

Formación de hidroxiapatita, $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$, en presencia de silicatos

Formation d'hydroxyapatite, $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$, en milieu silicate

A. DIOURI*; A. BOUKHARI*; J. ARIDE**; F. PUERTAS*** et T. VÁZQUEZ***

Fecha de recepción: 11- VII- 94.

RESUMEN

La hidroxiapatita, $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ (HAp), es una fase cristalina que tiene diversas aplicaciones en el ámbito de determinados cementos especiales. Esa fase juega un importante papel en las reacciones de cementos utilizados en medicina para la reconstrucción de funciones del esqueleto. Se utiliza también para mejorar propiedades de materiales de aplicación odontológica. Por otra parte, se está estudiando para desarrollar conglomerantes cerámicos.

En el presente trabajo se estudia la compatibilidad en estado sólido de la HAp con $\beta\text{-C}_2\text{S}$ y C_3PS utilizando, a presión atmosférica y recinto abierto, composiciones en la zona rica en cal del sistema $\text{CaO} - \text{SiO}_2 - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{H}_2\text{O}$ dentro de los límites siguientes: CaO : 67-71 %; SiO_2 : 3-18%; P_2O_5 : 9-29% (en peso). El tratamiento térmico se realizó en estado sólido y en atmósfera abierta. La identificación de las fases se realizó a través de Difracción de Rayos X, Espectroscopia de Absorción Infrarroja y Análisis Térmico Diferencial.

Se define una pequeña zona del diagrama de composición: CaO : 69,5-70%; P_2O_5 : 16,2-19,5%; SiO_2 : 11,1-13,6%. En este campo las fases cristalinas compatibles en estado sólido, formadas a 1.000°C, son HAp, $\beta\text{-C}_2\text{S}$ y C_3PS .

ABSTRACT:

Hydroxyapatite $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ (HAp) is a crystalline phase which has several applications within the domain of special cements. This phase takes an important role in the cement reactions for the reconstruction of skeletal functions (medical domain). It is used also to improve properties of dental material. On the other hand, it is investigated to develop chemically bonded ceramics.

In this paper we study the formation of HAp with $\beta\text{-C}_2\text{S}$ and C_3PS , using some compositions in the rich lime portion of the system $\text{CaO-SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-H}_2\text{O}$ (at atmospheric pressure and open system). These compositions lie in the range of: CaO -67-71%; SiO_2 -3-18%; P_2O_5 -9-29% (Wt%). The preparations are made using solid state reactions, with thermal treatment at open system. The identification of phases was carried out using X-ray diffraction, Infra-Red absorption and Differential Thermal Analysis.

We delimit a spectroscopy little domain lies in the range of CaO -69,5-70%; P_2O_5 -16,2-19,5%; SiO_2 -11,1-13,6%. Within this domain, the crystalline phases solid state compatibility at temperature near 1000°C are HAp, $\beta\text{-C}_2\text{S}$, C_3PS .

INTRODUCCIÓN

Desde hace muchos años, numerosos conglomerantes hidráulicos han sido sintetizados a partir de composiciones conocidas en los sistemas CaO-SiO_2 y

INTRODUCTION

Depuis longtemps, plusieurs liants hydrauliques sont synthétisés à partir de compositions connues dans les systèmes CaO-SiO_2 et $\text{CaO-P}_2\text{O}_5$. Ces dernières années

(*) Laboratoire de Chimie du Solide Appliquée. Département de chimie. Faculté des sciences. Av. Ibn Batouta- Rabat- Maroc.

(**) Laboratoire de physico - chimie des matériaux, E.N.S. Takaddoum. BP. 5118 - Rabat - Maroc.

(***) Instituto Eduardo Torroja. C/ Serrano Galvache, s/n. 28033 - Madrid / España.

CaO-P₂O₅. En tiempos recientes, han sido publicados diversos trabajos (1)(2) acerca del estudio de nuevas composiciones en el sistema CaO-SiO₂-P₂O₅-H₂O. Estos trabajos se refieren en particular a la determinación de las condiciones de formación de la fase microcristalina (HAp) hidroxiapatita: Ca₅(PO₄)₃OH.

