

Конструкционные материалы (студенты, аспиранты, молодые ученые).
Задача 12* «Керамические материалы с заданными свойствами» (химико-технологическая).

(суммарное решение – 15 баллов)

Керамические материалы (керамика) – особый класс неорганических материалов, получаемых спеканием порошков оксидов, карбидов, нитридов. Применение керамических материалов разнообразно и определяется их свойствами, которые зависят от структуры, вернее от микроструктуры данных материалов. Микроструктура – совокупность элементов структуры, а именно зерен (кристаллических фаз), пор (газовой фазы), аморфной фазы. При описании микроструктуры необходимо указывать размер и взаимное расположение элементов структуры. Микроструктура определяет функциональные свойства керамического материала.

Вопрос о разработке нового керамического материала возникает при необходимости создания материала с новыми функциональными свойствами или при необходимости изменения уровня известного свойства данного керамического материала. Если материал будет создан, то тогда о нем говорят, как о материале с «заранее заданными свойствами».

Микроструктура керамики – результат последовательности операций (технологических стадий). Основными стадиями получения керамического материала являются: подготовка¹ порошкового материала², формование³ изделия или образца заданной формы из подготовленного порошкового материала и отжиг (высокотемпературная обработка). Если требуется создать новый материал с заранее заданными свойствами, то тогда первой стадией будет анализ научной и патентной литературы, позволяющий выяснить насколько далеко другие исследовательские группы продвинулись в решении задачи создания такого материала.

На стадии обжига в порошковом материале могут протекать различные физико-химические процессы: термическое разложение компонентов порошкового материала, плавление, перегруппировка частиц, уплотнение, спекание вследствие диффузионных процессов (твердофазное спекание) или вследствие взаимодействия расплава и не расплавившихся частиц (жидкофазное спекание), гетерогенное взаимодействие (химическая реакция) с образованием новых фаз (кристаллических, аморфных, газовых). Именно на стадии обжига формируется микроструктура керамического материала.

Одним из интенсивно разрабатываемых направлений современного материаловедения является медицинское материаловедение. Керамические материалы на основе нанокристаллических (ультрамелкозернистых) фосфатов кальция – основа создания костных имплантатов для лечения непротяженных костных дефектов. Регенеративный подход лечения костных дефектов предполагает использование таких керамических материалов, которые, растворяясь при имплантировании «в физиологической среде» организма, поставляют в зону формирования новой костной ткани необходимые для ее строительства ионы Ca^{2+} и фосфат- или пирофосфат-ионы.

В настоящей задаче требуется предложить схему получения керамического материала с заданным свойством – способностью резорбироваться с заметной или повышенной скоростью резорбции при имплантировании, а именно - керамики на основе

1 «Подготовка порошкового материала» включает синтез, введение добавок различного назначения (если это необходимо, в том числе временного технологического связующего), смешивание, дезагрегацию, в ряде случаев сушку, иногда гранулирование. Последовательность применения операций может не совпадать с последовательностью при перечислении в предыдущем предложении.

2 «Порошковый материал» - это порошок; паста, обладающая пластичностью, или суспензия.

3 «Формование» - это или прессование, или пластическое формование или литье из суспензии (шликера).

трикальциевого фосфата (ТКФ) и керамики на основе пирофосфата кальция (ПФК) или же композита, содержащего обе эти фазы.

Скорость резорбции определяется фазовым составом (см. таблицу 1).

Просьба учесть, что Ваши предложения по фазовому составу материала – это только первый этап на пути создания керамического материала, поскольку необходимо также получать микроструктуру с определенным размером элементов структуры и совершенно конкретным их распределением. Решение фазового состава может быть предложено на основе анализа свойств исходных порошков и анализа фазовых диаграмм.

Повлиять на фазовый состав легче всего на стадии подготовки порошкового материала. Данные об известных в настоящее время фосфатах кальция и некоторые их свойства (таблица 2) помогут выбрать (задать) фазовый состав исходного порошка и керамического материала, обладающего способностью резорбироваться.

