

文章编号: 1000-324X(2004)04-0852-07

分散介质和矿化剂 CaF_2 对合成 α -磷酸钙的影响蔡 舒¹, 王彦伟¹, 李金有¹, 关勇辉², 姚康德³

(1. 天津大学先进陶瓷与加工技术教育部重点实验室, 天津 300072; 2. 浙江大学材料与化工学院, 浙江 310027; 3. 天津大学高分子材料研究所, 天津 300072)

摘 要: 以二水磷酸氢钙 ($\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 与碳酸钙 (CaCO_3) 为原料, 采用固相反应法合成 α -磷酸钙 (α -TCP) 粉末, 系统研究分散介质去离子水和乙醇, 以及添加剂氟化钙 (CaF_2) 的加入对合成 α -TCP 的影响及相转变的作用. 结果表明: 以水为分散介质的混合料球磨后由结晶较差的非化学计量的碳羟基磷灰石组成, 经高温煅烧, 由这种羟基磷灰石所制得的高温相 α -TCP 具有较好的室温稳定性. 本实验在 $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 与 CaCO_3 的混合料中加入 1.0 或 1.5wt% CaF_2 , 分别在 1350~1450°C 和 1250~1480°C 煅烧, 随炉自然冷却至室温, 可获得高纯 α -TCP 粉末. CaF_2 可以降低 β -TCP 向 α -TCP 转变的相变势垒, 有利于高温亚稳相 α -TCP 保留至室温, α -TCP 的稳定性与 CaF_2 的添加量有关.

关 键 词: α -磷酸钙; 固相反应; 氟化钙; 随炉冷却

中图分类号: TQ174 **文献标识码:** A

1 引言

α -磷酸钙 ($\alpha\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$: α -TCP) 骨水泥 (CPC) 可用作骨的替代与修复材料, 因为 α -TCP 骨水泥在体内环境中能较快自固化成具有良好生物相容性和较好力学性能的羟基磷灰石 (HA); 而且在手术中可以准确塑形, 克服了生物陶瓷外形适应性难的问题. α -TCP 骨水泥的自固化时间、固化后骨水泥的微观结构和抗压强度等与骨水泥的组成体系有关, 如水 / 粉比、调和液的种类、浓度、环境温度等^[1,2]; 同时, α -TCP 粉料的纯度, 合成条件对骨水泥的固化过程也有较大影响^[3,4]. 高温固相反应法是最为经济和常用的合成 α -TCP 粉末的方法. 通常将二水磷酸氢钙 ($\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 与碳酸钙 (CaCO_3) 或氧化钙 (CaO) 与焦磷酸钙 ($\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$) 在乙醇中混磨, 再将混合料加热至 1300~1450°C, 然后急冷至室温, 可制得 α -TCP 粉末. 对以上固相反应过程中发生的化学反应和相转化已有较详细研究, 磷酸钙有低温相 β -TCP, 高温相 α -TCP 和 1470°C 以上稳定存在的 α' -TCP 相^[5~7]. 但用固相反应法合成 α -TCP 时, 无论冷却速度多快, 所制得的 α -TCP 粉末中往往含有部分 β -TCP 相, 从而影响骨水泥的自固化过程和生物力学性能. 作者详细研究了合成反应起始粉料粒度、分散介质及矿化剂等对固相反应合成 α -TCP 粉末纯度、自固化性能的影响, 发现 α -TCP 的合成热历史、纯度等对 α -TCP 基骨水泥的固化时间、 α -TCP 水化速率、显微结构等均有不同

收稿日期: 2003-06-19, 收到修改稿日期: 2003-09-09

基金项目: 天津市重大基金 (003805011)

作者简介: 蔡 舒 (1965-), 女, 博士, 副教授. E-mail: caishu@public.tpt.tj.cn

程度的影响. 如当骨水泥基质原料 α -TCP 中含有 F^- 离子时, 自固化后的骨水泥微结构呈现网络结构, 可大幅度提高其抗压强度^[3,8], 因此合成高纯 α -TCP 粉末是制备具有良好生物特性和力学性能 α -TCP 基骨水泥的前提条件.