Esta fase tiene numerosas aplicaciones en diversos ámbitos donde se utilizan cementos especiales. Por ejemplo, juega un papel importante en las reacciones de consolidación para la reconstitución de las funciones del esqueleto (3-7). En el ámbito de la odontología, la reacción entre el C₄PS y CaHPO₄ permite la formación del HAp responsable de las resistencias y del endurecimiento rápido (8) como producto final. Para los cementos portland, MATKOVIC y otros (9) han demostrado que la fase belítica C₂S dopada con HAp puede estabilizarse en las formas polimorfas β y α', fases que desarrollan altas resistencias con su hidratación.

JIASHAN y colab. (1-2) estudiaron el desarrollo de Cerámicas Químicamente Combinadas (Chemically Bonded Ceramics- CBC). El sistema sol-gel les ha permitido sintetizar nuevos materiales a base de hidroxiapatito. Las composiciones estudiadas por esos investigadores se sitúan en los rangos composicionales siguientes: CaO= 45-65%; P₂O₅: 29-50%; SiO₂= 4-20%. Las fases cristalinas sintetizadas para estas composiciones son: Ca₅(PO₄)₃(OH), γ-C₂S ó β-C₂S y C-S-H cristalizado. La hidratación de estas fases produce los geles C-S-H y C-S-P-H que favorecen la unión entre los cristales y contribuyen al desarrollo de altas resistencias mecánicas.

El presente trabajo tiene como objetivo estudiar nuevas composiciones en la región rica en CaO, en el sistema CaO-SiO₂-P₂O₅, situadas en el área siguiente: CaO= 67-71%; P₂O₅= 9-29%; SiO₂= 3-18%. Se demuestra la formación de las fases HAp en presencia de belita β-C₂S y silicocarnotita, C₄PS, por reacciones en estado sólido y en atmósfera libre, a temperaturas comprendidas entre 900 y 1.000°C.

PARTE EXPERIMENTAL

PREPARACIÓN

Las composiciones estudiadas se representan en la Fig. 1 y corresponden al diagrama CaO-SiO₂-P₂O₅. La composición química de cada punto se representa en la Tabla I.

Los productos de partida son: CaCO₃, SiO₂ (Cuarzo) y fosfato diamónico (NH₄)₂HPO₄. Las muestras se

de nombreux travaux [1,2] ont porté sur l'étude de nouvelles compositions dans le système CaO-SiO₂-P₂O₅-H₂O. Ces travaux concernent en particulier la détermination des conditions de formation de la phase microcristalline hydroxy-apatite Ca₅(PO₄)₃OH (HAp).

Cette phase a des applications multiples dans plusieurs domaines d'utilisation des Ciments spéciaux. Elle joue, par exemple, un rôle important dans les réactions de cémentation pour la reconstitution des fonctions squelettiques [3,7]. Dans le domaine de la dentisterie, la réaction entre C₄P et CaHPO₄ permet la formation l'HAp comme produit final responsable des résistances et d'un durcissement rapide [8]. Pour les ciments Portland, Matkovic et al. [9] ont montré que la phase bélite C₂S dopée, par l'HAp, peut être stabilisée sous les variétés β et α'. Celles-ci après hydratation développent des résistances importantes.

Jiashan et al. [1,2] ont étudié le développement de céramiques à liaisons chimiques (Chemically Bonded Ceramics) (CBC). La méthode sol-gel leur a permis de synthétiser de nouveaux matériaux à base d'hydroxyapatite. Les compositions étudiées par ces auteurs sont situées dans le domaine CaO-45-65%, P₂O₅-29-50%; SiO₂-4-20%. Les phases cristallines synthétisées pour ces compositions sont Ca₅(PO₄)₃(OH), γ-C₂S ou β-C₂S et C-S-H cristallin. L'hydratation de ces phases donne les gels C-S-H et C-S-P-H qui contribuent au développement de fortes liaisons entre les grains des cristaux et favorisent des résistances mécaniques élevées.

