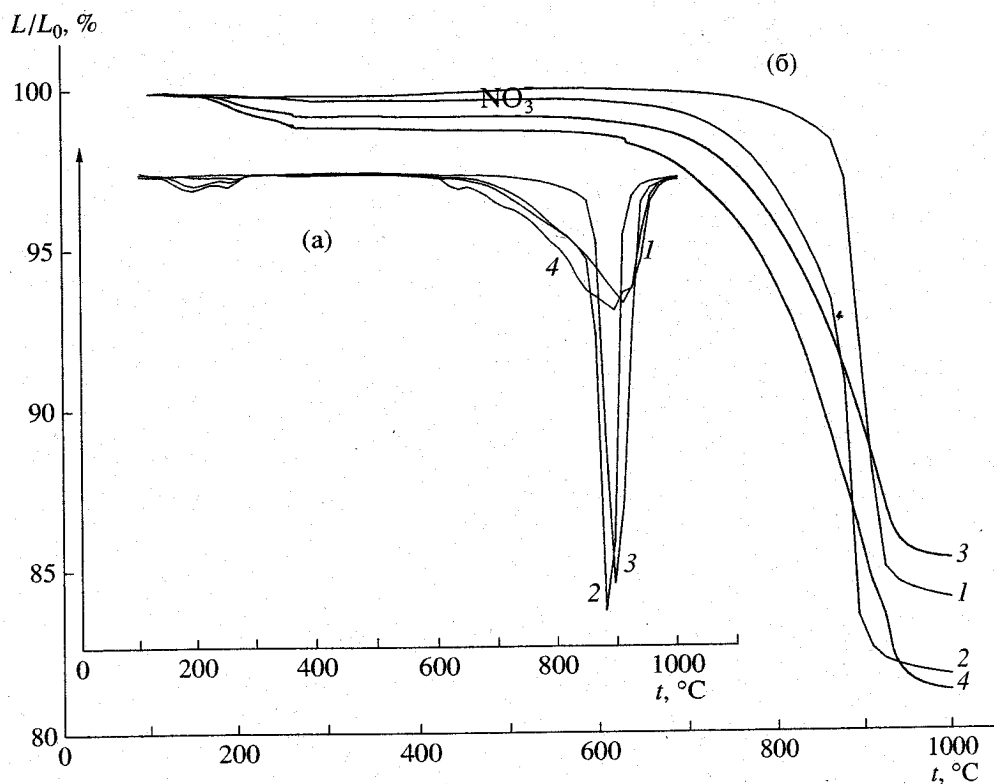


Рис. 6. Дифференциальные (а) и интегральные (б) дилатометрические кривые для порошков, полученных из растворов различной концентрации: $[\text{Ca}^{2+}]/[\text{HPO}_4^{2-}] = 0.25/0.15$ (1), $0.5/0.3$ (2), $1/0.6$ (3), $1.3/1$ (4).

ков. Усадка при 150–250°C происходит под действием капиллярных сил расплава нитрата аммония в порах материала. При 700–950°C изменение линейных размеров связано с удалением пор и уплотнением заготовки, что соответствует первой стадии спекания ГАП-керамики. С увеличением концентрации исходных реагентов, а значит и с уменьшением размера образующихся при синтезе частиц, уплотнение начинается раньше и проходит “более плавно”, т.е. при снижении концентрации исходных реагентов уменьшается интервал температур, в котором происходит уплотнение.

На микрофотографии скола образца, отожженного при 400°C (рис. 7), заметно присутствие более крупных агрегатов внутри прессовки после нагревания. Подобное неравномерное распределение плотности в материале связано с дальнейшей агрегацией при термообработке. При этом наряду с плотными агрегатами наблюдаются участки с меньшей плотностью и небольшие трещины, образованию которых, возможно, способствует разложение нитрата аммония. Следует отметить, что минимальный размер плотных участков в прессовке не превышает 1–2 мкм и соответствует, таким образом, размерам первичных агрегатов в осажденных порошках.

