

Микроструктура биокерамики

Основными стадиями при получении керамики являются: подготовка исходного порошкового материала, формование, обжиг. В соответствии с принципом наследования микроструктурой керамики микроструктуры исходного порошка, стадия подготовки исходного порошкового материала является важнейшей. Именно поэтому при подготовке порошка особое внимание уделяется достижению оптимальных характеристик порошка, таких как однородность химического и фазового состава, а также распределение частиц по размерам. Очевидно, что чем меньше размер частиц исходного порошка, тем меньше будет размер зерен в керамике. Известным способом снижения размера частиц является помол или дезагрегация порошка. Оригинальным способом снижения размера частиц является использование микро-взрывного диспергирования при включении в стадию подготовки порошка дополнительной термообработки, при которой происходит бурное выделение значительного количества газообразных продуктов, в том числе и при разложении соединений аммония, если они дополнительно введены в состав порошка [1].

Керамику на основе пирофосфата кальция (ПФК) можно получать из различных порошков фосфатов кальция. Это порошки брушита $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, монетита CaHPO_4 или ПФК например в виде $\gamma\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$. Данные соединения связаны между собой следующей цепочкой химических превращений:



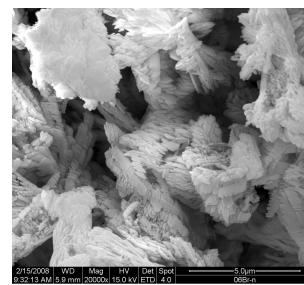
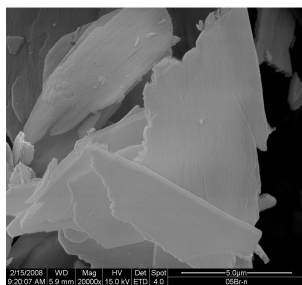
Порошковые заготовки, содержавшие данные фосфаты до обжига, после обжига при высокой температуре (например, 1100°C) имеют одинаковый фазовый состав – $\beta\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$. При этом максимальная плотность $\beta\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ - керамики (плотность - 84 %) наблюдается при использовании в качестве исходного порошка $\gamma\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$. Более низкие значения плотности при использовании брушита (плотность - 65%) и монетита (плотность - 80%) связаны с выделением газообразной воды при нагревании. Размер зерен в β -ПФК-керамике во всех этих случаях достаточно велик и достигает 30 мкм.

Для снижения размера частиц в исходном порошке был использован метод микро-взрывного диспергирования на стадии подготовки порошка. В данном случае нитрат аммония вводили в порошок брушита на стадии синтеза, используя в качестве исходных солей при соосаждении из водных растворов нитрат кальция и гидрофосфат аммония. Высокую скорость выделения газообразных продуктов достигали, внося на 15 мин высушенный после синтеза порошок брушита в предварительно разогретую до 600°C печь.

На рисунке 1 представлены микрофотографии* порошков γ -ПФК, синтезированных из 0,5 М и 2 М растворов после термообработки по различным режимам. На рисунке 2 представлена микроструктура* β -ПФК-керамики после обжига при 1100°C в течение 6 часов. На рисунке 3 представлена зависимость массы от температуры для порошка брушита, синтезированного из растворов нитрата кальция и гидрофосфата аммония с концентрацией 0,5 М. Насыпная плотность порошков брушита составляла 0,2-0,3 г/см³; плотность порошковой заготовки после прессования составляла 40-45%. На рисунке 4 представлено распределение частиц по размерам для порошков γ -ПФК. На рисунке 5 представлена зависимость плотности образцов от температуры, полученная методом изотермических выдержек. На рисунке 6 – схема получения керамики.

1 **United States Patent 4,764,357** Process for producing finely divided powdery metal oxide compositions.

* Автор задачи выражает благодарность **Шехиреву М.А.** за предоставленные микрофотографии.

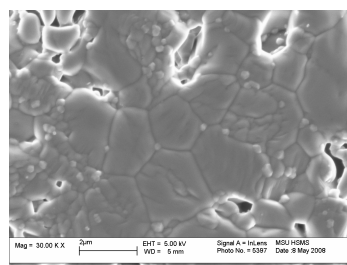
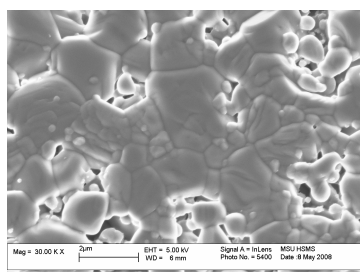


а)

б)

в)

Рис. 1. Микрофотографии порошков γ -ПФК, полученных из водных растворов нитрата кальция и гидрофосфата аммония с концентрацией 0,5 М (а) и с концентрацией 2,0 М (б, в) при скорости нагрева $5^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ до 600°C (а, б) и выдержкой при конечной температуре в течение 3 часов, а также внесением в печь при температуре 600°C и выдержкой при этой температуре в течение 15 минут (в).



