

Obtención y caracterización de monocristales de fosfatos cálcicos empleando el método de sales fundidas

E. GARCÍA-TUÑÓN¹, J. FRANCO¹, B. DACUÑA², G. ZARAGOZA², F. GUITIÁN¹

¹Instituto de Cerámica de Galicia

²Unidad de Rayos X, R.I.A.I.D.T.

^{1,2}Universidad de Santiago de Compostela, Santiago de Compostela, España

La necesidad de tratar defectos óseos de diferentes tipos, magnitud y localización ha impulsado la búsqueda y desarrollo de biomateriales sintéticos. El uso de biocerámicas en aplicaciones de regeneración ósea está basado en su similitud con la fase mineral del hueso. Las biocerámicas como el hidroxiapatito (HA) y el fosfato tricálcico β -TCP, son osteoconductoras y biocompatibles, pero sus propiedades mecánicas no son adecuadas para ser implantados en zonas de carga debido a su baja tenacidad (1 MPa $\cdot\sqrt{m}$), frente a la exhibida por el hueso (2-12 MPa $\cdot\sqrt{m}$). El uso de "whiskers" de fosfato cálcico permitiría que tanto biocerámicas como cementos de fosfatos cálcicos puedan ser reforzados con una fase biocompatible, y que no comprometiera la estabilidad 'in vivo'. En este trabajo se ha investigado cómo obtener "whiskers" de fosfatos cálcicos partiendo de β -TCP, siguiendo el método de crecimiento en sales fundidas, optimizando las condiciones de operación de este método para obtener una fase monocristalina con una relación de aspecto elevada, y cuya composición sea similar a la fase mineral del hueso. Se han estudiado los siguientes parámetros: composición del fundente, proporción material/fundente, y velocidad de enfriamiento. Los "whiskers" obtenidos se han caracterizado empleando difracción de rayos X de polvo cristalino (DRX), microscopía electrónica de barrido (MEB) y microanálisis EDX. La estructura cristalina de los cristales de cloroapatito se determinó a partir de difracción de monocristal y de polvo cristalino.

Palabras Clave: monocristales, β -fosfato tricálcico (β -TCP), cloroapatito (ClAp), enfriamiento instantáneo, estructura cristalina.

Obtaining and characterization of calcium phosphate single-crystals by molten salt synthesis method

In bone healing processes, an appropriate biomaterial must be biocompatible and its mechanical properties should be similar to surrounding tissue. Calcium phosphate bioceramics exhibit a good biocompatibility, but poor fracture toughness resistance. Whiskers and single crystals with high aspect ratio are widely employed to improve the mechanical properties; this work describes a method to produce calcium phosphate single crystals suitable for the reinforcement of calcium phosphate bioceramics such as tricalcium phosphate (β -TCP), hydroxyapatite (HA) and calcium phosphate cements. In this work we have researched about the procedure to obtain these crystals using the molten salt synthesis method, starting from high purity β -TCP powders. The effects of cooling rate, material/flux ratio and composition of the flux were investigated. The characterization of the obtained crystals were carried out by SEM and EDS. Single and powder crystal diffraction data were analyzed for the description of the chlorapatite structure.

Keywords: whisker, β -tricalcium phosphate (β -TCP) chlorapatite (ClAp), quenching, crystal structure.

1. INTRODUCCIÓN

Durante años, la cirugía ortopédico-restauradora ha empleado injertos provenientes de autotransplantes y de banco de huesos como sustitutos para reparar defectos óseos. Sin embargo, el hueso propio presenta problemas de disponibilidad y de dolor crónico asociado a su recolección, y los productos de banco de hueso pueden desarrollar respuestas inmunogénicas. Todo esto impulsa cada vez más el desarrollo y empleo de biomateriales sintéticos como sustitutos óseos (1). Un biomaterial apropiado debe ser biocompatible y sus propiedades mecánicas deben ajustarse a las del tejido que lo rodea. Desde 1980 se vienen empleando cerámicas de fosfatos cálcicos con este propósito (2). Entre éstas destacan el Hidroxiapatito (HA, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) y el β -fosfato tricálcico (β - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$), β -TCP, así como sus mezclas (3-4, 6, 15). Las cerámicas de fosfatos cálcicos poseen una

buena biocompatibilidad, pero presentan una baja tenacidad (1 MPa $\cdot\sqrt{m}$) frente a la exhibida por el hueso (2-12 MPa $\cdot\sqrt{m}$) (2). Una posibilidad para incrementar las propiedades mecánicas de estos materiales así como de cementos óseos es el empleo de whiskers o fibras monocristalinas de alta relación de aspecto como reforzamiento (5) (7-15). El método de las sales fundidas es una de las técnicas más sencillas para obtener polvos cerámicos en forma de "whisker", "platelet", "needlelike", y con estequiometría compleja (17-22). Esta técnica se basa en el uso de disolventes de bajo punto de fusión, como cloruros alcalinos, sulfatos, carbonatos o hidróxidos, como el medio de reacción para las cerámicas. La bibliografía sobre este método es extensa, ya que se emplea con frecuencia en la obtención de cerámicas superconductoras y otras como ferritas, titanatos, niobatos, mullita, etc. El método de las sales fundidas permite

obtener cristales de fosfatos cálcicos a partir de la disolución-precipitación en sales fundidas de polvos de fosfato cálcico (7-9). Uno de los aspectos más importantes del método de sales fundidas es la selección adecuada de la sal para obtener fases cristalinas con la morfología y características deseadas. Hay dos requerimientos principales para su selección: en primer lugar el punto de fusión de la sal debe ser apropiado para la síntesis de la fase deseada; y en segundo lugar, la sal debe ser soluble en agua para retirarla mediante lavado con agua caliente. En trabajos anteriores este procedimiento se ha empleado para obtener monocristales de HA, utilizando fundidos de K_2SO_4 y KCl (7, 8, 16). Estos cristales de HA presentan una morfología hexagonal propia del sistema cristalino $P6_3/m$. En ensayos previos se ha estudiado la obtención de monocristales de fosfato cálcico a partir de la recristalización de β -TCP en sales fundidas (7), en los que los parámetros evaluados han sido el fundente a utilizar, el tiempo de reacción, y el tamaño de los polvos de partida. Una vez optimizados estos parámetros, en este trabajo se plantea la obtención y caracterización de fibras de cloroapatito, empleando como fundentes distintas sales con Cl en su composición, para su posterior aplicación en refuerzo de biocerámicas y cementos óseos. En la bibliografía se describe el uso del método de sales fundidas para la obtención de "whiskers" de cloroapatito empleando como fundente NaCl, con distintos rangos enfriamiento (16). En este trabajo se estudia la influencia de la composición del fundente y la velocidad de enfriamiento, en la composición y morfología de las fibras obtenidas. Una vez optimizados estos aspectos para

obtener una fase monocristalina con alta relación de aspecto y composición similar a la fase mineral del hueso, se realiza una caracterización detallada de la misma.