Le présent travail a pour objet l'étude de nouvelles compositions dans la région riche en CaO du système CaO-SiO₂-P₂O₅-H₂O. Ces compositions sont situées dans le domaine: CaO = 67-71%; P₂O₅ = 9-29%; SiO₂ = 3-18%. Ce travail montre la formation par des réactions à l'état solide sous atmosphère libre, de la phase HAp en présence des phases bélite β-C₂S et silicocarnotite C₄PS à des températures situées entre 900 et 1000°C.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

PRÉPARATION

Les compositions étudiées sont représentées sur la figure-1, par les points indiqués dans le diagramme ternaire CaO-SiO₂-P₂O₅. La composition chimique de chaque point est donnée dans le tableau I.

Les produits de départ sont CaCO₃ (préalablement étuvé), SiO₂ (Quartz) et le diammonium de phosphate

sometieron a diferentes tratamientos térmicos comprendidos entre 300 y 900°C. Con el fin de disminuir el tamaño de grano y aumentar la reactividad del CaCO_3 , se realizaron varias homogeneizaciones utilizando acetona o etanol, como medios dispersantes, a cada temperatura de tratamiento. Durante algunos días las muestras se mantienen a temperaturas comprendidas entre 900 y 1.000°C.

Las muestras fueron analizadas a través de Difracción de Rayos X, Espectroscopía IR y Análisis Térmico Diferencial.

$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$. Les échantillons sont traités lentement à différentes températures situées entre 300°C et 900°C. Afin de diminuer la granulométrie et d'augmenter la réactivité de CaCO_3 , un broyage dans de l'acétone pure ou l'éthanol, est effectué lors de chaque changement de température de traitement. Un recuit de quelques jours est réalisé à des températures comprises entre 900°C et 1000°C, pour tous les échantillons, après compactage.

Les analyses sont ensuite effectuées par diffraction des rayons X, spectroscopie I.R. et Analyse Thermique Différentielle.

TABLA I (TABLEAU I)

Composición Química de las muestras estudiadas (Composition chimique des échantillons étudiés)

Muestra (Echantillon)	% en peso (masse) CaO	% en peso (masse) SiO_2	% en peso (masse) P_2O_5
A	71,61	18,84	9,55
B	70,90	16,28	12,82
C	70,19	13,66	16,14
D	69,45	11,02	19,53
E	68,54	6,93	24,53
F	67,55	2,83	29,61

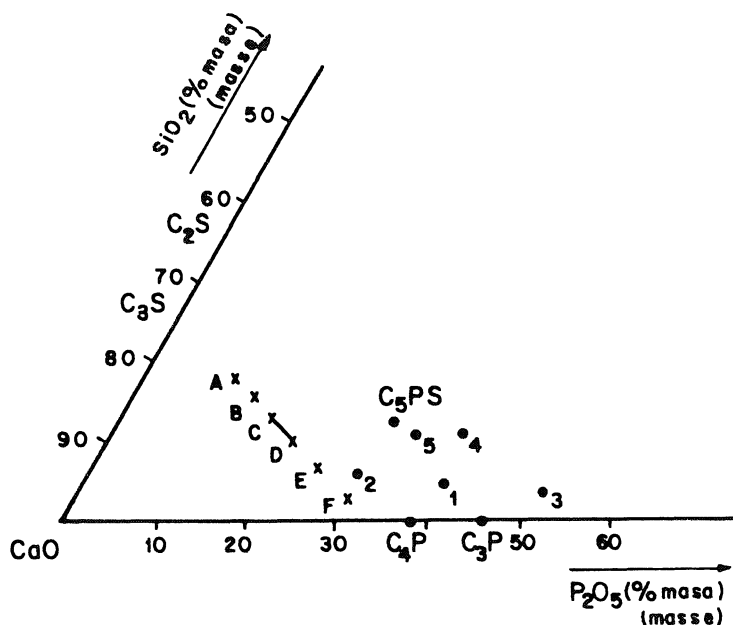


Fig.1.- Diagrama CaO-SiO₂-P₂O₅ mostrando las composiciones (A-F) (x) estudiadas, en comparación a las (1-5) dadas (•) por JASHAN (1).

Fig.1.- Diagramme CaO-SiO₂-P₂O₅ montrant les compositions (A-F) (x) étudiées, par comparaison aux compositions (1-5) (•) données par JASHAN

RESULTADOS

-Difracción de Rayos X:

Las fases obtenidas y las cantidades estimadas se aprecian en la Tabla II y en la Fig. 2 se muestran los correspondientes difractogramas.