Для получения керамики используют активные к спеканию порошки. Активность порошков к спеканию (и не только к спеканию) тем выше, чем меньше размер частиц, выше удельная площадь поверхности и дефектность отдельного кристаллита. Активные к спеканию порошки обычно получают одним из химических методов, наиболее доступным из которых является метод соосаждения из водных растворов.

Наверное, это будет подсказкой, но такие фазы как ТКФ⁴, ПФК³ и а также фазы двойных фосфатов кальция и щелочных металлов не могут быть получены простым спеканием порошков, синтезированных осаждением из растворов, так как при соосаждении из водных растворов такие порошки не могут быть получены (таблица 2). Тем не менее, по условию настоящей задачи керамику предстоит изготовить из неорганического порошка, полученного соосаждением.

Приступая к решению настоящей задачи, считайте, что вы располагаете белым халатом, тягой, водоструйным или иным насосом, воронкой Бюхнера, стеклянными стаканами различного объема, мерными колбами, бумажными фильтрами, дистиллированной водой (неограниченное количество); растворимыми солями кальция, растворимыми гидроортофосфатами натрия, калия, аммония, растворимыми пирофосфатами натрия, калия, аммония; водным раствором аммиака, гидроксидами кальция, натрия и калия; плиткой с магнитной мешалкой, рН-метром (или набором индикаторной бумаги), печью с максимальной рабочей температурой 1400°C, сушильным шкафом, различными справочниками, базами данных и энтузиазмом.

Решение данной задачи многовариантно. Любая обоснованная схема получения керамического материала на основе β -ТКФ, β -ПФК, NaCaPO_4 , KCaPO_4 или керамического композита, содержащего данные фазы, предложенная в качестве решения будет оценена максимальным количеством баллов, установленным за решение данной задачи.

Примечание: ниже представлены некоторые фазовые диаграммы, которые могут быть полезны для решения данной задачи. Не запрещается также использовать фазовые диаграммы из других источников.

Стандартное решение должно содержать обоснованное рассуждение о путях достижения фазового состава, включать химические реакции при высоких температурах, если они будут иметь место. Кроме того, должны быть предложены химические реакции, которые будут использованы для синтеза фосфатов кальция как порошковых компонентов исходных смесей для получения однофазной или многофазной керамики. Количество порошковых компонентов также должно быть обосновано.

4 Расшифровка сокращений приведена в таблице 2.

Методические замечания:

1. Задача решается в рамках базовых знаний и здравого смысла
2. Вопросы можно задать в специальном разделе форума <http://www.nanometer.ru/forum/viewforum.php?f=19> или найти ответ самостоятельно (в том числе изучив доступные Вам Лекции на сайте Олимпиады <http://www.nanometer.ru/lectures.html?UP=156195>)
3. Решение оформляется и отсылается только в электронном виде, как описано в инструкциях к работе с задачами и решениями заочного теоретического тура, приведенных в разделе «Олимпиада» http://www.nanometer.ru/olymp2_o4.html
4. Подписывать решения не надо, Ваша фамилия, имя и отчество будут зашифрованы при проверке, идентификация для системы проверки производится по логину и паролю, который Вы вводите при входе на сайт Олимпиады www.nanometer.ru в качестве участника (этот пароль Вы задавали при регистрации и заполнении анкеты участника).