2. MATERIALES Y MÉTODOS

2.1. Reactivos empleados

Como fuente de fosfato cálcico se ha empleado β -TCP de alta pureza (>99%) proporcionado por Keramat S.L., y como fundentes KCl (Fluka, pureza 99%, CAS 7447-40-7), NaCl (Merck, PA) y $CaCl_2 \cdot 2H_2O$ (Merck, PA, $CaCl_2$, CAS 10043-52-4). Para la disolución del fundente tras la etapa de cristalización en el fundido salino se empleó agua desionizada (11,2 μ S, Millipore, RIOS TM-S).

2.2. Síntesis en sales fundidas

El procedimiento experimental del método de sales fundidas consiste en poner en contacto un exceso de β -TCP con un fundido salino. El β -TCP comienza a disolverse en la sal, y tras saturarla, precipita cristalizando en forma de monocristales (7). Finalmente, una vez fría la masa, la sal se separa por disolución en agua y posterior filtrado. Este proceso se lleva a cabo como se detalla a continuación.

Inicialmente se prepara el fundente, para ello se realiza una molienda previa del mismo durante 5 minutos en un molino de ágata excéntrico (Retsch), posteriormente se almacena a una temperatura de 110°C para evitar la presencia de agua. El mezclado del fundente con el β -TCP se realiza mediante una molienda conjunta por espacio de 12 minutos, garantizando de este modo una mezcla íntima. En cada ensayo se emplean 12g de mezcla de β -TCP/fundente. Para mejorar el contacto entre el fundente y el β -TCP se han prensado uniaxialmente pastillas con las mezclas obtenidas en el molino. El prensado se realizó en un molde de acero provisto de un pistón y una toma lateral de vacío para facilitar el desaireado durante el prensado. La presión empleada fue 3000 kg y la prensa utilizada es una prensa hidráulica manual de 15 toneladas (Graseby, Specac). Las pastillas obtenidas se introducen en un crisol de Pt en un horno de fusión rápida (RMF, Entech). En todos los ensayos la temperatura de trabajo empleada es 1100°C.

Una de las variables analizadas en este trabajo es la influencia del modo de enfriamiento en la morfología y composición de los monocristales. Se aplican tres velocidades de enfriamiento una vez finalizado el ciclo: descenso de la temperatura a 10°C/min; enfriamiento lento y controlado a 1°C/min; y enfriamiento instantáneo, "quenching". Tras finalizar los ensayos, se introduce el resultado de la fusión en un matraz erlenmeyer de 1000 ml con 800 ml de agua desionizada y se mantiene hasta que se observa la completa disolución del fundente. Se repite el proceso de lavado tres veces, hasta que se disuelven completamente los restos de sal. El contenido del matraz se filtra a vacío y se seca a 110 °C durante 24 h.

2.3. Técnicas analíticas

La identificación mineralógica se realizó por difracción de rayos X (DRX) de polvo cristalino (Siemens D-5000, Cu $K\alpha_1$ $\lambda=1,54\text{Å}$, 30mA y 40kV empleando el software de análisis

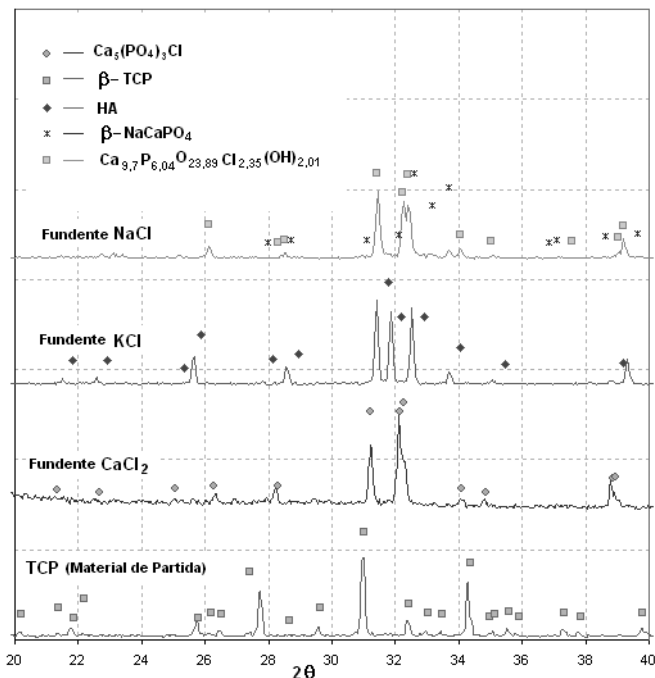


Figura 1. Análisis mediante DRX de los monocristales obtenidos empleando distintos fundentes. Se observa la formación de diferentes fases cristalinas en función de la composición del fundente. Empleando $CaCl_2$ se obtiene una única fase cristalina que consiste en cloroapatito ($Ca_5(PO_4)_3Cl$). Empleando KCl como fundente se obtiene una fase cristalina similar al hidroxiapatito, con un desplazamiento de picos sistemático debido a la sustitución de cationes (Ca^{2+} , por K^+) en la red. Cuando se utiliza NaCl se obtiene una mezcla de dos fases cristalinas como muestra el análisis DRX.

2.3 de Bruker). Se realizaron barridos en el intervalo 2θ ($30,4^\circ$ - $32,1^\circ$), con un tiempo de acumulación de 3s y un incremento de $0,002^\circ$, y también en el intervalo 2θ (20° - 40°), con un tiempo de acumulación de 2s y un incremento de $0,05^\circ$. La distribución granulométrica de los polvos de partida se analizó con una técnica de absorción de rayos X (Sedigraph 5100, Micromeritics), el análisis morfológico de los cristales obtenidos se hizo por microscopía electrónica de barrido (MEB) (Jeol-1640) y el análisis químico cualitativo de los cristales se realizó empleando un microanalizador de dispersión de energía asociado al microscopio electrónico (INCA Sight Oxford-Instruments). La recogida de datos de los monocristales se ha realizado con el difractómetro tipo BRUKER APPEX-II CCD con radiación de $Mo_K\alpha$ $\lambda = 0,7107 \text{ \AA}$; el refinado de la celdilla y la reducción de datos fue con el programa APPEX2 (Bruker (2007). APEX2. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA.); la resolución estructural se ha hecho con el programa SIR97 (A. Altomare, M. C. Burla, M. Camalli, G. L. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, A. G. G. Moliterni, G. Polidori, R. Spagna, J. Appl. Cryst. (1999) 32, 115-119); para refinar la estructura por metodología de Fourier de diferencias se ha utilizado el programa SHELXL97 (Programs for Crystal Structure Analysis (Release 97-2). G. M. Sheldrick, Institut für Anorganische Chemie der Universität, Tammanstrasse 4, D-3400 Göttingen, Germany, 1998.). Para refinar los datos obtenidos por difracción de polvo cristalino mediante la metodología LeBail (Le Bail, Duroy and Fourquet, Mater. Res. Bull., 23, 447(1998)) se ha utilizado el programa RIETICA (IUCR Powder Diffraction 22, 21 (1997)).