Изменение плотности образцов керамики от стадии к стадии представлено в табл. 2. Относительная плотность образцов после прессования тем больше, чем больше содержание сопутствующего продукта. После обжига при 400°C относительная плотность образцов тем выше, чем меньше прессовка содержала сопутствующего продукта, который в данном случае можно рассматривать как инертную выгорающую добавку. Рассматривая относительные плотности образцов при 400°C как исходные для процесса спекания, можно предположить, что образцы составов 3 и 4 “стартуют” из более плотного состояния (44%), и после обжига в процессе спекания достигаются лучшие значения плотности – 92 и 94% соответственно. Для состава 1 (1.3/1) уплотнение образца начинается от 34% относительной прочности (400°C) и достигает 82% после обжига при 1200°C. Изменение плотности при температурах от 400 до 1200°C является наименьшим для состава 2 (1/0.6) – 45%, изменения плотности для остальных составов лежат в интервале 48–50%. Таким образом, можно говорить о тенденции к увеличению плотности с уменьшением концентрации исходных растворов. Однако данные по относительной плотности свидетельствуют о предпочтительном влиянии на конечную плотность керамики плотности прессовок, не содержащих сопутствующего продукта. Наилучшие показатели по плотности соответствуют образцам 3 и 4, полученным из растворов с $[Ca^{2+}]/[HPO_4^{2-}] = 0.5/0.3$ и $0.25/0.15$.

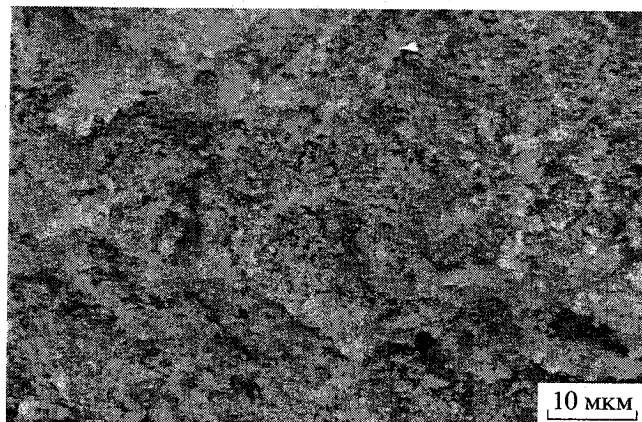


Рис. 7. Микрофотография скола прессовки из порошка, синтезированного при $[Ca^{2+}]/[HPO_4^{2-}] = 1/0.6$, после отжига при 400°C.

Таким образом, роль нитрата аммония различна на отдельных стадиях процесса получения керамики:

- на стадии прессования он увеличивает плотность прессовок;
- при плавлении (170°C) он способствует уплотнению образца;
- на начальной стадии спекания (210–250°C) NH_4NO_3 разлагается с выделением N_2O , при этом могут разрушаться некоторые связи между частицами в образце; возможно, что NH_4NO_3 способствует протеканию микровзрывного диспергирования [26] и тем самым влияет на однородность микроструктуры образца.

Учитывая неоднозначный характер влияния нитрата аммония на протекание процессов уплотнения и свойства керамики на основе ГАП, следует говорить о необходимости оптимизации количества данного сопутствующего продукта в исходном порошке ГАП. Такая оптимизация, на наш взгляд, может быть достигнута или изменением концентрации исходных реагентов, или применением процесса контролируемого промывания осадка, когда варьируется не только кратность промывания, но и характеристики использованной для промывания жидкости, такие как объем и температура.

Высокая плотность керамики не отражает всего комплекса свойств материала и не может служить критерием качества микроструктуры. Так, например, известно [27, 28], что такое структурно-чувствительное свойство керамики, как прочность, тем выше, чем меньше размер зерна.

Исследование микроструктуры керамики, обожженной при 1200°C в течение 6 ч, показало, что наиболее однородным образцом является образец с $[Ca^{2+}]/[HPO_4^{2-}] = 0.25/0.15$. Для данного образца

