

05;12

Диэлектрические характеристики биосовместимого $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$

© Н.А. Захаров, В.П. Орловский

Институт общей и неорганической химии РАН, Москва

Поступило в Редакцию 21 февраля 2001 г.

В интервале 20–500°С изучены температурные зависимости диэлектрической проницаемости и потерь керамики биосовместимого $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ и предложены подходы для интерпретации обнаруженных аномалий диэлектрических характеристик с учетом особенностей кристаллической структуры и образующихся в результате термической обработки образцов дефектов.

Вопросы получения и изучения гидроксиапатита кальция $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ (ГА) все в большей степени становятся объектом интереса исследователей в области физики и химии [1]. В значительной степени это определяется сходством ГА по составу с неорганической компонентой кости животных и человека и возможностью использования его в качестве имплантата в медицине [2]. Задачи идентификации имплантатов и электрической стимуляции процессов вживления искусственных препаратов на основе ГА делают актуальным всестороннее исследование физико-химических характеристик ГА.

В настоящем сообщении приведены результаты измерения диэлектрической проницаемости (ϵ) и тангенса угла диэлектрических потерь ($\text{tg}\delta$) ГА, полученного из раствора в соответствии с методикой [3] (соотношение $\text{Ca/P} = 1.6$; параметры элементарной ячейки $a = 9.376 \pm 0.004$, $c = 6.862 \pm 0.005$ Å; пр. гр. $\text{P6}_3/\text{m}$, содержание основного продукта не менее 98%). Для исследований образцы готовили в виде цилиндрических таблеток прессованием без добавления связки порошкообразного ГА с последующим отжигом на воздухе при температуре $\sim 1000^\circ\text{C}$. Измерительные электроды наносили вжиганием при 600°С серебряной пасты. Измерения ϵ и $\text{tg}\delta$ проводили в динамическом режиме при изменении температуры со скоростью ~ 0.5 grad/s и измерительном напряжении < 15 V с использованием автоматического моста переменного тока.

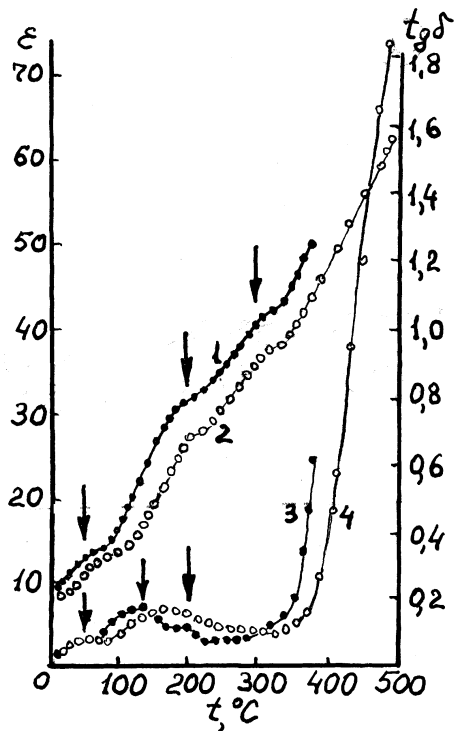


Рис. 1. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости ε (1, 2) и тангенса угла диэлектрических потерь $\operatorname{tg}\delta$ (3, 4) ГА на частотах 10^3 (1, 3) и $5 \cdot 10^3$ Hz (2, 4).

Температурная зависимость ε на частотах 1 и 5 kHz (рис. 1) характеризуется перегибами при температурах 60, 200 и 300°C. Росту частоты измерительного поля соответствует уменьшение значений ε (рис. 2) и смещение отмеченных аномалий зависимостей $\varepsilon(t)$ вблизи 60 и 200°C в область более высоких температур.

На температурной зависимости $\operatorname{tg}\delta$ имеет место максимум при 60°C, который практически не смещается с ростом частоты измерительного поля (рис. 1). Более ярко выраженный максимум $\operatorname{tg}\delta$ вблизи $\sim 150^\circ\text{C}$ с ростом частоты имеет тенденцию к смещению в область более высоких

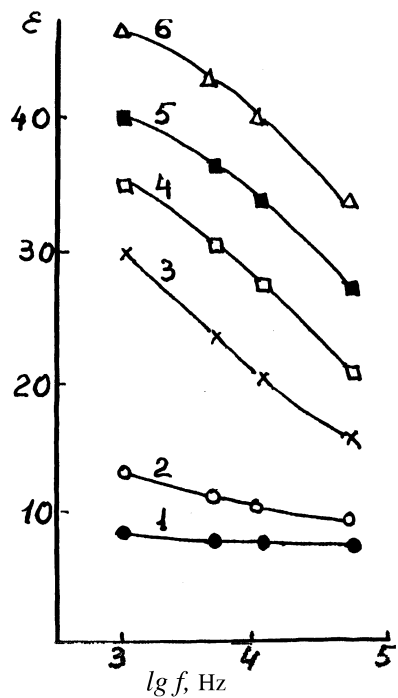


Рис. 2. Зависимости диэлектрической проницаемости ε ГА от частоты при температурах 20 (1), 60 (2), 180 (3), 240 (4), 300 (5), 360 °C (6).