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Influencia de la composición de fundente

Se han realizado ensayos de crecimiento cristalino con distintas sales de diferentes puntos de fusión. Se han comparado los efectos del empleo de NaCl (1067°C), KCl (888°C), y CaCl_2 (772°C). La figura 1 recoge los difractogramas de las muestras obtenidas. En un baño de KCl se forman cristales de aspecto pseudo-hexagonal, incoloros y poco facetados, con una distribución de tamaños bastante homogénea figura 2(a). En la figura 1 se observa que todos los picos coinciden con el patrón ICDD n° 09-0432 (Hidroxiapatito) presentando una desviación ($-0,4^\circ$), lo que se debe a distorsiones en la red, por sustitución de iones. Empleando NaCl como fundente se obtienen sólidos cristalinos incoloros, transparentes y anisótropos de hábito hexagonal, pequeño tamaño y distribución de tamaños homogénea. El análisis con DRX (figura 1) indica que se trata de una mezcla de dos fases cristalinas, el componente mayoritario es un cloroapatito (ICDD #70-793) de fórmula $\text{Ca}_{9,7} \text{P}_{6,04} \text{O}_{23,89} \text{Cl}_{2,35} (\text{OH})_{2,01}$ que cristaliza en el sistema hexagonal, acompañado por un fosfato cálcico parcialmente sustituido con sodio, $\beta\text{-NaCaPO}_4$ (ICDD #29-1193), que cristaliza en el sistema rómbico. Los ensayos realizados en CaCl_2 dan como resultado cristales con buena relación de aspecto, hábito hexagonal, incoloros, y anisótropos figura 2(c, d). El análisis con DRX (figura 1) muestra que se trata de cloroapatito sintético, $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$. A partir de los resultados obtenidos se puede decir que además de influir la temperatura de fusión de la sal, también afecta la composición de la misma.

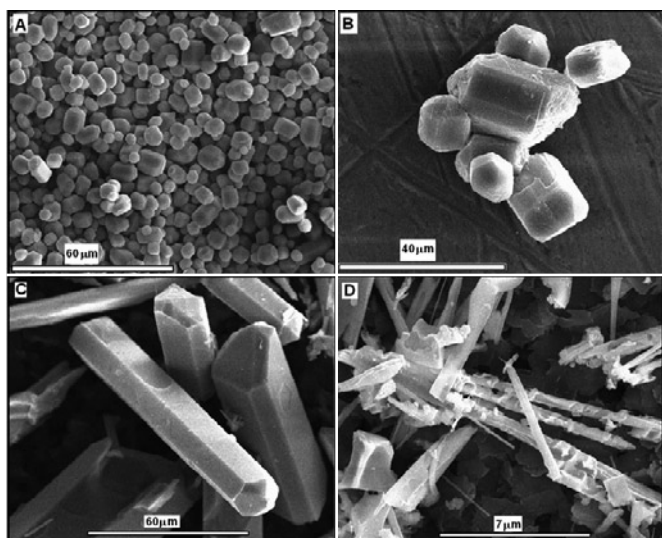


Figura 2. Análisis de la morfología de los monocristales obtenidos empleando distintos fundentes. **a)** Fundente KCl: se observa la presencia de una fase cristalina con una distribución de tamaños muy homogénea, sin embargo los monocristales presentan baja L/D (en torno a 1), con hábito pseudo-hexagonal poco facetado; **b)** Fundente NaCl, en este caso se puede apreciar la presencia de dos morfologías, algunos cristales tienen un aspecto pseudo-hexagonal, sin embargo ambas fases cristalinas tienen una relación L/D baja (en torno a 1); **c)** y **d)** Fundente CaCl_2 : en este experimento se obtienen monocristales con morfología "whisker" (d), elevada relación de aspecto L/D, y hábito hexagonal bien facetado.

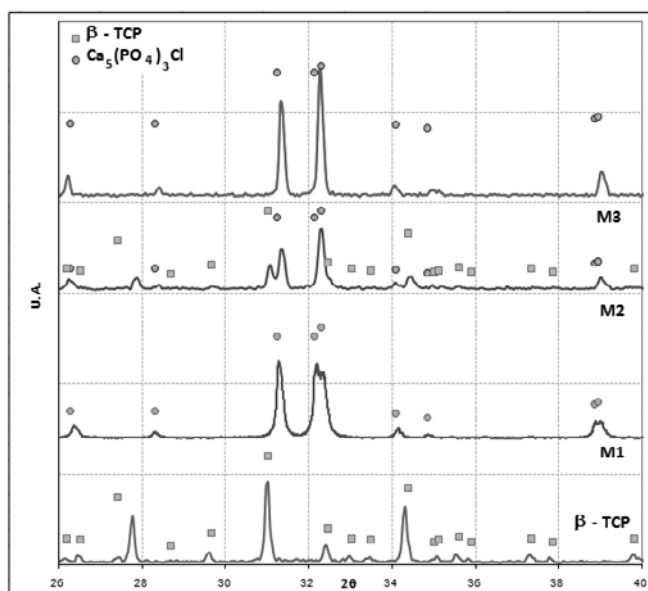


Figura 3. En esta figura se incluye el seguimiento mediante DRX de la influencia de la proporción material/fundente en base al diagrama de fases que se incluye en la figura 6. **a)** DRX para la mezcla **M1** (25% en peso de $\beta\text{-TCP}$, 75% en peso de CaCl_2); **b)** DRX para la mezcla **M2** (mezcla estequiométrica $\beta\text{-TCP}/\text{CaCl}_2$ (ec. 1)) se utiliza la mezcla sin adición de fundente; **c)** **M3** (25% en peso de **M2** (mezcla estequiométrica $\beta\text{-TCP}/\text{CaCl}_2$ (ec. 1)), 75% en peso de fundente NaCl). En los tres casos está presente la fase $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$.