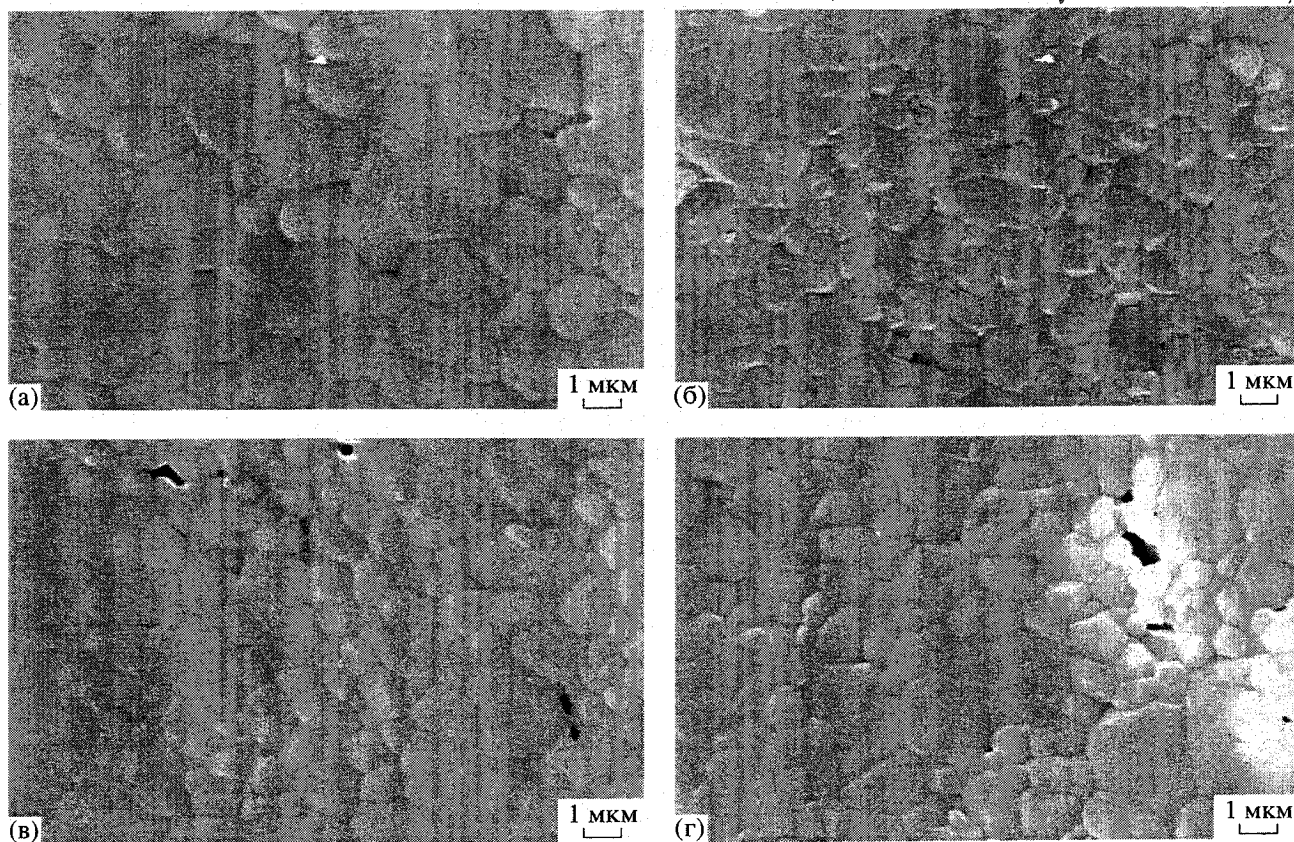


Рис. 8. Микрофотографии образцов керамики, спеченной при 1200°C в течение 6 ч: $[\text{Ca}^{2+}]/[\text{HPO}_4^{2-}] = 0.25/0.15$ (а), 0.5/0.3 (б), 1/0.6 (в), 1.3/1 (г).

наблюдается также увеличение среднего размера зерна (рис. 8). Зерна в спеченной керамике не содержат внутрикристаллической пористости. Это