本工作以 $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 与 CaCO_3 为原料, 系统研究分散介质去离子水和乙醇, 以及矿化剂 CaF_2 的添加对合成 α -TCP 粉末纯度的影响及相转变的作用.

2 实验过程

2.1 原料和制备

按 Ca/P 摩尔比为 1.5 称取医用级 $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和 CaCO_3 , 并分别加入质量分数为 0.5%, 1.0% 和 1.5% 的 CaF_2 , 将混合粉料装入球磨罐中混磨, 分散介质分别为水和乙醇. 以乙醇为分散介质的混合料记作 A, 以水为分散介质的混合料记为 B, 下标表示添加 CaF_2 的质量百分数, 如 $\text{B}_{0.5}$ 表示添加 CaF_2 的质量分数为 0.5%. 混合料碾磨 8h 后, 将料浆干燥 (80°C), 过 100 目筛, 然后在不同温度下煅烧, 于空气中急冷或随炉冷却至室温.

2.2 测试

用 NETZSCH STA449C 型热分析仪 (DSC-TG) 对干燥粉体和煅烧粉体进行热分析, 实验用料为 16g. 在 BDX-3000 型自动 X 射线衍射仪上用 Cu 靶 $\text{K}\alpha$ 线分析煅烧粉体的相组成, 升温 and 降温速度均为 $10^\circ\text{C}/\text{min}$.

3 结果和讨论

3.1 分散介质对合成 α -TCP 的影响

经 8h 球磨后, 在水介质和乙醇介质中混磨的混合料其相组成如图 1 所示. 以乙醇为分散介质的混合料球磨后的相组成与球磨前相同, 只是衍射峰略呈钝状, 说明球磨后颗粒变细. 而以水为介质的混合料球磨后其相组成与球磨前完全不同, 其特征峰与缺钙型羟基磷灰石基本相同, 且有少量 HPO_4^{3-} , CO_3^{3-} , H_2O 存在, 与以往的研究结果相符^[9], 其特征峰较宽, 表明这种缺钙型羟基磷灰石的结晶程度差且颗粒细小. 将以水及乙醇为分散介质的混磨干燥料, 在 1350°C 煅烧, 保温 4h, 然后从炉中各取出部分, 在空气中急冷至室温, 剩余粉料随炉自然冷却至室温. 图 2 是急冷及自然冷却粉末的 XRD 谱图, 经乙醇混磨的料, 随炉自然冷却后全部由 β -TCP 相组成, 而急冷粉末中 α -TCP 相的相对百分含量仅为 30%, 其它为 β -TCP; α -TCP 的比率远远低于其它文献所报道^[10], 这可能与保温时间较短有关. 经水介质混磨的混合料, 随炉自然冷却后, 粉料全部为 β -TCP 相, 而其急冷粉末中 α -TCP 相高达 78%.

以乙醇为分散介质的混合料球磨后仍由 $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和 CaCO_3 组成, 在煅烧过程中发生了系列反应. 从混合料的 DSC-TG 曲线图 3 可知, 在 192°C 左右的吸热峰由 $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 脱水所致. 在 430°C 左右有一放热峰, 对应 $2\text{CaHPO}_4 = \text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O}$ 的反应, 在 $290 \sim 430^\circ\text{C}$ 有 3.43% 的质量损失. 700°C 的吸热峰为 CaCO_3 分解和 $\gamma\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 与 CaO 生成 $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 的热效应峰. 从 TG 曲线分析, 在 $800 \sim 1137^\circ\text{C}$ 段有 3.19% 的质量损失, 说明 CaCO_3 的分解反应直至 1137°C 才结束, 并且是与反应 $\text{CaO} + \text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7 = \beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 同步进行, 因为 $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 的生成不会引起质量损失. 由实验测试, 在 $700 \sim 1137^\circ\text{C}$ 之间由 CaCO_3 分解引