Таблица 2.
Некоторые свойства фосфатов кальция

Ca/P	Название	Сокращение русск.	Сокращение англ.	Формула	Растворимость 1gPP, 25°C	Интервал стабильности в растворах при 25°C	Примечания
0,5	Монокальциевый фосфат моногидрат	МКФМ	MCPM	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	1,14	0.0–2.0	
0,5	Монокальциевый фосфат ангидрид	МКФА	MCRA	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$	1,14		
1	Дикальциевый фосфат дигидрат (брушит)	ДКФД	DCPD	$\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	6,59	2.0–6.0	
1	Дикальциевый фосфат ангидрид (монетит)	ДКФА	DCRA	CaHPO_4	6,90		
1	Пирофосфат кальция	ПФК	PCP	$\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$	18,35		Не может быть получен осаждением из растворов
0,8-1,2	Аморфный фосфат кальция	АФК1	ACP1	$\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot x\text{H}_2\text{O}$			
1,2-2,2		АФК1,5	ACP1,5	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	25,7-32,7	~5–12	
1.5	α -Трикальциевый фосфат	α -ТКФ	α -ТСП	$\alpha\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	25,5		Не могут быть получены осаждением из растворов
1.5	β -Трикальциевый фосфат	β -ТКФ	β -ТСП	$\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	28,9		
2.0	Тетракальциевый фосфат	ТетКФ	TTCP	$\text{Ca}_4\text{P}_2\text{O}_9$	38-44		
1,5-1,67	Кальций - дефицитный гидроксипатит	СаДГАП	CaDHAP	$\text{Ca}_{10-x}(\text{HPO}_4)_x(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{OH})_{2-x}$, где $(0 < x < 1)$; При $x=1$ $\text{Ca}_9(\text{HPO}_4)(\text{PO}_4)_5(\text{OH})$	~85,1	6.5–9.5	
1.33	Октакальциевый фосфат	ОКФ	ОСР	$\text{Ca}_8(\text{H}_2\text{PO}_4)_2(\text{PO}_4)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	96,6	5.5–7.0	
1.67	Гидроксипатит	ГАП	HAP	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	117	9.5–12	

Приложения:

