

УДК 549.07/753.1:53.091

Роль состава исходных соединений в процессе механохимического синтеза цирконийзамещенного апатита

М. В. ЧАЙКИНА¹, Н. В. БУЛИНА¹, И. Ю. ПРОСАНОВ¹, А. В. ИЩЕНКО², С. Г. СТОЛЯРОВА³¹Институт химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения РАН, ул. Кутателадзе, 18, Новосибирск 630128 (Россия)

E-mail: chaikinam@solid.nsc.ru

²Институт катализа им. Г. К. Борескова Сибирского отделения РАН, проспект Академика Лаврентьева, 5, Новосибирск 630090 (Россия)³Новосибирский национальный исследовательский государственный университет, ул. Пирогова, 2, Новосибирск 630090 (Россия)

Аннотация

Исследована возможность получения цирконийзамещенного апатита методом механохимического синтеза. Установлено, что для данного синтеза в качестве источника циркония можно использовать оксид или гидроксид циркония. Предпочтительно использовать гидроксид циркония, так как в процессе механохимического синтеза основная часть оксида остается в исходном состоянии. В случае гидроксида образуется промежуточная фаза двойного оксида, способствующая дальнейшему синтезу.

Ключевые слова: механохимический синтез, цирконийзамещенный апатит

ВВЕДЕНИЕ

Структура апатита (брутто-формула $Me_{10}(RO_4)_6X_2$) обладает уникальными свойствами, которые допускают широкий спектр замещений и обеспечивают разнообразные области его практического использования. Известны три ряда изоморфных разновидностей апатита: фторапатит $Ca_{10}(PO_4)_6F_2$, гидроксипатит $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ и хлорапатит $Ca_{10}(PO_4)_6Cl_2$ [1]. Фторапатит, слагающий фосфатные руды, – практически единственный источник получения фосфора и его соединений. В зависимости от состава апатиты применяются в качестве катализаторов, ионообменников, поглотителей радиационных отходов и люминофоров [2–4]. Гидроксипатит (ГАП), состав которого близок к минеральной части костей и зубов человека, особенно востребован в качестве материала для покрытия медицинских имплантатов, изготовления биосовместимой керамики и цемента, используемых в травматологии, ортопедии, денталь-

ной имплантологии и челюстно-лицевой хирургии. Он также широко используется для заполнения дефекта костей, в качестве терапевтических, косметических средств и компонента лечебных зубных паст [5].

Если ранее в травматологии и ортопедии в качестве материала для покрытия имплантатов и биосовместимой керамики использовали стехиометрический ГАП или его смесь с β -трикальцийфосфатом, то в последние годы исследуются различные замещения в структуре ГАП. Так, с целью увеличения биологической эффективности при вживлении имплантатов в структуру ГАП вводят ионы силиката, частично замещающие фосфат [6], либо бактерицидные компоненты – ионы серебра, меди, цинка и другие ионы с целью предотвращения воспалительных процессов после оперативного вмешательства [7–9].

Наряду с металлическими имплантатами в настоящее время расширяется использование корундовой и циркониевой керамики для изготовления отдельных деталей имплантатов

или полностью керамических изделий, используемых в травматологии и ортопедии. В связи с этим необходим поиск новых составов материалов для покрытия керамических имплантатов и биорезорбируемой керамики. Один из возможных заместителей фосфата в структуре ГАП – цирконат. В литературе пока нет данных о замещении фосфата в структуре ГАП на ион цирконата (ZrO_4^{4-}). Имеются работы по синтезу композитов из ГАП и оксида циркония, допированного иттрием, в виде механической смеси и последующего ее отжига [10]. В результате получены композиты из смеси этих компонентов с примесью образовавшихся при отжиге цирконата кальция и β -трикальцийфосфата [11]. Также исследованы бактерицидные свойства циркония на стафилококковых культурах [12], однако данные по биосовместимости и влиянию ионов циркония на здоровые клетки не найдены. В этой связи актуально исследовать не только возможность такого замещения, но получить материал, перспективный в качестве покрытия имплантатов из циркониевой керамики либо прекурсора фосфатно-циркониевой керамики.

Цель данной работы – изучение возможности замещения части фосфата в структуре ГАП на цирконат при механохимическом синтезе с использованием в качестве исходных компонентов различных соединений циркония.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходных реагентов для синтеза цирконийзамещенного ГАП (далее – Zr-ГАП) использованы $CaHPO_4$ квалификации “ч. д. а.”, прокаленный при $900\text{ }^\circ\text{C}$ CaO (“ч. д. а.”) и три различных соединения циркония: оксихлорид $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ (“ч. д. а.”), оксид ZrO_2 (“ч. д. а.”) и гидроксид $Zr(OH)_4$ (97 % H_4ZrO_4) фирмы Aldrich (США).

Выбор ряда исходных соединений циркония для синтеза сделан с целью установить их влияние на возможность замещения фосфата цирконатом и на состав конечного продукта. Механическая активация реакционных смесей проводилась в планетарной мельнице АГО-2 в охлаждаемых водой стальных барабанах с частотой вращения 1200 мин^{-1} , вместимостью 150 мл, со стальными шарами мас-

сой 200 г в течение 20 мин. Соотношение навески реакционной смеси и массы шаров составляло 1 : 20. Во избежание загрязнения продукта перед синтезом проводили предварительную футеровку рабочей зоны мельницы реакционной смесью компонентов того же состава, что и синтезируемый образец. В результате “футеровки” поверхность шаров и стенок барабана покрывалась этой смесью, остаток ее через 1 мин активации выбрасывался, далее проводился синтез образцов. По данным анализа методом атомной абсорбции, содержание железа в механохимически синтезированных в течение 30 мин образцах ГАП не превышало 0.05 мас. %. Все синтезированные образцы отжигались в высокотемпературной камерной электропечи марки ПВК-1.4-8 (Россия) при $1000\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 5 ч.