起的失重为 9.69%, 较理论计算值 11.2% 小, 而整个热重分析中的质量损失为 16.64%, 与反应 $2\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{CaCO}_3 = \beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$ 的计算值 16.7% 一致, 说明 CaCO_3 在 700°C 之前便开始分解, 从 TG 曲线分析, 在 700°C 之前有 1.2% 的质量损失. 在 $1153.6 \sim 1200.9^\circ\text{C}$ 间的吸热峰为 $\beta\text{-TCP}$ 向 $\alpha\text{-TCP}$ 的晶相转化. 进一步升温, 1283°C 的吸热峰为 $\alpha\text{-TCP}$ 向 $\alpha_{\text{H}}\text{-TCP}$ 的转化^[11]. 1464°C 左右的吸热峰, 由 $\alpha_{\text{H}}\text{-TCP}$ 转变为 $\alpha'\text{-TCP}$ 所致.

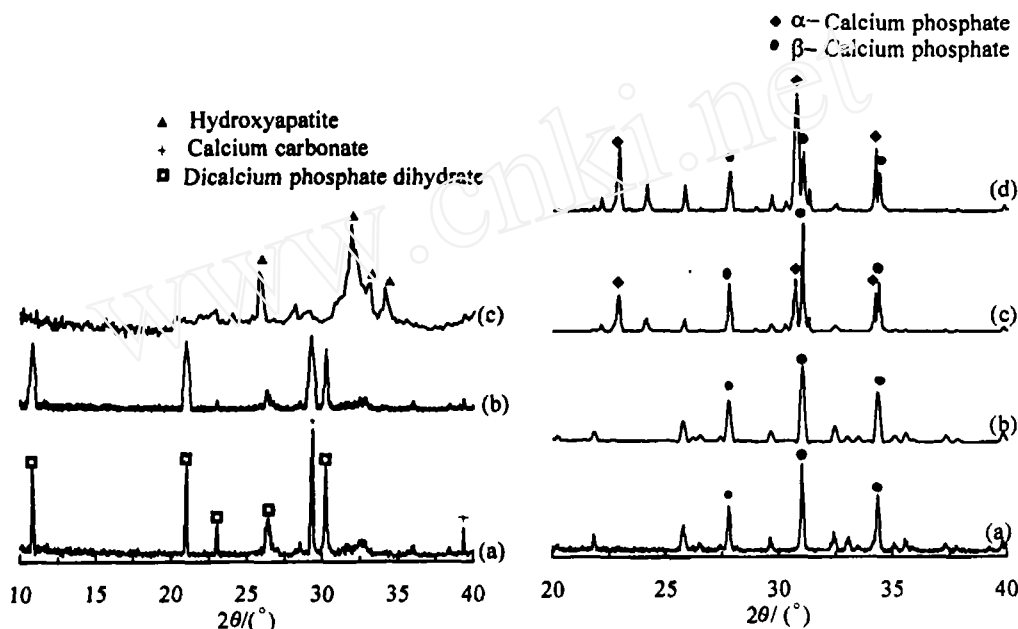


图 1 混合料 A_0 和 B_0 碾磨前后粉末的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of ground mixture dispersed in distilled water and ethanol respectively

(a) Original mixture; (b) After grinding 8h in ethanol; (c) After grinding 8h in distilled water

图 2 碾磨料 A_0 和 B_0 在 1350°C 煅烧后急冷或自然冷却后粉末的 XRD 图谱

Fig. 2 XRD patterns of ground mixture calcined at 1350°C for 4h and then quenching or furnace cooling for sample A_0 and B_0

(a) Furnace cooling for sample A_0 ; (b) Furnace cooling for sample B_0 ; (c) Quenching for sample A_0 ; (d) Quenching for sample B_0