TABLA 1. RELACIÓN DE MEZCLAS EMPLEADAS PARA EL CRECIMIENTO DE CLOROAPATITO

MEZCLA	M1	M2	M3
β -TCP/ CaCl_2	1/3 (peso)	3/1 (en moles) (ec. 1)	3/1 (en moles) (ec.1)
Fundente	CaCl_2	Sin fundente	NaCl
Condiciones (% en peso)	Exceso de fundente CaCl_2 (25% β -TCP, 75% CaCl_2)	Mezcla estequiométrica sin adición de fundente (89.33% β -TCP, 10.67% CaCl_2)	Mezcla estequiométrica M2 Fundente NaCl (25%M2 +75% NaCl)

Esto se debe a la diferencia de tamaños, y movilidad de los iones presentes en el baño (K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , y Cl^-). En un baño de KCl , el β -TCP evoluciona a cristales de aspecto pseudohexagonal, con una composición similar al hidroxiapatito. Los resultados obtenidos indican que los iones K^+ y Cl^- entran en la red cristalina. Sin embargo en presencia de NaCl se obtienen fases cristalinas diferentes, debido a la diferencia de tamaños entre el K^+ y el Na^+ .

En la figura 2 se muestra imágenes obtenidas con microscopía electrónica de barrido de la morfología de las fases cristalinas que se forman en los tres baños salinos. Tras estudiar la composición y morfología de las fases que se forman en los tres fundentes empleados en este trabajo, estudiamos la influencia de la proporción material/fundente, y la velocidad de enfriamiento empleando CaCl_2 únicamente como fundente.

3.2. Influencia de la relación material/fundente

Se ha estudiado la influencia de la proporción de sal en la mezcla de partida. La reacción entre el material ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$) y el fundente(CaCl_2) transcurre como se indica en la ecuación 1. Se han realizado tres mezclas tal y como se describe en la tabla 1.



Los ensayos se realizaron a una temperatura de trabajo de 1100°C , con una permanencia en el fundido salino de 30 min. Empleando las mezclas **M1**, **M2** y **M3** se obtiene en los tres casos un material en el que está presente cloroapatito, cuya composición es $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$ (ICDD #33-271), esto se observa con el análisis EDX (figura 4(b)), sin embargo este cloroapatito está presente con distinta morfología o acompañado de otras fases en función de la mezcla utilizada (**M1**, **M2** y **M3**) (figuras 3 y 4). El análisis con DRX de estos ensayos se muestran en la figura 3. En el ensayo **M2** la muestra obtenida no contiene monocristales, como se observa en la figura 4(a), se obtiene un sólido sinterizado de cloroapatito, acompañado de restos del TCP de partida (figura 3) que permanece sin reaccionar. En el caso **M3** se obtiene un polvo cristalino formado por monocristales de $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$ de hábito hexagonal, baja relación de aspecto y distribución de tamaños homogénea, como se observa en la figura 4(c, y d). A partir de la mezcla **M1** se obtienen gran cantidad de monocristales de cloroapatito, con buena relación de aspecto, la mayoría con un tamaño en torno a $200\text{--}400\ \mu\text{m}$, estos cristales macroscópicos están acompañados de polvo, que tras analizarlo con MEB se comprueba que se trata de "whiskers" de cloroapatito (figura 4(e)) con la misma morfología y composición que los cristales macroscópicos (figura 4(f)). De manera que se obtiene una

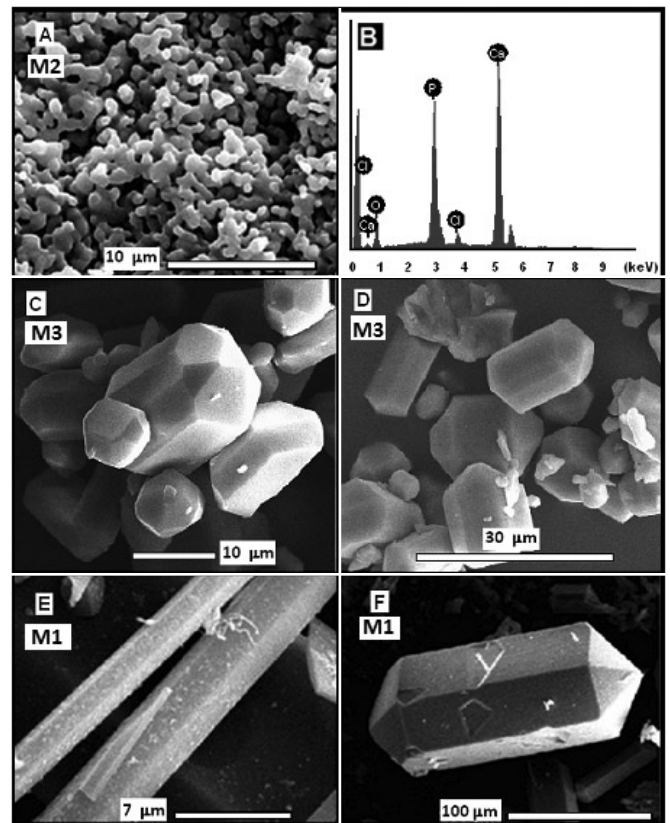


Figura 4. Estudio de la influencia de la proporción material/fundente (**M1**, **M2** y **M3**) en la morfología. a) Imagen obtenida con MEB de la muestra obtenida a partir de **M2**, se observa que no hay monocristales, la muestra consiste en una pieza de cloroapatito sinterizado, la ausencia de fundente impide la formación de monocristales, quedando restos de β -TCP sin reaccionar. b) microanálisis EDX de las muestras de cloroapatito a), c), d), e) y f). Imágenes c) y d) imágenes obtenidas con MEB de los monocristales obtenidos a partir de la mezcla **M3**, esta mezcla estequiométrica en presencia de un fundente con distinta composición (NaCl) favorece la formación de pequeños monocristales con baja relación de aspecto (L/D en torno a 1). e) y f) imágenes obtenidas con MEB de los monocristales obtenidos a partir de la mezcla **M1**. Cuando se trabaja con un exceso de fundente, condiciones **M1** (mezcla 25% en peso de β -TCP, 75% en peso de CaCl_2), se obtienen los mejores resultados (imágenes e, f).

mezcla de “whiskers” con diferentes tamaños, la separación granulométrica de estos monocristales podría ser interesante para la aplicación de las agujas de cloroapatito (figura 4(e,f)) como fase de refuerzo en biocerámicas y cementos óseos de fosfatos cálcicos.