Продукты механохимического синтеза до и после отжига исследовали следующими методами:

1) инфракрасной спектроскопии (ИКС) на спектрометре “Инфралюм-801” (образцы анализировались в виде таблеток, полученных по стандартной методике прессованием с KBr);

2) рентгеновской дифракции на порошковом дифрактометре D8 Advance, запись рентгенограмм проводили в геометрии Брэгга – Брентано (CuK_α -излучение, никелевый K_β -фильтр и сверхбыстрый позиционно-чувствительный одномерный детектор Lynx-Eye с углом захвата 3°);

3) высокоразрешающей просвечивающей электронной микроскопии (ВРЭМ) и энергодисперсионного рентгеновского микроанализа (ЭРМ) на просвечивающем электронном микроскопе JEOL JEM 2010.

Рентгенофазовый анализ синтезированных соединений проводился с использованием программы EVA [13] с привлечением базы данных порошковых рентгенограмм ICDD [14]. Уточнение параметров элементарной ячейки замещенных ГАП и количественный анализ методом Ритвельда проводили с помощью программы Topas [15].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Синтез Zr-ГАП с использованием $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ в качестве исходного компонента

Механохимический синтез ГАП с заданным составом частичного замещения фосфата на

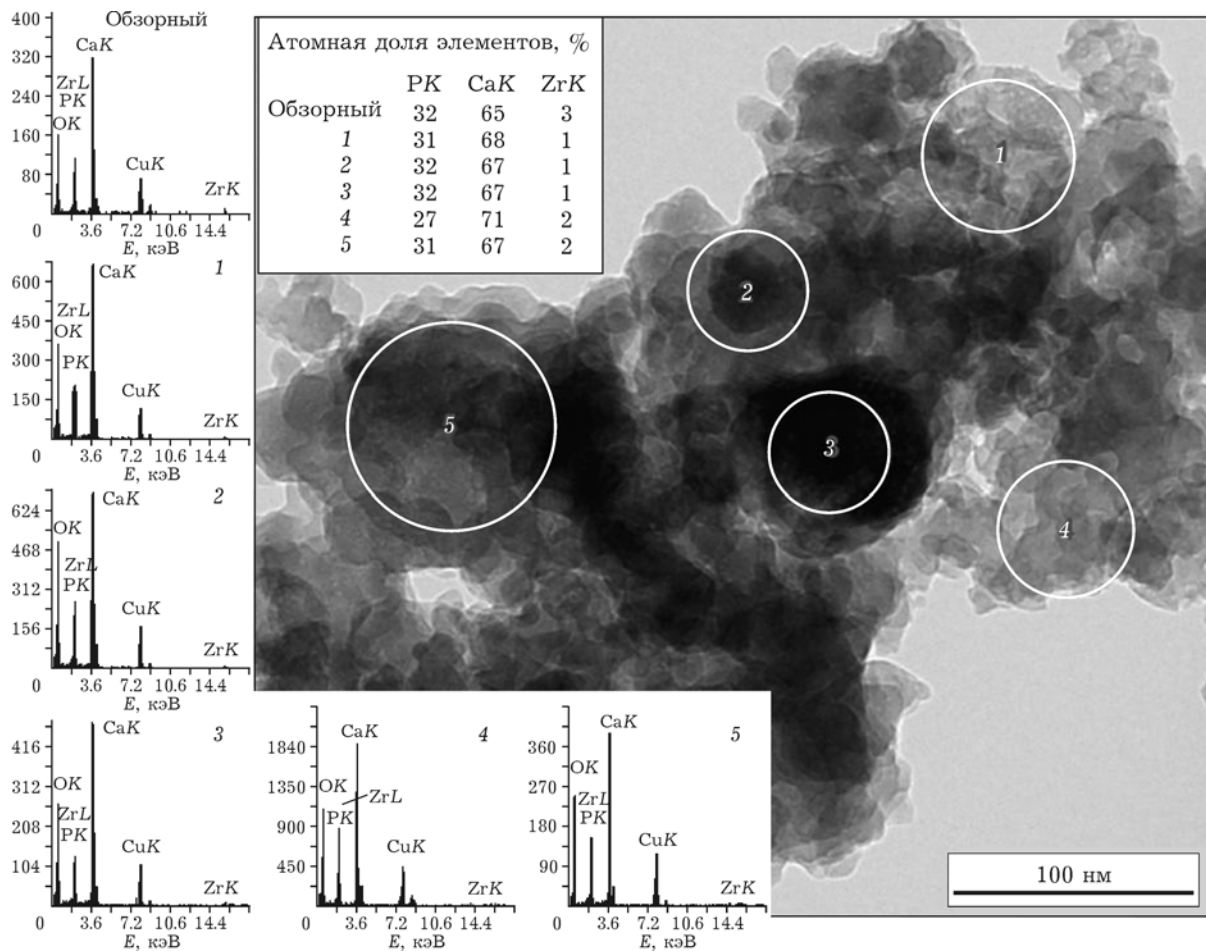


Рис. 1. Электронно-микроскопическое изображение и данные ЭРМ образца 3А (см. табл. 1).