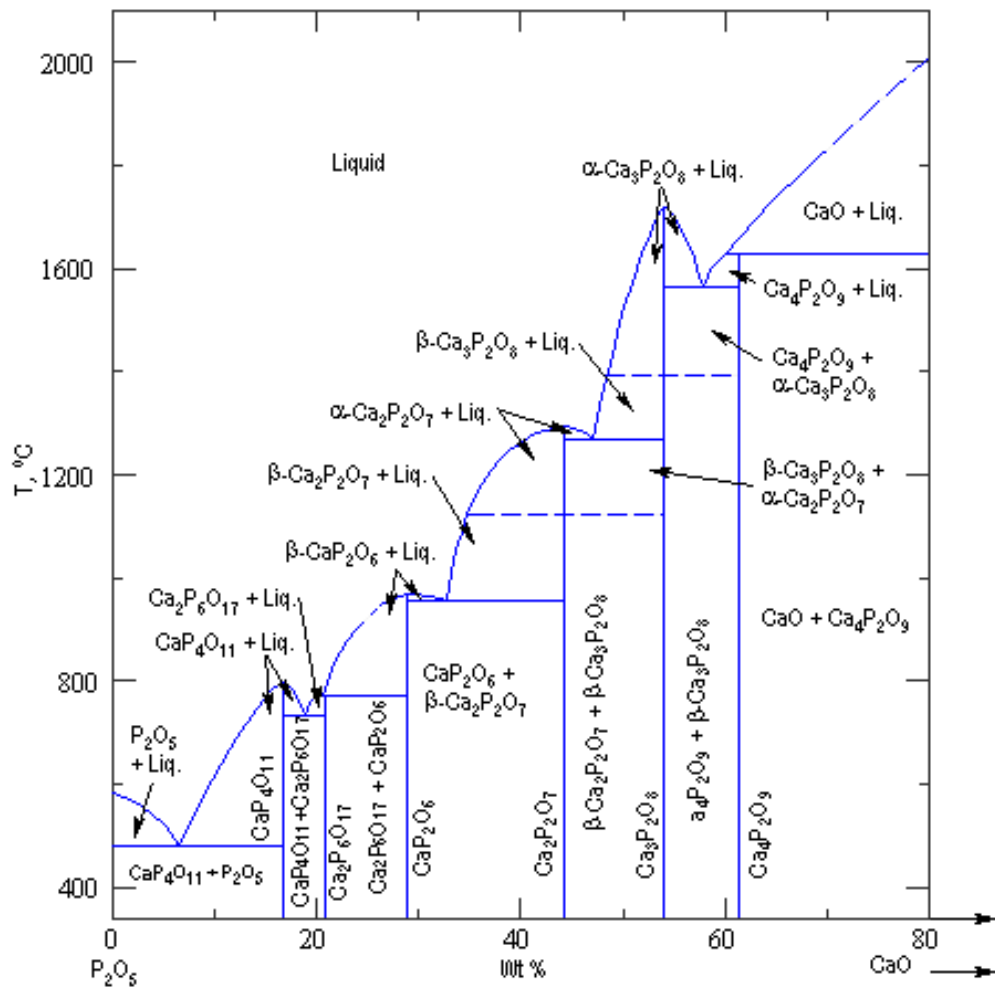


Рис. 1. Система CaO-P₂O₅. Часть системы от 23 до 100% взята из работы Тромеля, а часть системы от 0.0 до 23% CaO из работ Хилла и сотрудников [1, 2].

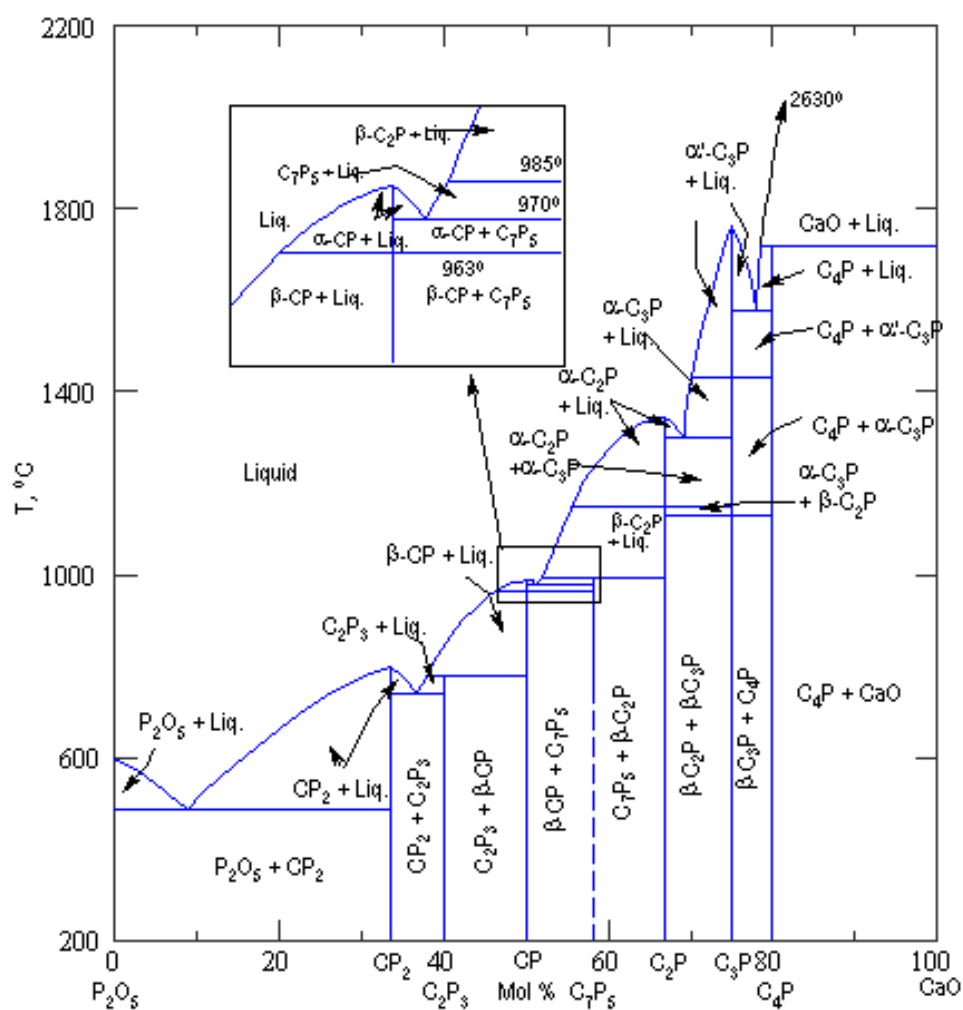


Рис. 2. Система CaO-P₂O₅, где C = CaO; P = P₂O₅. [3]