3.3. Influencia de la velocidad de enfriamiento

En este apartado se estudia la influencia de la velocidad de enfriamiento, para mejorar la relación de aspecto L/D de los monocristales de cloroapatito para su posterior aplicación como fase de refuerzo. Para ello se parte de las condiciones que proporcionan los mejores resultados, utilizando la mezcla M1 se estudia la influencia del método de enfriamiento, en la composición y morfología de los monocristales de cloroapatito. En la figura 5 se muestran los análisis obtenidos por DRX, de las muestras sometidas a tres modos de enfriamiento. Utilizando el enfriamiento E1 (10°C/min) tras la permanencia, se obtienen monocristales de cloroapatito con hábito hexagonal con una relación de aspecto L/D baja, en torno a 3-4 figura 7(b). Al aplicar un enfriamiento controlado E2 (1°C/min) se obtiene una fase de cloroapatito con una composición diferente, cuya fórmula es Ca₂PO₄Cl (espodiosita). En este experimento se forman cristales macroscópicos con multidominios cristalinos de un tamaño medio de 2 mm figura 7(a) acompañadas de polvo policristalino con la misma composición, además se produce una carbonatación de una parte de la muestra. Esto es debido a que al someter a la muestra a un enfriamiento lento se produce la reacción peritética (ecuación 2) según el diagrama de fases del sistema CaCl₂-Ca₃(PO₄)₂ (figura 6) entre los whiskers de ClAp y el exceso de fundente CaCl₂.



Cuando se procede a la apertura del horno transcurrida la permanencia, procedimiento E3 (“quenching” o enfriamiento instantáneo) se obtienen fibras con la misma composición que en el ensayo E1 pero con una relación de aspecto muy buena con valores de L/D= 60-200, figura 7(c, d), el tamaño medio de estas fibras se encuentra en torno a 2-6 mm.

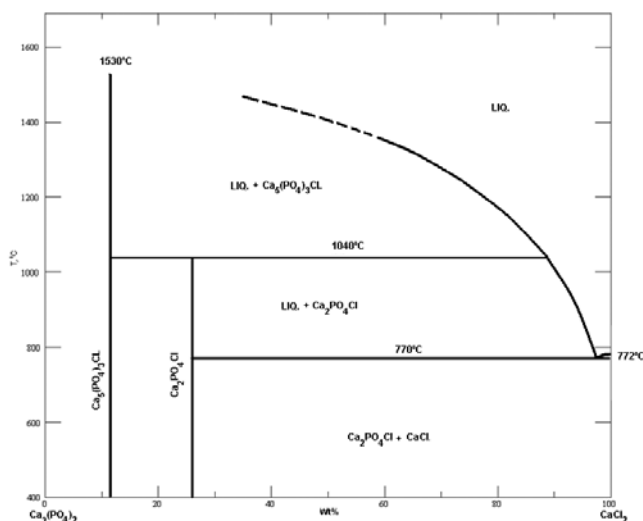


Figura 6. Diagrama de fases del sistema CaCl₂-Ca₃(PO₄)₂. R. Nacken, Zentralbl. Mineral., Geol. Palaeontol., 545-559 (1912) in ACerS-NIST Phase Equilibria Diagrams Database v 3.0

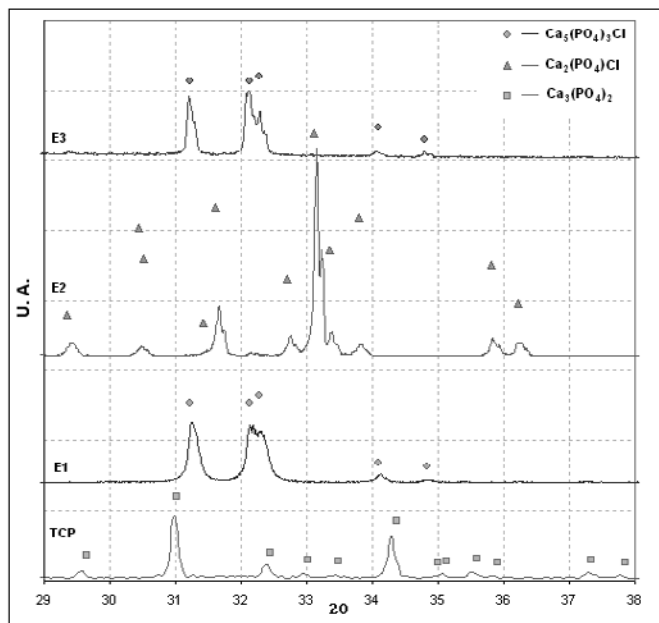


Figura 5. Influencia de la velocidad de enfriamiento en la composición de la fase obtenida. Seguimiento mediante DRX de la influencia del modo de enfriamiento. Difractogramas del material de partida y de las muestras obtenidas en los ensayos: E1 (velocidad de enfriamiento 10°C/min), E2 (velocidad de enfriamiento 1°C/min) y E3 (“quenching”). Aplicando un enfriamiento muy lento (E2) el sistema evoluciona a la formación de espodiosita Ca₂PO₄Cl (ver diagrama de fases figura 6). Al someter a la muestra a un enfriamiento instantáneo (E3) obtenemos monocristales de Ca₃(PO₄)₂Cl (ClAp).

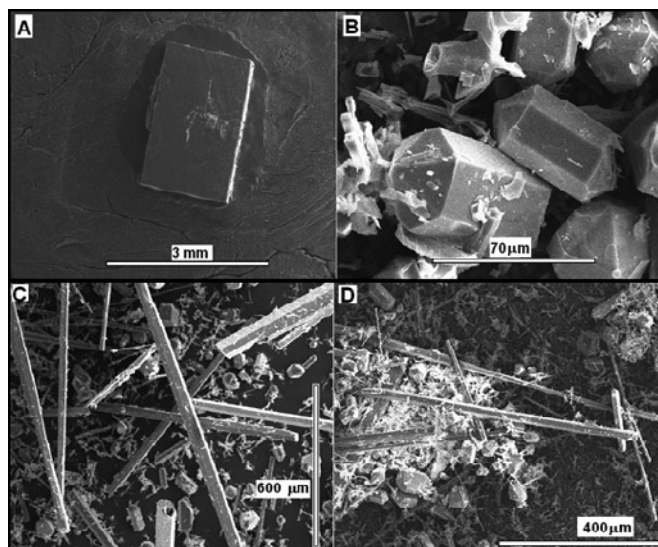


Figura 7. Influencia del modo de enfriamiento en la morfología de los monocristales empleando CaCl₂ como fundente. a) Imagen de un policristal (cristal con múltiples dominios cristalinos) de dimensiones macroscópicas obtenido en el experimento E2 (1°C/min), dicho cristal está compuesto por espodiosita (Ca₂PO₄Cl); b) morfología de los monocristales de cloroapatito ClAp (Ca₃(PO₄)₂Cl) obtenidos aplicando el enfriamiento E1 (10°C/min); c,d) Aspecto de las fibras de cloroapatito ClAp (Ca₃(PO₄)₂Cl) con el procedimiento E3 (“quenching”).