以水为介质的混合料球磨后发生了系列反应, 产物为结晶较差、含部分 HPO_4^{2-} 的羟基磷灰石, 在加热过程中所发生的反应与上述过程截然不同. 图 4 是添加 $1.5\%\text{CaF}_2$, 以水为介质的混合料的 DSC-TG 曲线. 在 $150 \sim 190^\circ\text{C}$ 之间有一很尖锐的吸热峰, 该峰为可逆吸附水的脱出, 对应的 TG 曲线上显示有 3.08% 的质量损失; 在 300°C 左右有一放热峰, 且 TG 曲线显示有较大的质量损失. 在该温度范围内 CO_3^{2-} 的脱除过程是吸热, 但结晶度的增加和晶化过程又是放热, 由于放热量大于吸热量因而形成了一肩形放热峰. 分解反应持续进行, 直至 $682 \sim 771^\circ\text{C}$, 又出现较大的吸热峰, 且伴有 6.09% 的质量损失; 说明这种复杂的羟基磷灰石分解为 $\beta\text{-TCP}$ 不是按化学计量的羟基磷灰石进行. 若按化学式羟基磷灰石分解, 反应产物中应有 CaO 存在. 但从 950°C 煅烧料的 XRD 谱图上没有检测到 CaO 的存在. 从 TG 曲线可知, 在 753°C 左右这种羟基磷灰石已全部转化成 $\beta\text{-TCP}$. 进一步升温, 同样发生

单斜 $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 向六方 $\alpha\text{-TCP}$ 及 $\alpha\text{-TCP}_2$ 向 $\alpha'\text{-TCP}$ 的转变, 转变温度与图 3 相同.