цирконат с использованием оксихлорида циркония проводили по реакции

$$(6 - x)\text{CaHPO}_4 + [10 - (6 - x)]\text{CaO} + x\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{ZrO}_4)_x(\text{OH})_{2-x} + 2x\text{HCl} + n\text{H}_2\text{O} \quad (1)$$

где $x = 0.1, 0.25, 0.5$ моль.

ТАБЛИЦА 1

Фазовый состав образцов до отжига, синтезированных с введением оксихлорида циркония

Образцы	Zr, моль	Содержание, мас. %	
		ГАП	ZrO ₂ -о*
1А	0	100	—
2А	0.1	100	—
3А	0.25	98	2
4А	0.5	96	4

Примечание. Здесь и в табл. 2–6 указано количество циркония, вводимого при синтезе.

* Орторомбическая модификация.

Механохимически синтезированные продукты представляли собой нанокристаллический порошок с агрегатами размером 50–100 нм (рис. 1). По данным РФА (табл. 1), синтезированные продукты представляют собой ГАП с небольшой примесью оксида циркония, который, по-видимому, образовался в результате разложения исходного оксихлорида циркония при механической активации. Определение элементного состава продукта механохимического синтеза методом EDX показало, что он неоднороден. Так, на обзорном ПЭМ снимке (см. рис. 1) с введением циркония из расчета 0.25 моль на элементарную ячейку заданный состав продукта должен соответствовать элементарному соотношению компонентов, %: Ca 62.5, P 36.875, Zr 1.5. Видно (см. рис. 1, вставка), что состав частиц образца отличается повышенным содержанием кальция по сравнению с заданным составом.

ТАБЛИЦА 2

Фазовый состав образцов после отжига, синтезированных с введением оксихлорида циркония

Образцы	Zr, моль	Содержание, мас. %		
		Хл-ГАП*	CaO	CaZrO ₃
1А-Т	0.0	99	1	–
2А-Т	0.10	95	3	2
3А-Т	0.25	90	4	6
4А-Т	0.50	86	4	10

*Хл-ГАП – хлоргидроксиапатит.

На рис. 1 (фрагмент 4) отмечается выделение оксида кальция в виде нанокристаллических частиц, что можно объяснить частичным испарением фосфора под воздействием электронного пучка прибора при разложении синтезированного апатита, которое сопровождается повышенным содержанием кальция в продукте и фиксируется данными ЭРМ.

Механохимически синтезированные образцы с разным количеством добавленного оксихлорида циркония имеют характерные для апатита рентгенограммы с рефлексами, соответствующими ГАП, и содержат незначительное количество новых фаз.

После отжига этих образцов их фазовый состав изменился (табл. 2). В образцах обнаружен цирконат кальция, содержание которого возрастает до 10 % с увеличением количества введенного циркония. Сравнение параметров элементарной ячейки образцов Zr-ГАП и ГАП стехиометрического состава сви-

детельствует о сильном их различии (рис. 2). В качестве исходного компонента реакционной смеси использован реагент, содержащий хлор. В связи с этим в процессе механохимического синтеза, по-видимому, образовался хлорапатит Ca₁₀(PO₄)₆(Cl)₂ или хлоргидроксиапатит с частичным замещением на ион хлора группы OH⁻, которая локализуется в структуре ГАП вдоль оси b₃. Параметры элементарных ячеек двух изоморфных разновидностей апатита существенно различаются: для ГАП $a = b = 9.422 \text{ \AA}$, $c = 6.881 \text{ \AA}$, а для хлорапатита $a = b = 9.598 \text{ \AA}$, $c = 6.776 \text{ \AA}$ [1]. Значение параметров элементарной ячейки образца с введением 0.5 моль оксихлорида циркония составило: $a = b = 9.518 \text{ \AA}$, $c = 6.842 \text{ \AA}$, что свидетельствует о вероятном вхождении хлора в структуру апатита.

Состав образцов после отжига исследовали также методами ПЭМ, ВРЭМ и ЭРМ. Из данных рис. 3 следует, что образцы по составу неоднородные: присутствуют кристаллические частицы ГАП без замещения (см. рис. 3, частица 3) с элементарным составом компонентов, близким к теоретическому атомному составу апатита (31.7 % P, 68.3 % Ca, см. рис. 3, частица 3). На снимке также видны частицы, вероятно, с частичным замещением фосфата на цирконат, однако состав их отличается от заданного. Так, образец при заданном замещении 0.1 моль фосфата на ион цирконата должен иметь элементный состав, ат. %: Ca 62.5, P 36.9, Zr 0.6.