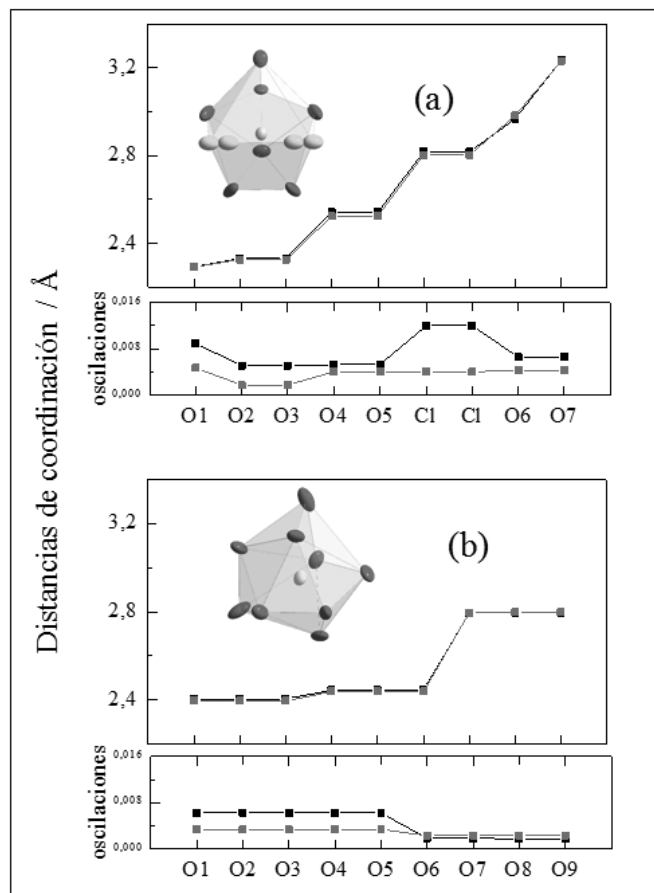


Figura 9. Análisis de la geometría de los dos tipos de complejos de coordinación de Ca (Ca1 en (a) y Ca2 en (b)) incluidos en la celdilla. En las gráficas grandes se representan las distancias de coordinación del Ca^{+2} a los átomos coordinantes. En las gráficas pequeñas se representan las oscilaciones de los valores de esas distancias teniendo en cuenta los 4 cristales de diferente morfología, medidos a ambiente y a baja temperatura. Los símbolos en rojo se refieren a las medidas a baja temperatura y en negro para los medidos a ambiente. Se incluye, insertado, el poliedro resultante de cada complejo analizado.

3.4. Estructura Cristalina de las Fibras de Cloroapatito

Del análisis estructural por difracción de Rayos X obtenemos que los cristales de cloroapatito seleccionados cristalizan en el sistema hexagonal, en el grupo espacial $P6_3/m$. En la Tabla 2 se presentan las posiciones atómicas de la unidad asimétrica de uno de los cristales analizados. Viendo en detalle la disposición espacial de los átomos dentro de los cristales analizados, podemos decir que, como ya se ha detallado en bibliografía (24,25), los tetraedros PO_4^{3-} se disponen de tal manera que obtenemos dos tipos de complejos de Ca^{+2} . El primer tipo (Ca1 en la tabla 2) coordina con 9 aniones O^{2-} , y con 7 O^{2-} y 1 Cl^- ; el otro tipo (Ca2 en la tabla 2). En la figura 8 se muestra cómo se disponen éstos tetraedros en las orientaciones (001) y (010). Hemos tomado datos de 8 monocristales diferentes de diferente morfología, 4 a temperatura ambiente y otros 4 a 100K. En la figura 9 se observa que casi no hay variación en las geometrías de los complejos analizados, manteniéndose incluso, casi invariantes, en función de la temperatura de análisis. Además, de la gráfica de las oscilaciones de los valores de distancia, podemos concluir que, viendo que las oscilaciones máximas no superan los valores de 0.009 \AA , la morfología de los cristales no influye en el contenido atómico. También parece claro que las oscilaciones de datos tomados a baja temperatura son menores, como cabía esperar, a los de temperatura ambiente.

De la figura 10 (a) podemos confirmar que el refinado obtenido de los monocristales analizados es de alta calidad ya que los WR_{all} están claramente por debajo de 0.20 y los R_{all} por debajo de 0.10. No se observa que la morfología de los cristales esté influyendo en la calidad del monocristal analizado, corroborando esto lo dicho anteriormente. La precisión de los datos del refinado de la celdilla se manifiesta en la figura 10(b), donde se observan las lógicas contracciones de los parámetros de celdilla al medir los cristales a baja temperatura. También se observa una buena correspondencia de los valores refinados con los datos de monocristal con los obtenidos en el refinado de