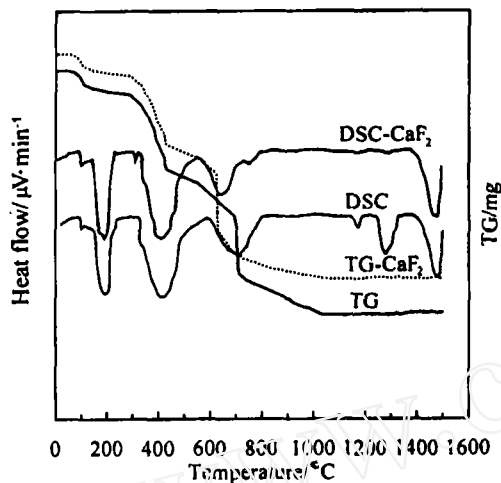


图 3 混合料 A_0 和 $A_{1.5}$ 的热重曲线

Fig. 3 DSC-TG curves of ground mixture for sample A_0 and $A_{1.5}$

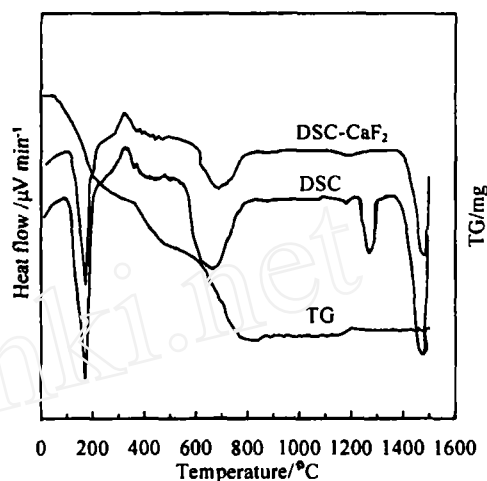


图 4 混合料 B_0 和 $B_{1.5}$ 的热重曲线

Fig. 4 DSC-TG curves of ground mixture for sample B_0 and $B_{1.5}$

3.2 CaF_2 添加剂对磷酸钙相变的影响

在上述水混料和乙醇混合料中分别加入质量分数为 1.5% 的 CaF_2 . 与不加 CaF_2 的相应体系比较, 其 DSC-TG 曲线有明显不同. 如图 3 和 4 所示, 以乙醇为分散介质的体系, 加 CaF_2 后, 首先体现在 CaCO_3 的分解温度提前, 致使其对应的吸热峰位置前移; TG 曲线的质量损失也证实了 CaCO_3 开始分解的温度降至 600°C 左右. 在 CaCO_3 分解过程中, 首先破坏的是 Ca^{2+} 与 CO_3^{2-} 间的化学键, 其次, 牢固的 CO_3^{2-} 团按下式分解: $\text{CO}_3^{2-} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{O}^{2-}$, O^{2-} 与 Ca^{2+} 结合生成 CaO 新相的晶核. 当加入 CaF_2 时, CaF_2 进入碳酸钙表面的 CO_3^{2-} 势场内, 并与之发生相互作用, 使表面的 CO_3^{2-} 局部畸变, 削弱分解反应 ($\text{CO}_3^{2-} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{O}^{2-}$) 的势垒, 从而加速 CaCO_3 的分解. 其次, 通过比较图 3 和 4 中不含 CaF_2 和含 1.5% CaF_2 粉末的 DSC 曲线可知, 无论是水混料还是乙醇混合料, 不含 CaF_2 的 DSC 曲线在 1170°C 和 1280°C 左右分别发生 $\beta\text{-TCP}$ 向 $\alpha\text{-TCP}$ 及 $\alpha\text{-TCP}$ 向 $\alpha'\text{-TCP}$ 的转化, 有明显的吸热峰. 而含 1.5% CaF_2 的 DSC 曲线在上述温度点无明显热效应值. 表明加入一定量 CaF_2 后, 在升温过程中 $\beta\text{-TCP}$ 向 $\alpha\text{-TCP}$ 及 $\alpha\text{-TCP}$ 向 $\alpha'\text{-TCP}$ 的转化所需的能量减少, 即 CaF_2 可降低相变势垒. 另外, 从对应的降温曲线图 5 分析, 不含 CaF_2 的煅烧料, 在降温曲线上 $1100\sim 1200^\circ\text{C}$ 间有一较宽的热效应峰; 而含 CaF_2 的粉料在

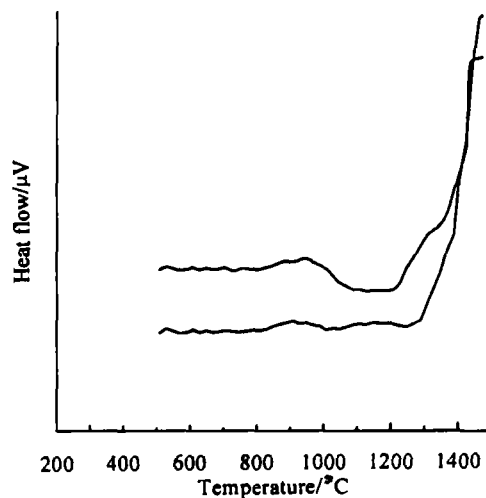


图 5 混合料 B_0 和 $B_{1.5}$ 的降温热分析曲线

Fig. 5 Thermal analysis curves of sample B_0 and $B_{1.5}$ during furnace cooling

整个降温过程中没有出现因逆相变而产生的热效应峰, 表明含 CaF_2 的煅烧料在升温过程中形成的高温稳定相 α -TCP 具有较低的化学势, 在随炉冷却中, 能保持至室温.