а)

б)

Рис. 2. Микрофотографии ПФК-керамики после обжига при 1100°C в течение 6 часов на основе порошков ПФК, полученных из водных растворов нитрата кальция и гидрофосфата аммония (СРР1) с концентрацией 0,5 М после термообработки при скорости нагрева $5^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ выдержке 3 часа при температуре 600°C (а) и (СРР2) с концентрацией 2,0 М после термообработки внесением в печь при температуре 600°C на 15 мин (б)

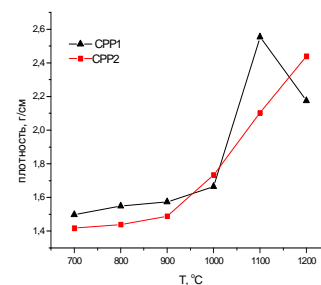
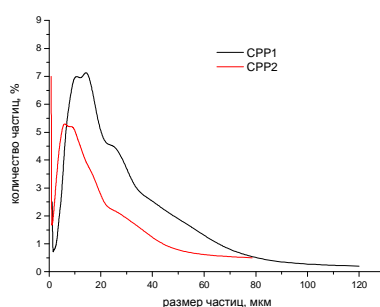
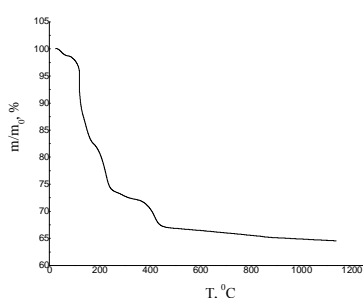


Рис.3. Зависимость массы от температуры для порошка брушита, содержащего нитрат аммония.

Рис 4. Распределение частиц по размерам, полученных различными методами

Рис. 5. Зависимость линейной усадки образцов от температуры. Выдержка при каждой температуре 6 часов.

Схема получения керамики

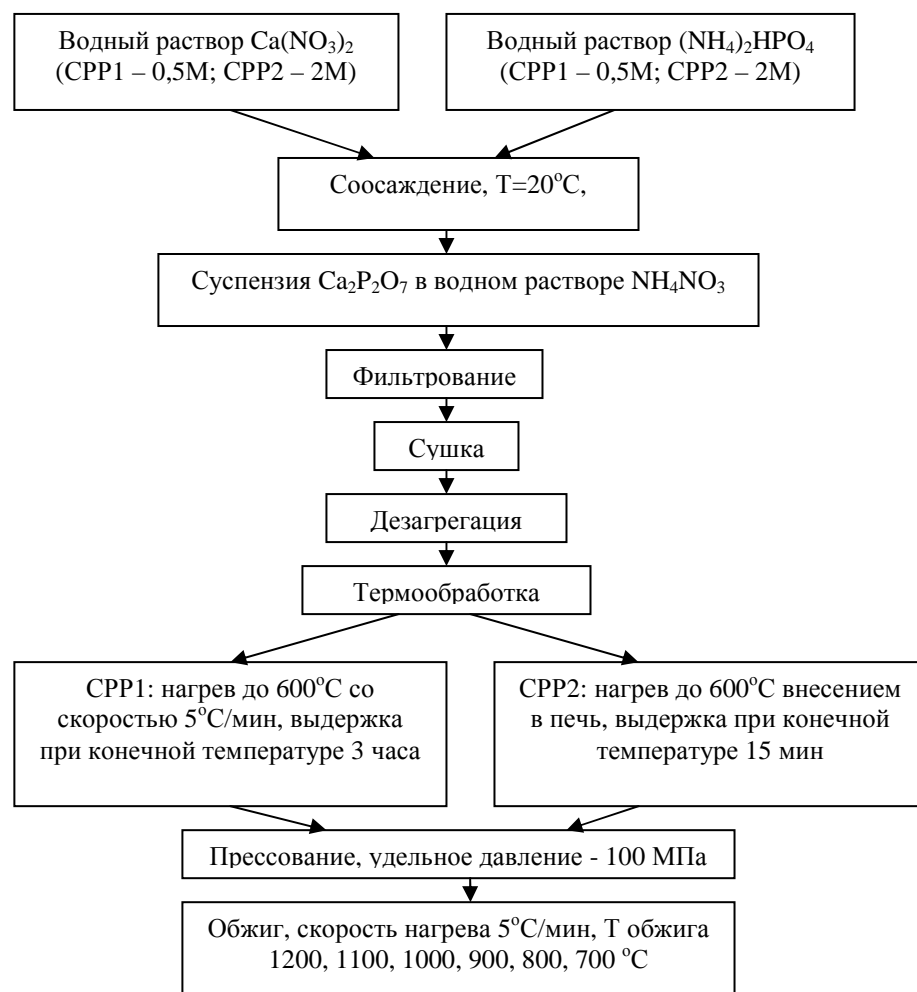


Рис. 6

Напишите уравнение реакции, протекающей при синтезе, и поясните, почему Вы выбрали именно этот вариант. (1 балл).

Какой объем газа, выделяется при нагревании из 10 г порошка брушита, синтезированного из 0,5 М и 2 М растворов, если в первом случае порошок содержит 8 масс % адсорбированного на поверхности частиц сопутствующего продукта реакции, а во втором – 35%? (2 балла).

Повлияли ли условия подготовки порошка (концентрации исходных растворов и режимы термообработки) на спекание порошковых заготовок, а также на микроструктуру керамики после обжига? (3 балла)