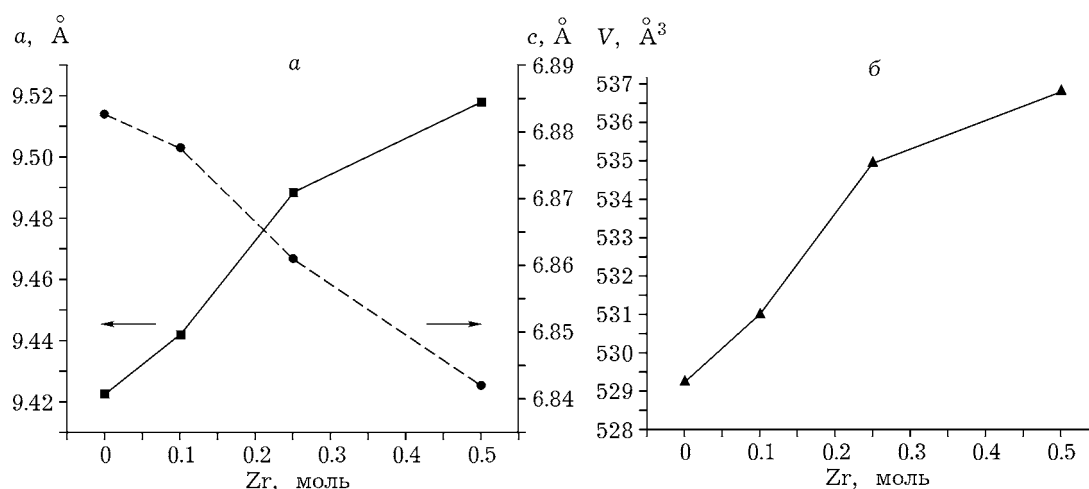


Рис. 2. Изменение параметров a и c (а) и объема V элементарной ячейки фазы апатита (б) после отжига образцов, синтезированных с введением оксихлорида циркония.

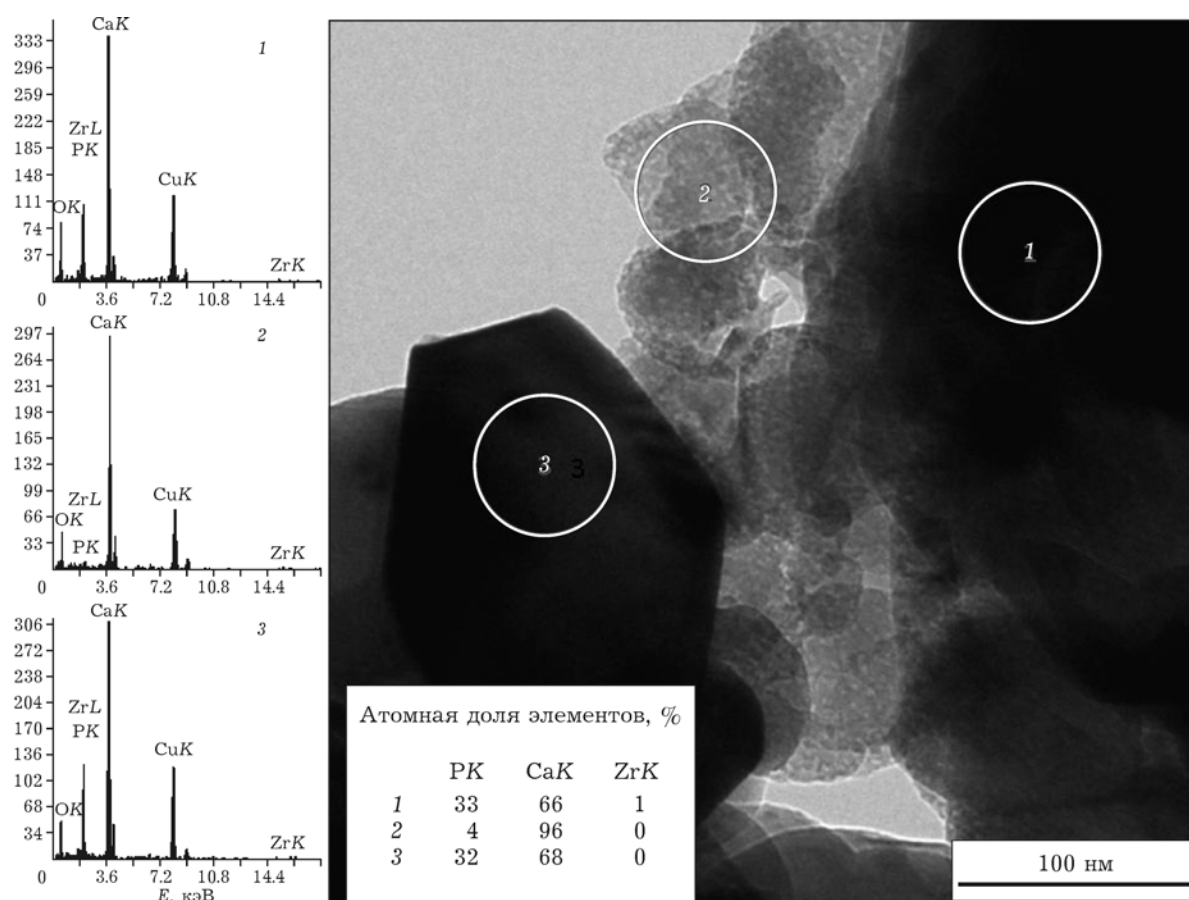


Рис. 3. Электронно-микроскопическое изображение и данные ЭРМ образца 2А-Т.

В некоторых образцах после отжига обнаружен оксид кальция в виде наночастиц (например, см. рис. 3, область 2), который, по-видимому, образовался при разложении апатита под влиянием электронного пучка микроскопа.

Согласно данным по синтезу Zr-ГАП с использованием оксихлорида циркония, продукт синтеза представляет собой не ГАП, а хлорапатит. Поэтому для синтеза цирконий-замещенного ГАП необходимы другие исходные цирконийсодержащие реагенты.