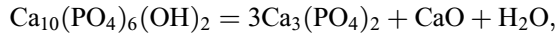
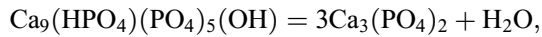
температур. Степень на зависимости $\text{tg}\delta(t)$ при $\sim 210^\circ\text{C}$ ($f = 5\text{ kHz}$, рис. 1) с ростом частоты практически исчезает.

Анализ результатов диэлектрических измерений представляется возможным с учетом особенностей кристаллической структуры и возникающих дефектов в исследованном ГА. В соответствии со структурными данными [1] особенности зависимостей $\varepsilon(t)$, $\text{tg}\delta(t)$ в наибольшей степени определяются наличием в структуре ГА слабо связанных гидроксидных OH^- -групп, расположенных перпендикулярно Са-треугольникам, образующим в структуре апатита каналы.

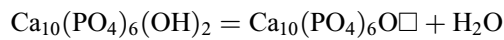
Структурному переходу ГА при 200°C [4], связанному с преимущественной ориентацией OH^- -групп в каналах в одном направлении [5,6],

отвечает наибольшая лабильность кристаллической структуры и связанные с этим электрические потери. В меньшей степени на росте потерь сказывается установление антипараллельной ориентации OH^- -групп [5,6] в смежных каналах. Подобный процесс характеризуется только незначительной аномалией $\varepsilon(t)$ в области 300°C .

Выше 300°C поведение диэлектрических характеристик ГА определяется, по-видимому, миграционным типом поляризации. Последнее может быть связано как с генерацией термических дефектов, так и с изменением состава самого объекта исследования. При этом возможны [7,8] топохимические реакции образования дефектного ГА $\text{Ca}_9(\text{HPO}_4)(\text{PO}_4)_5(\text{OH})$ в массе основного продукта, разложения дефектного ГА и собственно ГА в соответствии с реакциями



а также образования в процессе такого разложения оксоапатита $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{O}$ и вакансий [7]:



(\square — вакансия).

Многообразие возникающих при этом дефектов структуры предполагает возможным считать ответственным за проявление электрических аномалий в области 60 и 150°C целый ряд факторов. Наиболее существенными среди них следует, по-видимому, считать адсорбированные дефектной структурой ГА воду и кислород воздуха, радикалы OH^- и O^- , а также участие в процессах ориентации в переменном электрическом поле структурированной воды и воды, образующейся в результате термического разложения ГА.

Надежное отнесение аномалий электрических характеристик в области 60 и 150°C на данном этапе исследований вряд ли представляется возможным. Существуют, однако, некоторые общие особенности, характерные для ГА и соединений, содержащих гидроксидные группы. Например, в слюдах, содержащих достаточно большое количество гидроксидных групп, обнаруживается несколько максимумов $\text{tg}\delta(t)$ в зависимости от числа гидроксидных групп и степени их закрепления. Так, для флогопита, имеющего слоистую структуру, "сшитую" OH -группами, при 50 kHz $\text{tg}\delta$ возрастает, начиная от комнатной температуры

(от 0.05 до 0.2), проходя через максимумы при 80 и 180°С [9]. При более высоких температурах рост $\text{tg}\delta$ сильно замедляется. Низкотемпературные аномалии диэлектрических характеристик образцов ГА приходится приблизительно на ту же область температур, что и для флогопита, а величины потерь близки по значениям.

В заключение следует отметить, что конкретные значения диэлектрических проницаемости и потерь ГА могли менять в зависимости от условий получения образцов для измерения, по-видимому, под влиянием перечисленных выше факторов, сказывающихся на диэлектрических характеристиках ГА [7,8]. Однако общий характер температурных зависимостей ϵ и $\text{tg}\delta$, определяющийся структурными характеристиками и типичными видами дефектов, возникающих в ходе получения образцов ГА, в целом повторялся.

Полученные результаты в числе прочих применений могут найти использование, например для идентификации ГА и имплантатов на его основе, а также в целях определения оптимальных режимов электрической стимуляции процессов вживления имплантатов.

Список литературы

- [1] *Смолеговский А.М.* История кристаллохимии фосфатов. М.: Наука, 1986. С. 49–98.
- [2] *Hench L.L.* // J. Am. Ceram. Soc. 1991. V. 74. N 7. P. 1487–1510.
- [3] *Орловский В.П., Ежова Ж.А., Родичева Г.В.* // ЖНХ. 1992. Т. 37. № 4. С. 881–883.
- [4] *Suda H., Yashima M., Kakihana L.* et al. // J. Phys. Chem. 1995. V. 99. N 6. P. 6752–6754.
- [5] *Hitmi N., Lacabanne C., Younq R.A.* // J. Phys. Chem. Sol. 1984. V. 45. N 6. P. 701–708.
- [6] *Hitmi N., Lacabanne C., Yjunq R.A.* // J. Phys. Cyem. Sol. 1986. V. 47. N 6. P. 533–546.
- [7] *Zhan J., Zhanq X., Chen J.* et al. // J. Mater. Sci.: Materials in Medicine. 1993. V. 4. P. 83–85.
- [8] *Driessens E.C.M.* Bioceramics of Calcium Phosphate / Ed. K. de Groot Boca Raton. FL: CRC Press Inc., 1983. 275 p.
- [9] *Сканави Г.М.* Физика диэлектриков. Область слабых полей. М.: Физматгиз, 1958. 350 с.