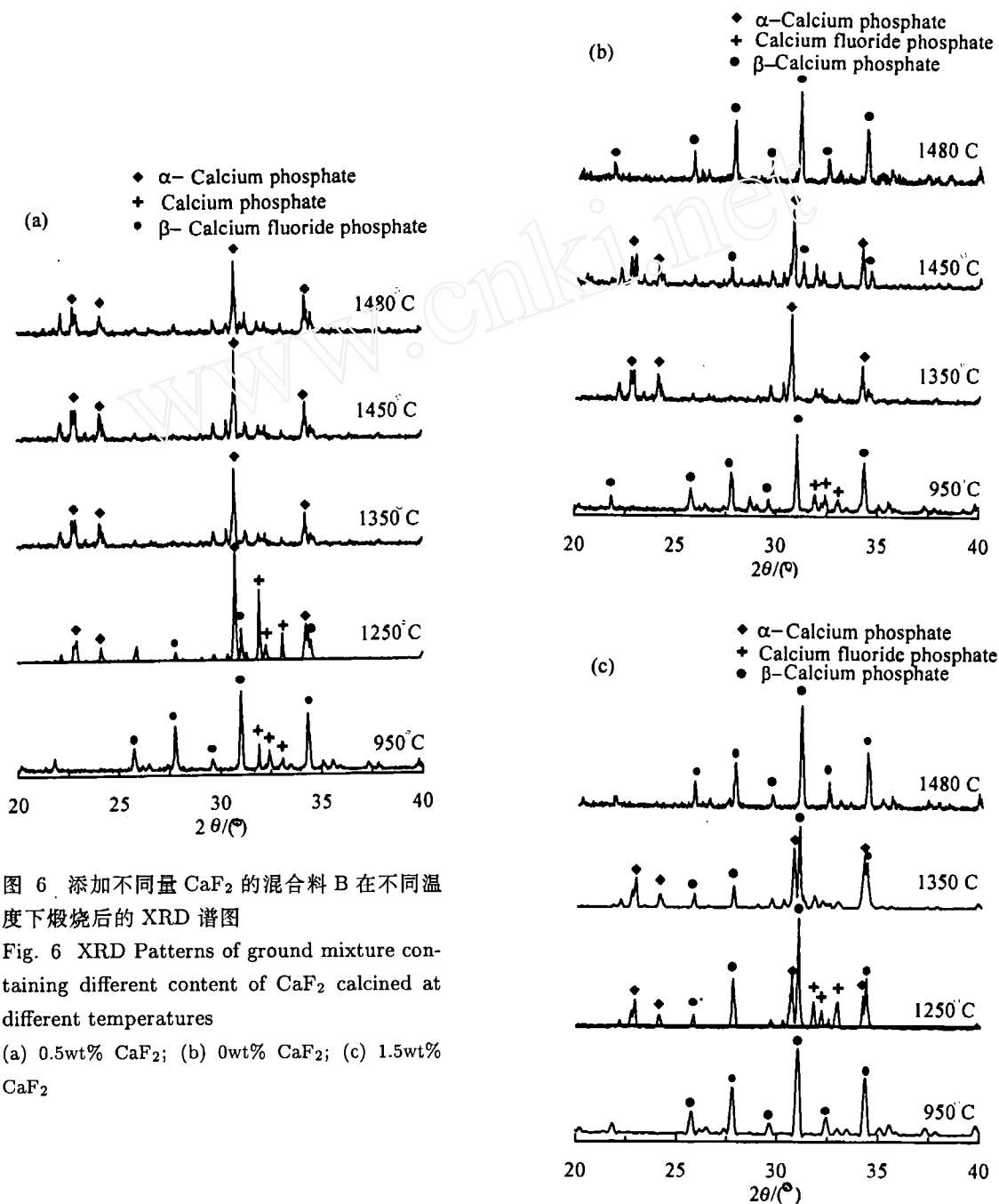


图 6 添加不同量 CaF_2 的混合料 B 在不同温度下煅烧后的 XRD 谱图

Fig. 6 XRD Patterns of ground mixture containing different content of CaF_2 calcined at different temperatures

(a) 0.5wt% CaF_2 ; (b) 0wt% CaF_2 ; (c) 1.5wt% CaF_2

在水混料中添加不同量的 CaF_2 , 混合料分别在 950、1250、1350、1450 和 1480°C 煅烧, 保温 4h, 而后随炉自然冷却, 其相组成如图 6 所示. 加 0.5% CaF_2 的 $\text{B}_{0.5}$ 料, 1250°C 煅烧后, 产物由 α -TCP 和 β -TCP₂ 组成. 分别加 1.0% 和 1.5% CaF_2 的混合料 B_1 和 $\text{B}_{1.5}$ 在相