Синтез Zr-ГАП с использованием ZrO_2 в качестве исходного компонента

С целью исключить образование хлорапатита проведен синтез с использованием ZrO_2 в качестве исходного компонента в количестве от 0.2 до 2.0 моль циркония (табл. 3). Реакция синтеза соответствует формуле

$$(6-x)CaHPO_4 + [10 - (6-x)]CaO + xZrO_2 \rightarrow Ca_{10}(PO_4)_{6-x}(ZrO_4)_x(OH)_{2-x} + nH_2O \quad (2)$$

где $x = 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0, 1.2, 1.6, 2.0$ моль.

На рентгенограммах образцов Zr-ГАП, механохимически синтезированных при введении оксида циркония, помимо рефлексов апатита появляются рефлексы исходного непрореагировавшего оксида циркония. Его содержание в образце, полученном при введении 2 моль циркония, превышает 20 % (см. табл. 3). Можно предположить, что оксид циркония не вступил в реакцию с остальными компонентами реакционной смеси. Однако при сравнительном анализе параметров элементарной ячейки синтезированных образцов обнаружено, что с увеличением концентрации вводимого циркония снижается параметр a и несколько увеличивается параметр c . Возможно, карбонатный ион входит в структуру ГАП (что типично при синтезе в воздушной среде) с образованием карбонатапатита, у которого параметр a значительно ниже по сравнению с гидроксипатитом. Но на ИК-спектрах этих образцов фиксируются лишь

ТАБЛИЦА 3

Фазовый состав образцов до отжига, синтезированных с введением оксида циркония

Образцы	Zr, моль	Содержание, мас. %				
		ГАП	CaO	ZrO ₂ - <i>m</i> *	ZrO ₂ - <i>t</i> **	Ca(OH) ₂
1Б	0.2	95	–	4	1	–
2Б	0.4	93	–	6	1	–
3Б	0.6	90	–	8	2	–
4Б	0.8	86	–	12	2	–
5Б	1.0	83	–	14	3	–
6Б	1.2	78	1	17	4	–
7Б	1.6	74	2	20	2	2
8Б	2.0	67	4	23	3	3

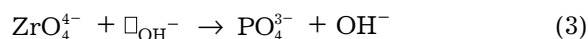
* Моноклинная модификация.

** Тетрагональная модификация.

слабые полосы поглощения колебания связей С–О карбонатного иона в структуре апатита, количество которого не могло так существенно повлиять на параметры решетки [16]. По-видимому, незначительное количество иона цирконата может входить в структуру ГАП в процессе механохимического синтеза при использовании оксида циркония в качестве компонента реакционной смеси.

После отжига образцов параметр *a* элементарной ячейки увеличивается (рис. 4), что можно объяснить вхождением иона цирконата в структуру ГАП из-за его большего по сравнению с фосфатом ионного радиуса. В пользу частичного замещения фосфата цирконатом свидетельствуют и данные ИК-

спектроскопии (рис. 5). При гетерогенном замещении фосфата на цирконат компенсация заряда может происходить за счет образования вакансий в позициях ОН-групп структуры ГАП по схеме



На ИК-спектрах (см. рис. 5) наблюдается снижение интенсивности полос поглощения деформационных колебаний связей О–Н в структуре ГАП (630–635 см⁻¹) и их валентных колебаний (3570–3575 см⁻¹) с увеличением количества вводимого циркония. По-видимому, это связано с образованием вакансий в положении ОН-групп при компенсации заряда гетерогенного замещения фосфата цирконатом.

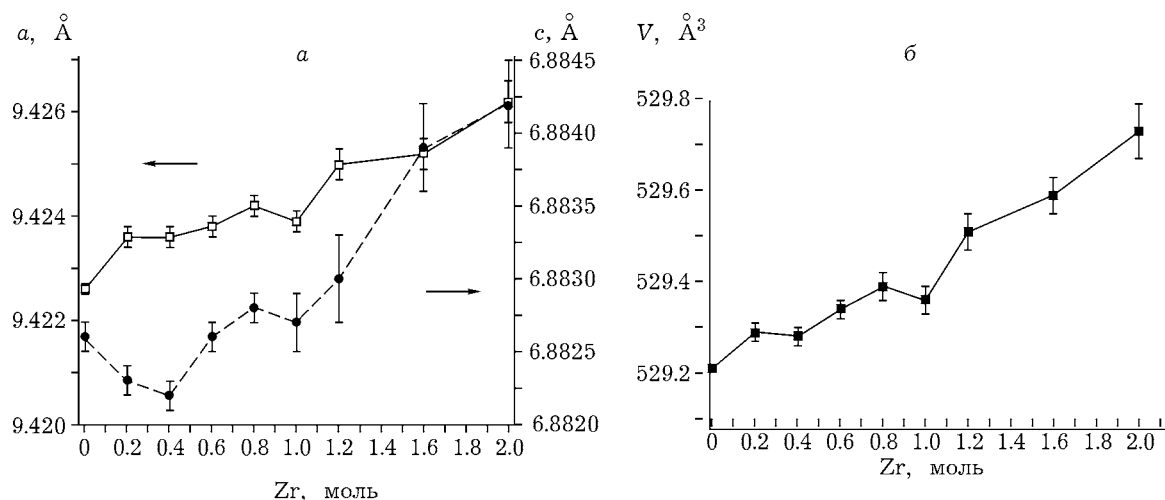


Рис. 4. Изменение параметров *a* и *c* (а) и объема *V* элементарной ячейки фазы апатита (б) после отжига образцов, синтезированных с введением оксида циркония.