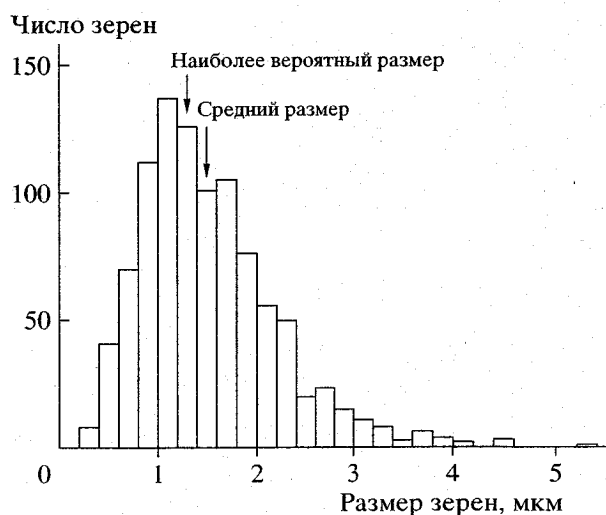


Рис. 9. Гистограмма распределения зерен по размерам в образце спеченной керамики, полученной при $[\text{Ca}^{2+}]/[\text{HPO}_4^{2-}] = 0.25/0.15$.

свидетельствует о том, что поры удаляются из материала до начала роста зерен. Таким образом, при указанных температурах процессы уплотнения и роста зерен разнесены во времени, что способствует получению плотной мелкозернистой керамики (см., например, [29]).

На рис. 9 представлено распределение зерен по размерам образца с $[\text{Ca}^{2+}]/[\text{HPO}_4^{2-}] = 0.25/0.15$, которое представляет собой типичную одномодальную кривую. Сравнение распределения зерен по размерам для образцов, синтезированных из растворов с различной концентрацией исходных реагентов, указывает на сходный характер распределения зерен по размерам для образцов 1.3/1, 1/0.6, 0.5/0.3. Следует отметить подобие распределения частиц порошка и зерен в спеченной из этих порошков керамике (рис. 10). Максимум на кривой распределения частиц по размерам в порошке и максимум на кривой распределения зерен по размерам в структуре керамики для образцов с $[\text{Ca}^{2+}]/[\text{HPO}_4^{2-}] = 0.5/0.3$, 1/0.6 и 1.3/1 соответствуют ~1 мкм. Максимум на кривой распределения частиц по размерам для порошка 4 приходится на ~2.3 мкм. Максимум на кривой распределения зе-

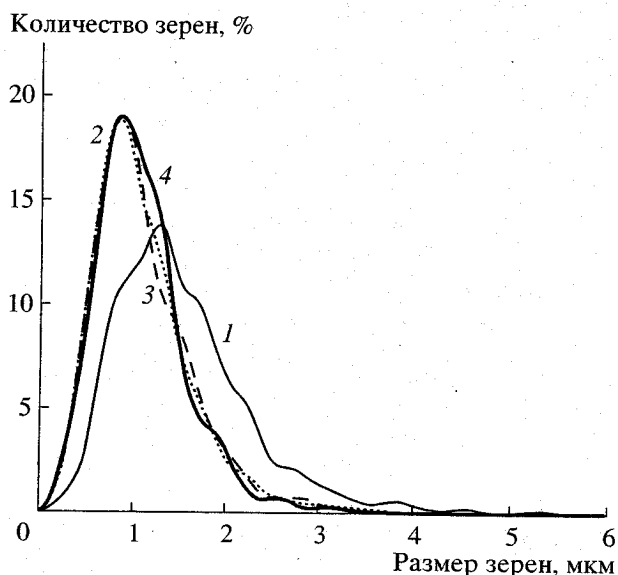


Рис. 10. Распределение зерен по размерам в образцах спеченной керамики при $[Ca^{2+}]/[HPO_4^{2-}] = 1.3/1$ (1), $1/0.6$ (2), $0.5/0.3$ (3), $0.25/0.15$ (4).

рен по размерам в керамике для этого состава приходится на ~ 1.4 мкм. Сопоставление распределения частиц и зерен по размерам свидетельствует о наследовании структурой керамики структуры синтезированного порошка. Это позволяет утверждать, что концентрация исходных растворов является значимым фактором, управляющим микроструктурой керамики.