En todas las preparaciones, se identifican las fases HAp, $[Ca_5(PO_4)_3(OH)]$, belita, $\beta-C_2S$ y silicocarnotita ($5CaO.SiO_2.P_2O_5$). Las cantidades de belita obtenidas son más importantes para las composiciones ricas en SiO_2 , y las proporciones de HAp son mayores para las regiones más ricas en P_2O_5 . La silicocarnotita está en baja proporción en todas las composiciones estudiadas.

Las muestras, en las que la composición se encuentra entre los puntos C y D, presentan una compatibilidad idéntica y contienen solamente las tres fases: HAp, $\beta-C_2S$ y C_3PS , sin aparecer los productos de partida, ni CaO libre. Las otras composiciones contienen siempre CaO y una mezcla de (HAp), $\beta-C_2S$, C_3PS ; el CaO libre se transforma, con el contacto del aire húmedo, en $Ca(OH)_2$ y $CaCO_3$.

RÉSULTATS

Diffraction X:

Les spectres des échantillons obtenus après trempe à l'air ou refroidissement lent sont identiques. Les phases identifiées et les quantités estimées sont indiquées dans le tableau II; et la figure 2. montre les diffractogrames correspondants.

Pour toutes les préparations, les phases: (HAp) $[Ca_5(PO_4)_3(OH)]$; bélite $\beta-C_2S$ et silicocarnotite ($5CaO.SiO_2.P_2O_5$) sont identifiées. Les quantités de la bélite $\beta-C_2S$ sont plus importantes pour les compositions riches en SiO_2 , et les quantités de l'HAp plus grandes vers les régions riches en P_2O_5 . Des faibles quantités de silicocarnotite sont présentes dans toutes les compositions du domaine étudié.

Les échantillons dont la composition est située entre les points C et D présentent une constitution identique et contiennent seulement les trois phases HAp, $\beta-C_2S$ et C_3PS , sans la présence des produits de départ, ni de CaO libre. Les autres compositions conduisent toujours à la formation de quantités de CaO, en plus du mélange (HAp, $\beta-C_2S$, C_3PS), ces quantités supplémentaires de CaO se transforment au contact de l'air et l'humidité en $Ca(OH)_2$ et $CaCO_3$.

TABLA II (TABLEAU II)
Fases identificadas por difracción de rayos X en las muestras
(Phases identifiées par diffraction X dans les échantillons)

Muestras (Echantillons)	Fases identificadas (Phases identifiées)					
	$Ca_5(PO_4)_3OH$	$\beta-C_2S$	C_3PS	CaO	$Ca(OH)_2$	$CaCO_3$
A	++	++	+	-	+	++
B	+++	++	+	+	+	o
C	+++	+	+	-	-	-
D	+++	+	+	-	-	-
E	+++	+	+	+++	-	-
F	+++	o	o	+++	-	-

(A,...F) tratadas a (cuits à) 1000°C
+++ : abundante (abondante)
++ : media (moyenne)
+ : debil (faible quantité)

o : trazas (traces)
- : nada (rien)