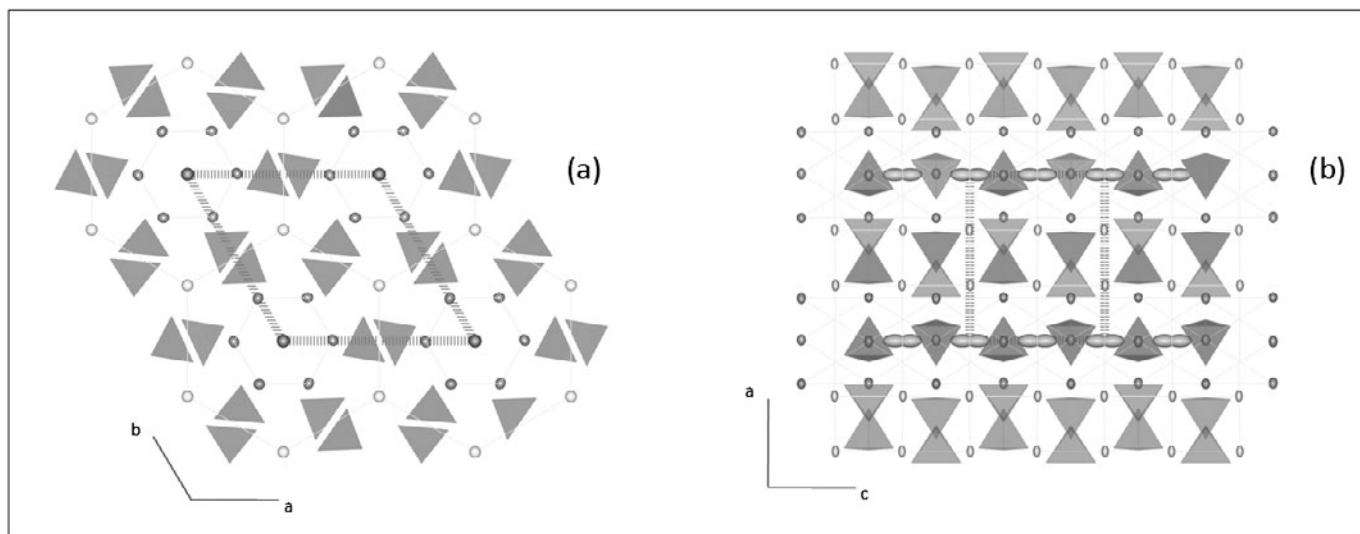


Figura 8. Representaciones en las proyecciones (001) (a) y (010) (b) de la estructura de los monocristales de cloroapatito medidos. Los tetraedros representan los PO_4^{3-} (con el P en el centro y los O en los vértices); los iones Ca^{+2} que coordinan con el Cl^- (en verde) y con 7 O^{2-} se destacan en gris; los Ca^{+2} que coordinan con 9 O^{2-} se destacan en amarillo; la celdilla elemental se representa con las líneas de puntos. Los Ca^{+2} de cada tipo se han unido para facilitar la visión del ordenamiento estructural.

TABLA 2. UNIDAD ASIMÉTRICA DE OBTENIDA DE UNO DE LOS CRISTALES DE ClAp MEDIDO A TEMPERATURA AMBIENTE.

Parámetros atómicos							
Átomo	Ox.	Wyck.	Site	S.O.F.	x/a	y/b	z/c
Ca1	+2	6h	m..	1	0.00584(7)	0.74547(7)	1/4
Ca2	+2	4f	3..	1	1/3	2/3	-0.0035(1)
P1	+5	6h	m..	1	0.37492(9)	0.96725(8)	1/4
O2	-2	6h	m..	1	-0.3436(2)	0.5077(2)	1/4
O3	-2	12i	1	1	-0.08683(18)	0.64688(19)	-0.0666(2)
O4	-2	6h	m..	1	0.1279(2)	0.5930(2)	1/4
Cl1	-1	4e	3..	0.5	0	1.00000	0.4413(3)

los datos de polvo cristalino. En la figura 11 se muestra la calidad del ajuste Le Bail.

3.5. Conclusiones

El objetivo de este trabajo ha consistido en optimizar el procedimiento para obtener “whiskers” con una composición similar a la del hueso para su posible aplicación como fase de refuerzo en biocomposites o cementos de fosfatos cálcicos. Para ello se ha estudiado la obtención de “whiskers” a partir de polvos de β -TCP de elevada pureza, con distintas sales de diferentes puntos de fusión. Se han comparado los efectos del uso de KCl, NaCl y CaCl_2 en la obtención de “whiskers” de cloroapatito. El tamaño y la relación de aspecto de estos monocristales, están fuertemente influenciados por las condiciones de operación. El tratamiento térmico durante el enfriamiento de la muestra ejerce una importante influencia en la morfología y composición de los monocristales.

A partir de los resultados obtenidos podemos concluir que los mejores resultados se obtienen utilizando CaCl_2 como fundente en exceso (25% β -TCP, 75% CaCl_2), y aplicando al fundido un enfriamiento instantáneo “quenching”. Con estas condiciones se obtiene una fase única de monocristales de cloroapatito $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$, con

alta relación de aspecto y hábito hexagonal. La estructura cristalina de estos “whiskers” de ClAp se ha obtenido a partir de datos de difracción de rayos X de monocristal y de polvo cristalino. De estos análisis estructurales podemos concluir que la morfología de los “whiskers” obtenidos no influye en la calidad y contenido atómico del monocristal, además de que, en vista de la correspondencia entre los valores de los parámetros de celdilla de los refinados con los datos de monocristal y de polvo cristalino, los datos estructurales de alta calidad obtenidos son generalizables para toda la muestra analizada.

Estos “whiskers” podrían tener interés tecnológico para ser utilizados como fase de refuerzo en biocerámicas y cementos de fosfatos cálcicos.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido parcialmente financiado con cargo al Programa María Barbeito de la Consellería de Innovación e Industria de la Xunta de Galicia, por el Fondo Social Europeo. También por el proyecto CENIT INTELIMPLANT (Ministerio de Ciencia e Innovación).

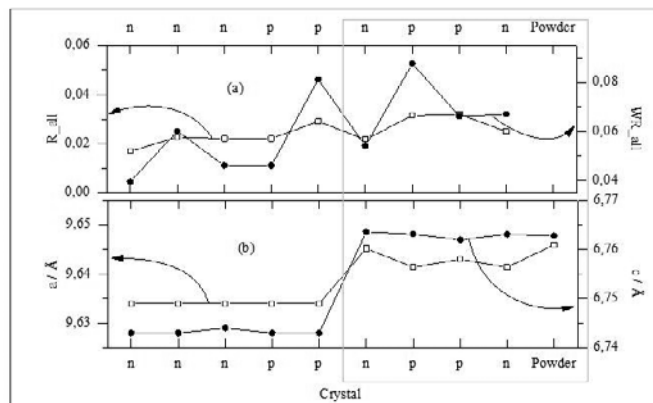


Figura 10. (a) representación de los factores de acuerdo WR_{all} y R_{all} del refinado estructural de los monocristales analizados. Los símbolos p y n se refieren a que son cristales tipo prisma o tipo aguja, respectivamente. (b) representación de los parámetros de celdilla a y c hexagonales para los diferentes cristales. En esta gráfica se incluyen los valores de los parámetros de celdilla obtenidos del refinado Le Bail de la muestra en polvo cristalino (dato señalado como “powder” en la gráfica). Los datos que están dentro del recuadro gris han sido obtenidos a temperatura ambiente y a baja temperatura (100K) los otros.

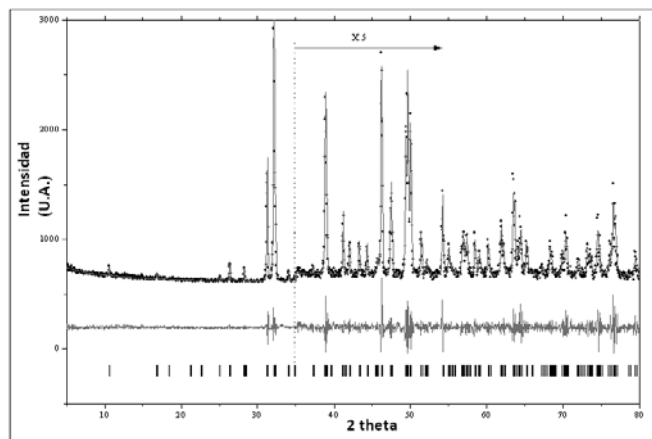


Figura 11. Figura resultante del ajuste Le Bail de la medida tomada a la muestra policristalina. Los datos a partir de $2\theta=35$ grados se multiplicaron por 5 (indicado en la gráfica) para facilitar la visión de la calidad del ajuste: ($R_p=10.10$ y $R_{wp}=7.87$). Los puntos en negro son los datos experimentales, la línea en rojo es el ajuste experimental y el residuo del ajuste, y las líneas discontinuas presentan los valores de 2θ donde están los picos asociados a la métrica analizada.