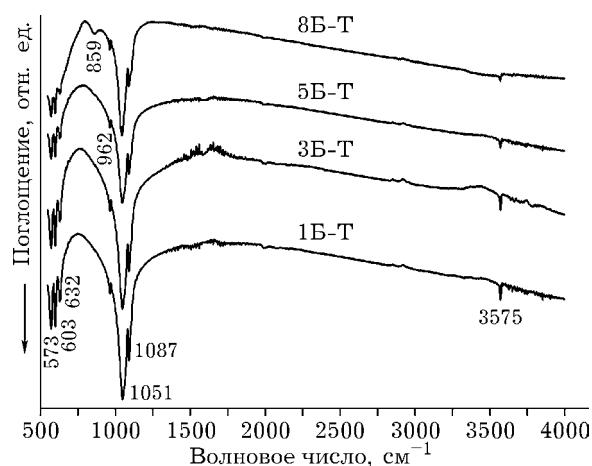


Рис. 5. ИК-спектры образцов после отжига, синтезированных с введением оксида циркония.

Состав полученного Zr-ГАП можно описать формулой $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{ZrO}_4)_x(\text{OH})_{2-x}$, где $x = 0.2-2.0$ моль. Однако из данных о фазовом составе образцов после отжига следует, что наряду с замещенным ГАП в процессе отжига образуется цирконат кальция CaZrO_3 , количество которого с увеличением концентрации вводимого оксида циркония возрастает до 32 мас. % (табл. 4). Вследствие этого заданное количество вводимого цирконата не может входить в структуру ГАП. Важно отметить, что параметры элементарной ячейки a и c изменяются неравномерно с увеличением количества введенного циркония: параметр a возрастает, параметр c до концентрации 0.4 моль уменьшается, затем возрастает (см. рис. 4). Это можно объяснить разным характером деформаций, происходящих при за-

ТАБЛИЦА 4

Фазовый состав образцов после отжига, синтезированных с введением оксида циркония

Образцы	Zr, моль	Содержание, мас. %		
		ГАП	CaO	CaZrO ₃
1Б-Т	0.2	94	1	5
2Б-Т	0.4	92	1	7
3Б-Т	0.6	88	2	10
4Б-Т	0.8	84	3	13
5Б-Т	1.0	80	3	17
6Б-Т	1.2	76	4	20
7Б-Т	1.6	70	5	25
8Б-Т	2.0	62	6	32

мещении фосфата на цирконат в зависимости от концентрации исходного реагента ZrO_2 .

После отжига в образцах присутствует оксид кальция, который мог образоваться при разложении небольшого количества карбонатной группы, входящей в структуру апатита при синтезе (см. табл. 4).

Таким образом, показана возможность механохимического синтеза Zr-ГАП с частичным замещением фосфата на цирконат с использованием в качестве исходного компонента оксида циркония. В результате синтеза при введении малых концентраций оксида циркония (до 1 моль) образуется ГАП с частичным замещением фосфата на цирконат и сохраняется фаза исходного оксида циркония, не вступившая в реакцию. При больших концентрациях вводимого оксида циркония в образцах также присутствуют исходный CaO и $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (см. табл. 3). При отжиге образцов непрореагировавший оксид циркония взаимодействует с оксидом и гидроксидом кальция, образуя цирконат кальция (см. табл. 4).

Синтез Zr-ГАП с использованием $\text{Zr}(\text{OH})_4$ в качестве исходного компонента

Механохимический синтез Zr-ГАП с использованием гидроксида циркония в качестве исходного компонента проводился по реакции $(6-x)\text{CaHPO}_4 + [10 - (6-x)]\text{CaO} + x\text{Zr}(\text{OH})_4 \rightarrow \text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{ZrO}_4)_x(\text{OH})_{2-x} + n\text{H}_2\text{O}$ (4) где $x = 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0, 1.2, 1.6, 2.0$ моль.

Рентгенофазовый анализ механохимически синтезированных образцов показал, что на дифрактограммах наряду с рефлексами апатита появляется фаза $\text{Ca}_{1.5}\text{Zr}_{8.5}\text{O}_{18.5}$. Состав этой фазы соответствует двойному оксиду. Содержание двойного оксида возрастает с увеличением концентрации вводимого циркония и достигает 20 % в образце 8В (табл. 5). Основным продуктом синтеза – ГАП. Параметры решетки апатитовой фазы в образцах до отжига изменяются: с увеличением концентрации вводимого циркония снижается параметр a и увеличивается параметр c , при этом объем кристаллической решетки варьирует. Судя по изменению параметров элементарной ячейки механохимически синтезированных образцов ГАП с гидроксидом циркония в качестве компонента-заместителя, на стадии меха-

ТАБЛИЦА 5

Фазовый состав образцов до отжига, синтезированных с введением гидроксида циркония

Образцы	Zr, моль	Содержание, мас. %	
		ГАП	$\text{Ca}_{0.15}\text{Zr}_{0.85}\text{O}_{1.85}$
1В	0.2	88	2
2В	0.4	97	3
3В	0.6	96	4
4В	0.8	94	6
5В	1	91	9
6В	1.2	89	11
7В	1.6	85	15
8В	2	80	20

нической активации реакционной смеси фосфат, по-видимому, частично замещается на цирконат с образованием Zr-ГАП. Однако заданное количество циркония не может войти в структуру ГАП, так как часть заместителя образует двойной оксид $\text{Ca}_{1.5}\text{Zr}_{8.5}\text{O}_{18.5}$.