Отметим, что размер зерна ГАП-керамики определяется фактически размером первичного агрегата в соответствующем порошке. Подобный факт с учетом различной плотности первичных и вторичных агрегатов в ГАП-порошках приводит к следующим выводам о механизме спекания ГАП-керамики:

1) существует сильное взаимодействие между высокоугловыми границами зерен и пора́ми, препятствующее росту зерен; в то же время частицы первичного агрегата достаточно быстро спекаются и образуют зародыши будущего зерна (для прояснения этой ситуации необходимо дальнейшее исследование структуры первичных агрегатов и типа межкристаллитных границ методами просвечивающей микроскопии и динамического светорассеяния);

2) высокая скорость удаления пор при достаточно низких температурах (согласно dilatометрическим данным, эти температуры тем ниже, чем меньше размеры первичных кристаллитов) указывает на важность поверхностных процессов в элементарном акте припекания частиц, что согласуется с данными [30]; однако рассматривать поверхностную диффузию или процесс испарение-конденсация как единственные механизмы

массопереноса в этой области температур вряд ли корректно, поскольку в противном случае трудно объяснить значительную объемную усадку.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Высокая растворимость нитрата аммония, как показал эксперимент, не мешает ему легко и в значительной степени захватываться осажденным ГАП. Количество удержанного осадком нитрата аммония растет с увеличением концентрации исходных растворов.

Присутствие значительного (до 30%) количества нитрата аммония влияет на реологические свойства порошка: уплотнение и укладку агрегатов в прессовке, а также определяет поведение сформованного порошкового тела при нагревании до 250°C . При термообработке в интервале $160\text{--}200^\circ\text{C}$ нитрат аммония способствует уплотнению и перегруппировке частиц ГАП в расплаве соли за счет капиллярных сил. Однако плотности образцов после прокаливания при 400°C имеют другую тенденцию, и их значения тем меньше, чем выше концентрация исходных реагентов и, следовательно, больше количество адсорбированного нитрата аммония.

Таким образом, начальные условия для процессов уплотнения при нагревании и спекания керамики из исследуемых порошков идентичного химического состава различны. Условия массопереноса в прессовках порошков с $[Ca^{2+}]/[HPO_4^{2-}] = 0.25/0.15$, имеющих наиболее крупные первичные кристаллиты, более выгодны вследствие более высокой начальной плотности (при 400°C). Кроме того, низкая насыпная плотность порошков этого образца может свидетельствовать о более рыхлой морфологии агрегатов частиц ГАП, которые были сформированы в наименее пространственно ограниченных условиях. В этом случае можно предположить, что более крупные агрегаты в исходном порошке, а также большая, чем у других образцов стартовая плотность прессовки, являются основной причиной образования более крупных зерен и формирования керамики с большей плотностью.