同温度煅烧后, 产物主晶相为 α -TCP, 有少量氟磷酸钙存在. 当煅烧温度为 1350°C 时, $B_{0.5}$ 煅烧料中 α -TCP 相对含量略有提高, 而 B_1 和 $B_{1.5}$ 煅烧料几乎全部为 α -TCP, 仅有微量氟磷酸钙存在. 进一步升高煅烧温度至 1450°C , $B_{0.5}$ 煅烧料中 α -TCP 相对含量没有明显变化, B_1 和 $B_{1.5}$ 煅烧料产物全部为 α -TCP. 当煅烧温度升高至 1480°C 时仅有 $B_{1.5}$ 煅烧料产物仍为 α -TCP, 而 $B_{0.5}$ 和 B_1 煅烧料产物已全部转为 β -TCP. 可见在混合料中加入 $1.0\sim 1.5\%$ 的 CaF_2 能有效抑制自然冷却过程中 α -TCP 向 β -TCP 的逆相变, B_1 和 $B_{1.5}$ 料分别在 $1350\sim 1450^\circ\text{C}$ 和 $1350\sim 1480^\circ\text{C}$ 煅烧, 可制得高纯 α -TCP 粉末.

磷酸钙由单斜相 β -TCP 向六方相 α -TCP 的转变属于结构重建相变, 相变势垒高. 高温相态可以采用超速冷却的方法使之以亚稳态形式保留至室温, 这是目前制备 α -TCP 最普遍使用的方法. 这种结构重建的相变还可以通过加入添加剂, 使添加剂固溶到晶格中, 起到降低相变势垒, 加速相变的作用; 同时又使相变后的高温相具有较低的化学势, 变得更为稳定. 根据热力学原理, 高温相具有较高的势能、熵值和低的密度, 在一定温度下形成高温熔融相时, 将改变不同浓度高、低温相之间的自由能, 降低相变势垒. 在升温过程中 CaF_2 与 β -TCP 可生成有限固溶体^[11]; 另外 CaF_2 的高温熔融温度为 1330°C , 在混合系统中 CaF_2 的熔融温度更低. 因此在系统加入 CaF_2 , 因高温固溶体及高温熔融相的生成, 可降低相变势垒, 促进相变. 由图 6 可知, 加入 CaF_2 的水混料在煅烧过程中有微量氟磷酸钙存在. 为了证实自然冷却过程中 α -TCP 的稳定与氟磷酸钙的存在有关, 我们将 1.5% 的 CaF_2 加入经 800°C 煅烧合成的 β -TCP 中, 在乙醇中混磨后在相同条件下 ($1250\sim 1450^\circ\text{C}$) 煅烧, 随炉自然冷却至室温, 测试结果显示, 在 1350°C 以下粉末中除了主晶相 α -TCP 和微量 β -TCP 之外, 还能检测到微量氟磷酸钙. 可见固溶体氟磷酸钙的形成是稳定 α -TCP 相的主要因素之一. 较羟基磷灰石相比, 氟磷酸钙晶体具有更高的对称性, 在加热过程中较难分解. 在 1350°C , XRD 图谱表明氟磷酸钙已开始分解, 因此当 CaF_2 添加量太少, 煅烧温度较高时, 随着固溶体和 CaF_2 的分解, α -TCP 的稳定性降低. 实验结果还表明, α -TCP 的稳定性随 CaF_2 添加量的增加而增强, 在 1480°C 煅烧的混合料只有含 $1.5\%\text{CaF}_2$ 的煅烧料仍为 α -TCP 相, 其它在冷却过程中均已相变为 β -TCP.

4 结论

1. 以二水磷酸氢钙与碳酸钙为原料, 水为分散介质, 混合料碾磨后由非化学计量羟基磷灰石组成, 在 753°C 左右形成 β -TCP; 经高温煅烧, 快速冷却, 可以获得 α - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 相含量较高的粉末.