BIBLIOGRAFÍA

1. J. O. Hollinger, J. Brekke, E. Gruskin, D. Lee. «Role of bone substitutes». *Clin. Orthop.*, 324 (1996), 55-65.
2. L. Hench. «Bioceramics». *J. Am. Ceram. Soc.*, **81** (7) (1998), 1705-28.
3. M. Jarcho. «Phosphate ceramics as hard tissue prosthetics». *Clin. Orthop. Relat. Res.*, 157 (1981) 259-78.
4. G. Daculsi, R. Z. LeGeros, E. Nery, K. Lynch, B. Kerebel. «Transformation of biphasic calcium phosphate ceramics *in vivo*: Ultrastructural and physicochemical characterization». *J. Biomed. Mater. Res.*, 23 (1989), 883-894.
5. J. Larsen, C. D. Carpenter, S. K. El-Rahaiby. «Bibliography on ceramic matrix composites and reinforcing whiskers, platelets, and fibers 1970-1990». *Ceramics Information Analysis Cent., West Lafayette, IN, USA. Report* (1993), (Rept. No. CIAC-SR-2; Order No. AD-A270139).
6. J. Franco, A. Souto, P. Rey, F. Guitián, A. Insua. «Procesamiento cerámico de β -TCP para la fabricación de piezas implantables». *Bol. Soc. Esp. Ceram. V. 45* [4] 265-270 (2006).
7. J. Franco, E. García-Tuñón, F. Guitián. «Obtención de monocristales de fosfato cálcico en sales fundidas a partir de β -TCP». *Perspectiva de la investigación sobre materiales en España en el siglo XXI. Volumen II. Servicio de Publicaciones de la Universidad de Vigo. IX Congreso Nacional de Materiales. Vigo 2006.*
8. A. C. Tas. «Molten salt synthesis of calcium hydroxyapatite whiskers». *Journ. Americ. Ceram. Soc.* 84(2) 295-300 (2001).
9. S. Jalota, S. B. Bhaduri, A. C. Tas. «In vitro testing of calcium phosphate (HA, TCP, and biphasic HA-TCP) whiskers». *Journ. Biomed. Mat. Res. (Part A)* 78 A(3) 481-490 (2006).
10. W. Suchanek, M. Yashima, M. Kakihana, M. Yoshimura. «Processing and mechanical properties of hydroxyapatite reinforced with hydroxyapatite whiskers». *Biomaterials* 17 (1996) 1715-1723.
11. S. Jalota, A. C. Tas, S. B. Bhaduri. «Microwave-assisted synthesis of calcium phosphate nanowhiskers». *Journal of Materials Research*, 19(6), (2004) 1876-1881.
12. R. K. Roeder, M. M. Sproul, C. H. Turner. «Hydroxyapatite whiskers provide improved mechanical properties in reinforced polymer composites». *J. Biomed. Mater. Res. A.* 2003 Dec 1; 67(3):801-12.
13. W. Suchanek, M. Yashima, M. Kakihana, M. Yoshimura. «Processing and mechanical properties of hydroxyapatite reinforced with hydroxyapatite whiskers». *Biomaterials* 17 (1996) 1715-1723.
14. F. A. Müller, U. Gbureck, T. Kasuga, Y. Mizutani, J. E. Barralet, U. Lohbauer. «Whisker-reinforced calcium phosphate cements». *J. Am. Ceram. Soc.*, 90 [11] 3694-3697 (2007).
15. B. Viswanath, N. Ravishankar. «Biphasic Composite of Tricalcium Phosphate Reinforced with Hydroxyapatite Whiskers». *Mater. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 898E* © 2006 Materials Research Society 0898-L05-20.1.
16. K. Teshima, K. Yubuta, S. Ooi, T. Suzuki, T. Shishido, S. Oishi. «Environmentally Friendly Growth of Calcium Chlorapatite Whiskers from a Sodium Chloride Flux». *Crystal Growth & Design* 6(11) 2538-2542 (2006).
17. L. Saadi, R. Moussa, A. Samdia, A. Mosset. «Synthesis of Mullite Precursors in Molten Salts. Influence of the Molten Alkali Nitrate and Additives». *Journ. Eur. Ceram. Soc.* 19 (1999) 517-520.
18. S. S. Bayya, R. L. Snyder. «Growth of anisotropic shaped superconducting particles in the Tl-Ba-Ca-Cu-O system». *Physica C: Superconductivity and Its Applications (Amsterdam, Netherlands)* 208(1-2) (1993), 69-78.
19. S. Hashimoto, A. Yamaguchi. «Synthesis of needlelike mullite particles using potassium sulfate flux». *Jour. Eur. Ceram. Soc.* 20 (2000) 397-402.
20. C. Zongying, X. Xianran, J. Ranbo, L. Guirong, X. Qifeng. «Large-scale synthesis of $Pb_{1-x}La_xTiO_3$ ceramic powders by molten salt method». *Journal of Alloys and Compounds* 420 (1-2) 273-277 (2005).
21. Z. Li-Hui, H. Qing-Wei, G. Hui. «Preparation of acicular strontium barium potassium niobate seed crystals». *Jour. Crystal Growth* 267 (2004) 199-203.
22. X. Ping-Hua, K. Yoshiaki, W. Koji. «Synthesis of layer-structured ferroelectric Bi_2NbTiO_7 plate-like seed crystals». *Materials Letters* 59 (2005) 1876-1879.
23. P. H. Schlesinger, H. C. Blair, S. L. Teitelbaum, J. C. Edwards. «Characterization of the Osteoclast Ruffled Border Chloride Channel and Its Role in Bone Resorption». *Journal of Biological Chemistry* Vol. 272 30(25) 18636-18643, (1997).
24. T. J. White, Dhong Zhili. «Structural derivation and crystal chemistry of apatites». *Acta Cryst.* (2003) **B59**, 1-6.
25. J. Y. Kim, R. R. Fenton, B. A. Hunter, B. J. Kennedy. «Powder diffraction studies of synthetic calcium and lead apatites». *Aust. J. Chem.*, 2000, **53**, 679-686.

Recibido: 24-11-08

Aceptado: 8-06-09