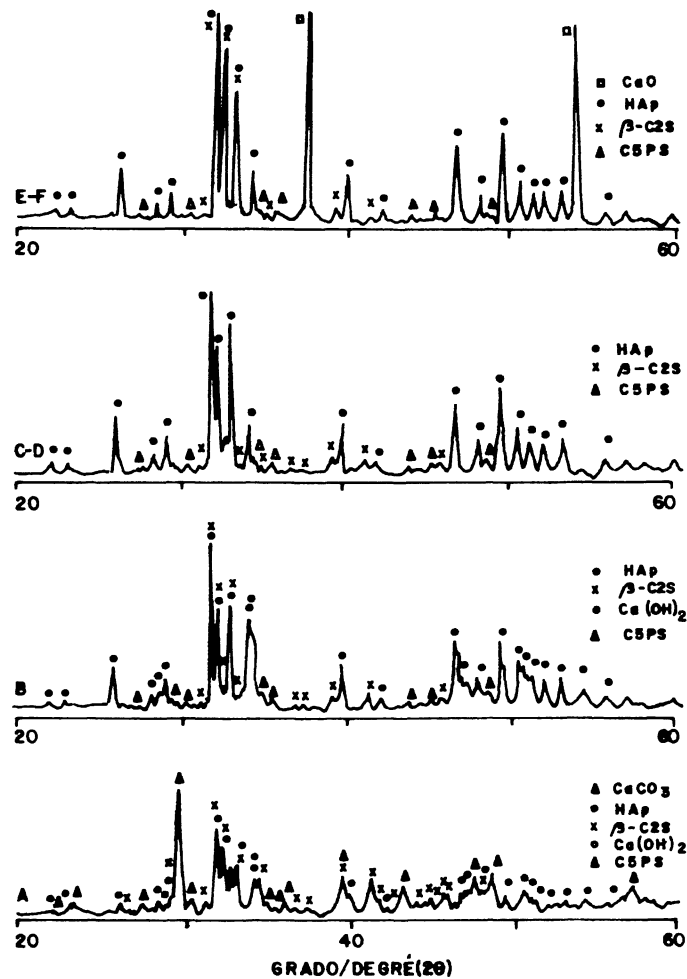


Fig.2.- Difractogramas de Rayos X de las muestras A,B, C-D y E-F.

Fig.2.- Spectres de diffraction X des echantillons A,B, C-D et E-F.

Espectroscopia IR

En la Fig. 3 se dan los espectros IR obtenidos para las mismas muestras, entre 400 cm^{-1} y 3.800 cm^{-1} . Los espectros que han resultado idénticos no se reproducen.

En todas las composiciones estudiadas se comprueba la presencia de una banda en 1.100 cm^{-1} , que corresponde a vibraciones P-O en grupos PO_4 (10). Se considera que la presencia de esta banda se justifica por la existencia de HAp. Las bandas en 1.000 y 970 cm^{-1} son características de uniones Si-O del $\beta\text{-C}_2\text{S}$ (11). Estas absorciones se dan en todas las muestras estudiadas. Según BADDIEL y colab. (12), en el espectro IR de la hidroxilapatita, la banda de vibración de valencia OH aparece en 3.573 cm^{-1} ; y de "libración" de las moléculas de agua en 633 cm^{-1} . HARADA y colab (13) asignan las bandas en 3.550 , 1.090 , 1.040 , 960 , 602 y 575 al OH-Cl-F-apatito.

Spectroscopie I.R.:

La figure 3 rassemble les spectres I.R. des mêmes echantillons. Les spectres qui sont identiques ne sont pas reproduits. Ces spectres sont établis pour les frequences situées entre 400 cm^{-1} et 3.800 cm^{-1} .

Pour toutes les compositions étudiées, la bande à 1.100 cm^{-1} est présente. Cette bande correspond aux vibrations des liaisons P-O dans les groupements (PO_4) [10]. Nous attribuons cette bande à la présence de l'HAp. Les bandes des vibrations situées à 3.573 cm^{-1} et 633 cm^{-1} correspondent aux valences des groupes OH et aux libration des molécules d'eau de l'HAp [12]. Les vibrations à 1.000 cm^{-1} et à 970 cm^{-1} montrent l'existence des liaisons (Si-O) de $\beta\text{-C}_2\text{S}$ [13]. Ces vibrations sont observées pour tous les échantillons étudiés. Les vibrations à 1.435 cm^{-1} , 877 cm^{-1} et 712 cm^{-1} indiquent ensemble, la présence de CaCO_3 , sous la forme calcite, c'est le cas des echantillons A et B.

Las bandas en 1.435, 877 y 712 cm^{-1} de los espectros de las muestras A y B indican la presencia de CaCO_3 (calcita).

- Análisis térmico diferencial:

El registro se efectuó a una velocidad de calentamiento y de enfriamiento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$, en atmósfera de aire y crisol de aluminio, entre las temperaturas de 25 y 1.050°C .