2. 在二水磷酸氢钙与碳酸钙粉末中添加一定量 CaF_2 , 无论是以水或乙醇为分散介质, 混合料在 $1350\sim 1480^\circ\text{C}$ 煅烧, 不需急冷, 经随炉自然冷却, 便可制得高纯 α - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 粉末.

3. CaF_2 的添加可加速 CaCO_3 分解; CaF_2 与 β - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 可生成固溶体, 降低系统自由能, 从而加速 β - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 向 α - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 及 α - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 向 $\alpha_{\text{H}}\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 的相变, 使高温相稳定地保留至室温.

参考文献

- [1] Khairoun I, Boltong M G, Driessens C M, *et al.* *J. Mater. Sci.: Mater. Med.*, 1998, **9**(9): 667-671.
- [2] Ginebra M P, Boltong M G, Driessens C M, *et al.* *J. Biomed Mater. Res.*, 1997, **38**: 356-360.
- [3] 蔡 舒, 姚康德, 关勇辉 (CAI Shu, *et al.*). 硅酸盐学报 (Journal of the Chinese Ceramic Society), 2003, **30**(1): 108-111.
- [4] Ydia H W, Betty T, Miao X G. *Mater. Sci. and Eng. C*, 2002, **20**: 111-115.
- [5] Niu J L, Zhang Z X, Jing D Z. *J. Mater. Synth. and Proc.*, 2001, **9**(5): 235-240.
- [6] Habelz S, Pascual L, Duran L. *J. Mater. Sci.*, 2001, **12**(36): 3131-3135.
- [7] 李世普, 冯凌云, 贾 莉. 武汉工业大学学报 (J Wuhan Univ Tech), 1998, **17**(A): 126-148.
- [8] Matsuya S, Matsuya Y, Takagi S, *et al.* *J. Mater. Sci.: Mater. Med.*, 1998, **9**(9): 325-331.
- [9] Cai S, Guan Y H, Yao K D, *et al.* *Trans. Tianjin. Univ.*, 2002, **8**(4): 239-242.
- [10] Lin H F, Liao C J, Chen K S, *et al.* *Mater. Sci. and Eng. C*, 2000, **13**: 97-104.
- [11] 王新荣, 阮立坚 (WANG Xin-Rong *et al.*). 硅酸盐学报 (Journal of the Chinese Ceramic Society), 1992, **20**(2): 117-121.

Effects of Dispersed Medium and Mineralizer CaF_2 on the Synthesis of α -Tricalcium Phosphate

CAI Shu¹, WANG Yan-Wei¹, LI Jin-You¹, GUAN Yong-Hui², YAO Kang-De³

(1. Key Laboratory for Advance Ceramics and Machining Technology of Ministry of Education, Tianjin University, Tianjin 300072, China; 2. college of Materials Science and Chemical Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China; 3. Research Institute of Polymeric Materials, Tianjin University, Tianjin 300072, China)

Abstract: The starting powders selected for solid-state reaction to synthesize alpha-tricalcium phosphate (α -TCP) were $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and CaCO_3 . The effects of dispersed medium and mineralizer CaF_2 on the synthesis of α -TCP and phase transformation were investigated. The results show that a metastable high temperature phase (α -TCP) prepared by calcining the nonstoichiometric hydroxyapatite powder with poor crystallization obtained by grinding the mixture in distilled water is more stable than those prepared by grinding the mixture in an ethanol system. A new and easy route, based on the solid-state reaction and the addition of CaF_2 , was developed to synthesize alpha-calcium phosphate (α -TCP). For samples containing 1.0wt% and 1.5 wt% CaF_2 , calcined in the range of 1350°C to 1450°C and 1350°C to 1480°C, respectively, a pure phase α -TCP was obtained. The transition energy of β -TCP to α -TCP during cooling process is decreased by adding some mineralizer CaF_2 . It will be helpful to keep the metastable high temperature phase (α -TCP) at room temperature. The stability of α -TCP in the course of furnace cooling is also related to the content of CaF_2 .

Key words α -tricalcium phosphate; solid-state reaction; calcium fluoride; furnace cooling