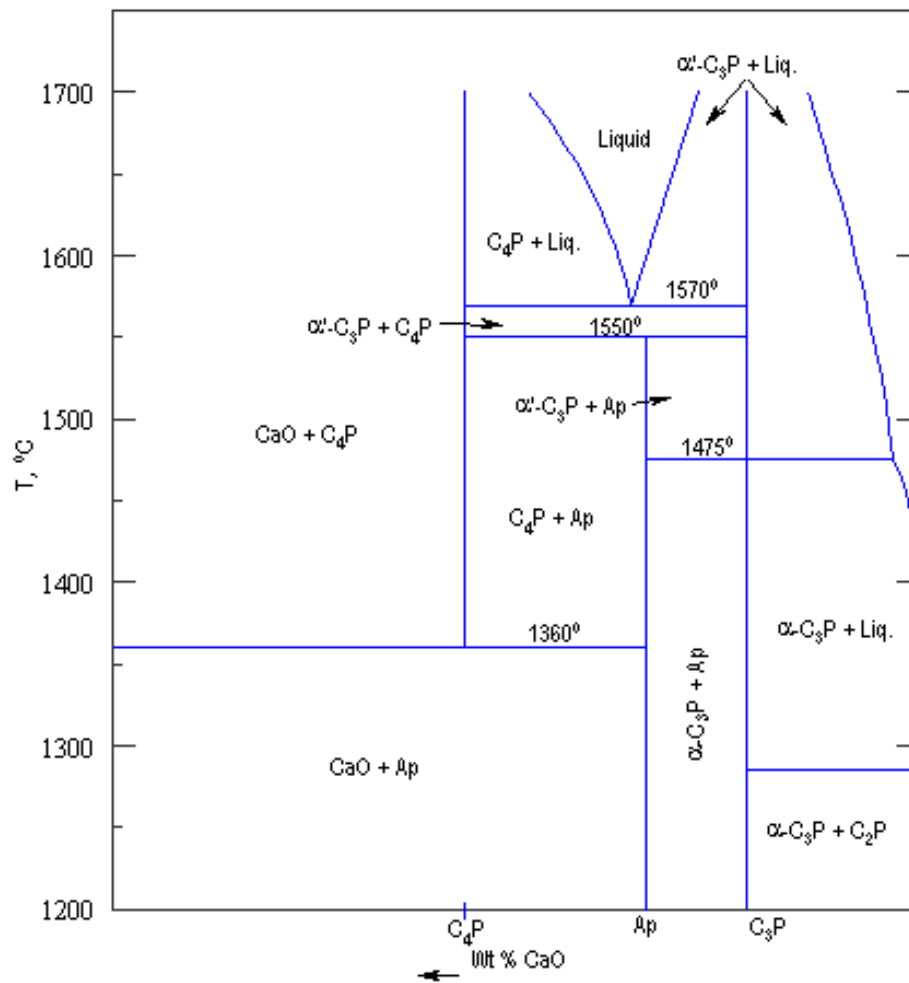


Рис. 3. Вариант системы CaO-P₂O₅-H₂O. Система CaO-P₂O₅ в присутствии паров воды P_H₂O = 500 mm . Ap = Ca₁₀(PO₄)₆(OH)_{2-2x}O_x□_x, C = CaO, P = P₂O₅. [4].