После отжига на рентгенограммах механохимически синтезированных образцов видны четкие рефлексы апатита. При этом фаза двойного оксида не обнаружена, но наблюдаются достаточно интенсивные рефлексы цирконата кальция. Фазовый состав образцов после отжига представлен в табл. 6. Видно, что помимо ГАП в образце в больших количествах содержится цирконат кальция и в незначительных – оксид кальция.

После отжига параметр элементарной ячейки a образца с концентрацией введенного цирконата 0.2 моль значительно превышает таковой для образца без замещения (рис. 6). При увеличении концентрации вводимого гидроксида циркония этот параметр постепенно растет, как и параметр c .

Изменение параметров элементарной ячейки фазы Zr-ГАП для образцов после отжига свидетельствует о замещении фосфата цирконатом. О том, что гетерогенное замещение происходит, скорее всего, по схеме (3), свидетельствуют данные ИК-спектроскопии: с увеличением концентрации заместителя на ИК-спектрах снижается интенсивность полос поглощения деформационных колебания связей групп O–H (630 см^{-1}) и их валентных колебаний (3570 см^{-1}), аналогично данным рис. 5.

Таким образом, использование гидроксида циркония в качестве исходного компонента реакционной смеси при механохимическом синтезе цирконийзамещенного ГАП позволяет получить готовый продукт с включением ионов циркония в его структуру. Исходя из динамики изменения параметров элементарной ячейки, в структуру ГАП в процессе механохимического синтеза входит не более 0.6–0.8 моль иона цирконата на элементарную ячейку.

Предположительно, образование побочного продукта, двойного оксида $\text{Ca}_{1.5}\text{Zr}_{8.5}\text{O}_{18.5}$, в процессе механической активации реакционной смеси обусловлено тем, что при механической

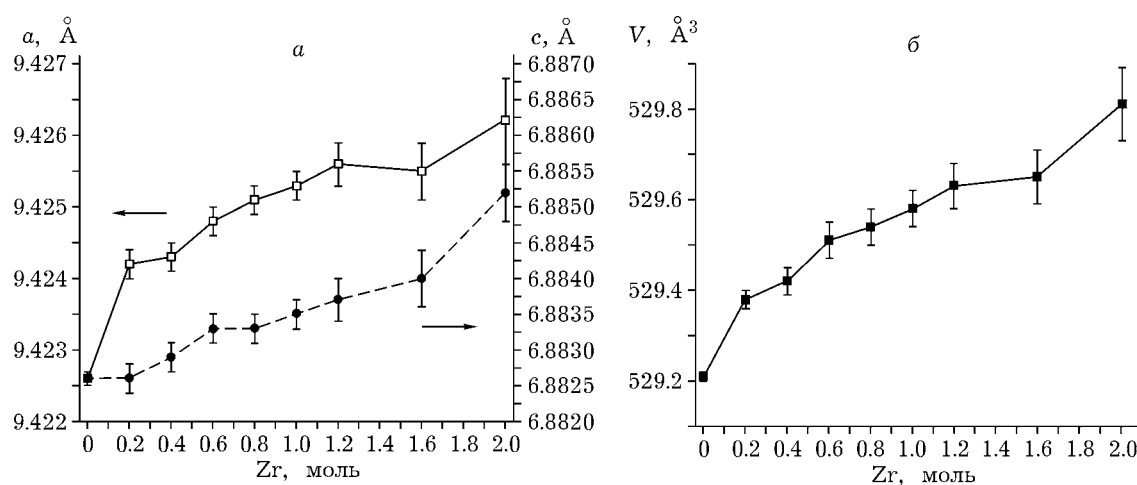


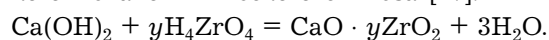
Рис. 6. Изменение параметров a и c (а) и объема V элементарной ячейки фазы апатита (б) после отжига образцов, синтезированных с введением гидроксида циркония.

ТАБЛИЦА 6

Фазовый состав образцов после отжига, синтезированных с введением гидроксида циркония

Образцы	Zr, моль	Содержание, мас. %		
		ГАП	CaO	CaZrO ₃
1В-Т	0.2	95	1	4
2В-Т	0.4	92	1	7
3В-Т	0.6	88	2	10
4В-Т	0.8	85	2	13
5В-Т	1.0	80	3	17
6В-Т	1.2	76	4	20
7В-Т	1.6	69	5	26
8В-Т	2.0	61	6	33

активации в воздушной среде оксид кальция, входящий в реакционную смесь, взаимодействует с парами воды воздуха и преобразуется в Ca(OH)₂. Гидроксид циркония представляет собой ортоциркониевую кислоту H₄ZrO₄. Взаимодействие этих компонентов с образованием двойного оксида происходит по реакции мягкого механохимического синтеза [17]:



ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Механохимическим методом непосредственно в планетарной мельнице в течение 20 мин активации реакционной смеси синтезированы образцы гидроксиапатита, модифицированные ионами цирконата. Изменение параметров элементарной ячейки механохимически синтезированных образцов указывает на то, что уже на стадии механической активации реакционной смеси происходит вхождение иона цирконата в структуру гидроксиапатита.