Спекание гидроксиапатита, полученного в настоящей работе, начинается при 600°C , что на $100\text{--}150^\circ\text{C}$ ниже температуры для порошков, синтезированных ранее по реакции взаимодействия нитрата кальция и гидрофосфата аммония. Максимум усадки имеет место в интервале $850\text{--}900^\circ\text{C}$. Плотность полученной керамики и ее микроструктура существенно зависят от условий синтеза, в том числе от концентрации исходных растворов. Распределение зерен по размеру коррелирует с распределением частиц по размерам в порошке, что подтверждает наследование керамикой структуры исходного порошка.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты 05-03-32768-а и 06-08-01112).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hench L.L. Bioceramics // J. Am. Ceram. Soc. 1998. V. 81. № 7. P. 1705–1728.
2. Саркисов П.Д., Михайленко Н.Ю. Биоактивные неорганические материалы для костного эндопротезирования // Техника и технология силикатов. 1994. Т. 1. № 2. С. 5–11.
3. Путляев В.И., Сафронова Т.В. Новое поколение кальций фосфатных биоматериалов: роль фазового и химического состава // Стекло и керамика. 2006. № 3. С. 30–33.
4. Беляков А.В. Эволюция структуры в пределах технологии керамики // Новые огнеупоры. 2006. № 1. С. 56–61.
5. Каназава Т. Неорганические фосфатные материалы: Пер. с англ. Киев: Наук. думка, 1998. 297 с.
6. Третьяков Ю.Д., Путляев В.И. Введение в химию твердофазных материалов. М.: Изд-во МГУ, 2006. 400 с.
7. Баринев С.М., Комлев В.С. Биокерамика на основе фосфатов кальция. М.: Наука, 2005. 204 с.
8. Орловский В.П., Курдюмов С.Г., Сливко О.И. Синтез, свойства и применение гидроксиапатита кальция // Стоматология. 1996. Т. 75. № 5. С. 68–73.
9. Мальков М.А., Липочкин С.В., Мосин Ю.М. и др. Керамика из гидроксиапатита для медицинских целей // Стекло и керамика. 1991. № 7. С. 28–29.
10. Вересов А.Г., Путляев В.И., Третьяков Ю.Д. Достижения в области кальцийфосфатных биоматериалов // Рос. хим. журн. 2000. Т. XLIV. № 6. Ч. II. С. 32–46.
11. Мелихов И.В., Комаров В.В., Северин А.В. и др. Двумерно-кристаллический гидроксиапатит // ДАН. 2000. Т. 373. № 3. С. 355.
12. Raynaud S., Champion E., Bernache-Assollant D., Thomas P. Calcium Phosphate Apatites with Variable Ca/P Atomic Ratio I. Synthesis, Characterisation and Thermal Stability of Powders // Biomaterials. 2002. V. 23. P. 1065–1072.
13. Балкевич В.Л. Техническая керамика. М.: Стройиздат, 1984. 230 с.
14. Liu C., Huang Y., Shen W., Cui J. Kinetics of Hydroxyapatite Precipitation at pH 10 to 11 // Biomaterials. 2001. V. 22. P. 301–306.
15. Rodriguez-Lorenzo L.M., Vallet-Regi M. Controlled Crystallization of Calcium Phosphate Apatites // Chem. Mater. 2000. V. 12. P. 2460–2465.
16. Koutsopoulos S. Synthesis and Characterization of Hydroxyapatite Crystals: a Review Study on the Analytical Methods // J. Biomed. Mater. Res. 2002. V. 62. P. 600–612.
17. Ключников Н.Г. Руководство по неорганическому синтезу. М.: Химия, 1965. 375 с.
18. Губер Ф., Шмайсер М., Шенк В.П. и др. Руководство по неорганическому синтезу. М.: Мир, 1983. 572 с.
19. Лукин Е.С. Современная высокоплотная оксидная керамика с контролируемой микроструктурой. Часть I. Влияние агрегации оксидных порошков на спекание и микроструктуру керамики // Огнеупоры и техническая керамика. 1996. № 1. С. 5–14.
20. Андрианов Е.И. Методы определения структурно-механических характеристик порошкообразных материалов. М.: Химия, 1982. 256 с.
21. Vallet-Regi M., Rodrigues-Lorenzo L.M., Salinas A.J. Synthesis and Characterization of Calcium Deficient Apatite // Solid State Ionics. 1997. V. 101–103. P. 1279–1285.
22. Курс физической химии. Т. 1. / Под ред. Герасимова Я.И. М.: Химия, 1970. С. 496–503.
23. Степук А.А., Вересов А.В. Влияние анионов исходных солей (NO_3^- , Cl^- , CH_3COO^-) и термообработки на микроморфологию гидроксипапатита. Перспективы применения в имплантатах // Сб. материалов Междунар. shk.-конф. молодых ученых. Томск, 2005. С. 777–780.
24. Chander S., Fuerstenau D.W. Interfacial Properties and Equilibria in the Apatite-Aqueous Solution System // J. Colloid Interface Sci. 1979. V. 70. № 3. P. 506–516.
25. Tadic D., Veresov A., Putlayev V.I., Eppe M. In-vitro Preparation of Nanocrystalline Calcium Phosphates as Bone Substitution Materials in Surgery // Mat.-wiss.u. Werkstofftech. 2003. V. 34. № 12. P. 1048–1051.
26. Sherif et al. Process for Producing Finely Divided Powderly Metal Oxide Compositions: Patent 4,764,357 1988, United States.
27. Кингери У.Д. Введение в керамику: Пер. с англ. / Под ред. Будникова П.П., Полубояринова Д.Н. М.: Стройиздат, 1964. 354 с.
28. Химическая технология керамики / Под ред. Гузмана И.Я. М.: ООО РИФ “Стройматериалы”, 2003. С. 47–163.
29. Putlayev V., Veresov A., Pulkin M. et al. Silicon-Substituted Hydroxyapatite Ceramics (Si-HAp): Densification and Grain Growth Through the Prism of Sintering Theories // Mat.-wiss.u. Werkstofftech. 2006. V. 37. № 6. P. 416–421.
30. 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.