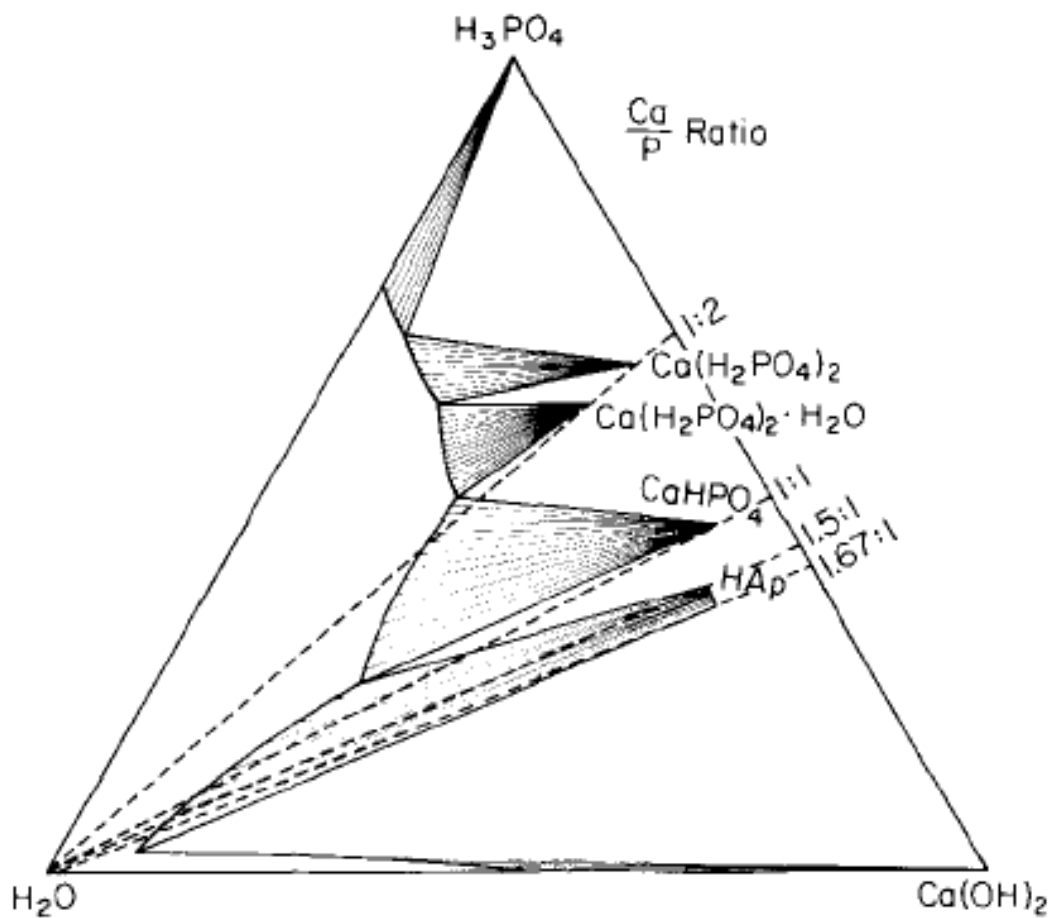


Рис.4. Диаграмма CaO-H₃PO₄-H₂O при 25°C [5,6]

1 G. Troemel, *Stahl Eisen*, **63** [2] 21-30 (1943).

2 W. L. Hill, G. T. Faust, and D. S. Reynolds, *Am. J. Sci.*, **242** [9] 457-477 (1944).

3 E. R. Kreidler and F. A. Hummel, *Inorg. Chem.*, **6** [5] 884-891 (1967).

4 P. V. Riboud, *Ann. Chim. (Paris)*, **8** [6] 381-390 (1973)

5 Paul Wencil Brown «Phase Relationships in the Ternary System CaO-P₂O₅-H₂O at 25°C» // *J. Am. Cer. Soc.*, **75** [1] (1992)

6 Roger I. Martin and Paul W. Brown «Phase Equilibria Among Acid Calcium Phosphates» // *J. Am. Cer. Soc.*, **80** [5] (1997)