Проведено сравнительное исследование с использованием в качестве исходного компонента реакционной смеси трех различных соединений циркония: оксихлорида ZrOCl₂ · 8H₂O, оксида ZrO₂ и гидроксида Zr(OH)₄.

Синтез модифицированного ГАП с использованием оксихлорида циркония в процессе отжига сопровождается вхождением хлора в структуру апатита, локализуемого на оси b₃, – в позиции OH-группы ГАП. Вхождение хлора в структуру апатита способствует значительному увеличению параметра элемен-

тарной ячейки *a* и уменьшению параметра *c*. Вследствие этого при использовании оксихлорида циркония продуктом синтеза является не гидроксиапатит, а хлорапатит или гидроксихлорапатит.

Синтез ГАП с использованием оксида циркония в процессе механической активации сопровождается образованием гидроксиапатита. По данным рентгеноструктурного анализа, некоторое количество иона цирконата входит в структуру ГАП на стадии механохимического синтеза. Большая часть непрореагировавшего ZrO₂ остается в продукте механохимического синтеза. Образцы после отжига состоят из смеси гидроксиапатита, цирконата кальция и оксида кальция. Таким образом, с использованием оксида циркония можно синтезировать гидроксиапатит, модифицированный ионом цирконата, однако содержание циркония в продукте синтеза, вероятно, не превысит десятых долей моля.

Механохимический синтез с использованием гидроксида циркония, представляющего собой слабую ортоциркониевую кислоту, сопровождается образованием апатита и двойного оксида состава Ca_{0.15}Zr_{0.85}O_{1.85}. После отжига образцов продукт синтеза состоит из модифицированного гидроксиапатита, цирконата кальция и примеси оксида кальция.

Проведенное исследование показало, что вхождение иона цирконата, замещающего фосфат в структуре гидроксиапатита, принципиально возможно. Однако вследствие большого радиуса иона цирконата замещение, по-видимому, не превысит 0.5–0.8 моль на элементарную ячейку. При выборе исходного компонента для синтеза можно использовать оксид и гидроксид, однако преимущество остается за использованием гидроксида циркония, так как в процессе механохимического синтеза основная часть оксида остается в исходном состоянии. В случае гидроксида образуется промежуточная фаза, способствующая дальнейшему синтезу. При использовании оксихлорида циркония в качестве модификатора хлор входит в структуру апатита и продуктом синтеза является хлорапатит, а не гидроксиапатит.

Работа выполнена в рамках гранта Президента РФ для государственной поддержки ведущих научных школ (проект НШ-4505.2006.3).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Elliott C. Structure and Chemistry of Apatite and Other Calcium Orthophosphates. Amsterdam *etc.*: Elsevier, 1994. 371 p.
- 2 Каназава Т. Неорганические фосфатные материалы. Пер. с англ. / Под ред. А. П. Шпака, В. Л. Карбовского. Киев: Наук. думка, 1998. 297 С.
- 3 Dinglin Z., Huawen Z., Xianying Z., Yimin L., Hua C., Xianjun L. // *Progr. in Chem.* 2011. Vol. 23, No. 4. P. 687–693.
- 4 Cazalbou S., Eichert D., Ranz X., Drouet C., Combes C., Harmand M. F., Rey C. // *J. Mater. Sci. Mater. Med.* 2005. Vol. 16, No. 5. P. 405–410.
- 5 Dorozhkin S. V. // *J. Mater. Sci.* 2007. No. 42. P. 1061–1095
- 6 Gibson I.R., Best S.M., Bonfield W. // *J. Am. Ceram. Soc.* 2002. Vol. 85, No. 11. P. 2771–2777.
- 7 Xiao Bai, Karren More, Christopher M. Rouleau, Afsaneh Rabiei // *Acta Biomater.* 2010. Vol. 6, Iss. 6. P. 2264–2273.
- 8 Coleman N. J., Bishop A. H., Booth S. E., Nicholson J. W. // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2009. Vol. 29, No. 6. P. 1109–1117.
- 9 Воложин А. И., Шехтер А. Б., Агнокова Т. Х., Гаврильчак А. В., Орлов А. В., Мустафаев М. Ш. // *Стоматология.* 2000. № 6. С. 11–15.
- 10 Prabakaran K., Kannan K., Rajeswari S. // *Trends Biomater. Artif. Organs.* 2005. Vol. 18, No. 2. P. 114–116.
- 11 Bolboacă S., Jiritschi L. // *Leonardo J. Sci.* 2007. Iss. 11. P. 153–164.
- 12 Siswomihadjo W., Tontowi A.E., Sunarintyas S. // *Growth. 88th Int. Association of Dental Res. – General Session.* Barcelona, Spain, 2010. P. 3–10.
- 13 EVA – version 14.0, Bruker AXS, Germany, 2007. URL: www.bruker-axs.com
- 14 Powder Diffraction File – version 2.0804, Release 2008, ICDD, USA, 2008. URL: www.icdd.com
- 15 TOPAS – version 4.2, Bruker AXS, Germany, 2009. URL: www.bruker-axs.com
- 16 Le Geros R. Z., Trautz O. R., Le Geros J. P. // *Bull. Soc. Chim. France.* 1968. Num. Spec. P. 1712–1717.
- 17 Avvakumov E., Senna M., Kosova N. *Soft Mechanochemical Synthesis. A Basics for New Chemical Technologies.* Boston *etc.*: Kluwer Acad. Publ., 2001. P. 207.