Los picos que aparecen durante el calentamiento de las muestras A y B corresponden a señales endotérmicas de descomposición de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ y de CaCO_3 . (Fig.4) La descomposición del $\text{Ca}(\text{OH})_2$ a 478°C , y la del CaCO_3 entre 815 y 950°C son también señaladas por otros autores (15)(17). Para la muestra A este último pico aparece en 836°C . Destacaremos que es amplio y en ocasiones comienza a 650°C , por lo que puede solapar el pico de la transición $\beta\text{-C}_2\text{S} \rightarrow \alpha'\text{-C}_2\text{S}$. Ésta tiene lugar, generalmente, a 690°C y se manifiesta por un efecto endotérmico débil. La transición inversa $\alpha'\text{-C}_2\text{S} \rightarrow \beta\text{-C}_2\text{S}$ es claramente detectable en las curvas de enfriamiento para las muestras que contienen mayores proporciones de C_2S . Esta transición comienza a 710°C y finaliza a 600°C . Ello está en consonancia con el valor de 680°C señalado por K. RAJCZYL (17) para la conversión $\alpha'\text{-C}_2\text{S} \rightarrow \beta\text{-C}_2\text{S}$.

Las curvas de ATD que corresponden a las muestras C y D-, que contienen elevadas proporciones de HAp-, son idénticas. Indica que el HAp formado en estas muestras permanece estable hasta 1.000°C .

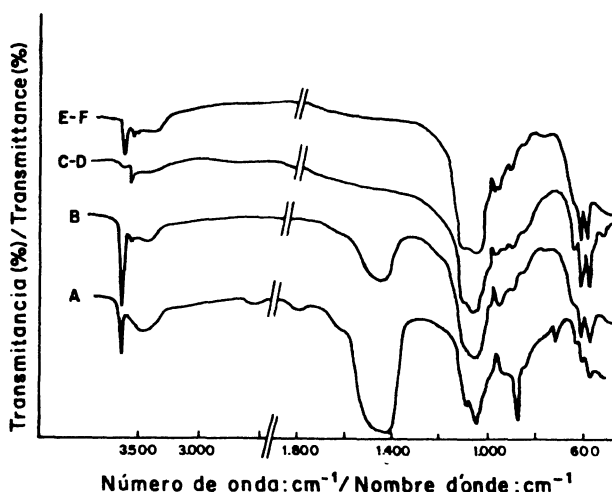


Fig.3.- Espectros I.R. de las muestras (A-F) estudiadas.
Fig.3.- Spectres I.R. des échantillons (A-F) étudiés.

Harada et al [13], assignent les bandes à 3.550, 1.090, 1.040, 960, 602 et 575 à OH-F-Cl-apatite .

Analyse Thermique Différentielle:

Les courbes d'analyse thermique différentielle (A.T.D.) sont effectuées à une vitesse de chauffe et de refroidissement de $10^\circ\text{C}/\text{min}$. dans des creusets d'alumine, entre les températures de 25 et 1050°C à l'air.

Les pics observés lors du chauffage pour les échantillons A et B, sont les pics endothermiques de décomposition de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ et de CaCO_3 (figure 4). La décomposition de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ à la température de 478°C a été aussi signalée par d'autres auteurs [7] le pic de décomposition de CaCO_3 est habituellement signalé entre les températures 815 et 950°C [15, 17]. Pour l'échantillon A, ce pic atteint son maximum à 836°C . Nous remarquons qu'il est large et commence parfois à 650°C ; de sorte qu'il peu cacher le pic de la transition $\beta\text{-C}_2\text{S} \rightarrow \alpha'\text{-C}_2\text{S}$. Celle-ci lieu normalement à 690°C et se manifeste par un effet endothermique faible. La transition inverse $\alpha'\text{-C}_2\text{S} \rightarrow \beta\text{-C}_2\text{S}$ est nettement visible sur les courbes de refroidissement pour les échantillons contenant de grandes quantités de C_2S . Cette transition commence à 710°C pour se terminer à 600°C . Cela est en accord avec la valeur de 680°C , signalée récemment par K. Rajczyl pour la transition $\alpha'\text{-C}_2\text{S} \rightarrow \beta\text{-C}_2\text{S}$ [17].

Les courbes A.T.D. qui correspondent aux échantillons C et D, contenant de grandes quantités d'HAp, sont identiques et n'ont révélé aucun pic. Cela montre que l'HAp formée ces échantillons reste stable jusqu'à 1.000°C .

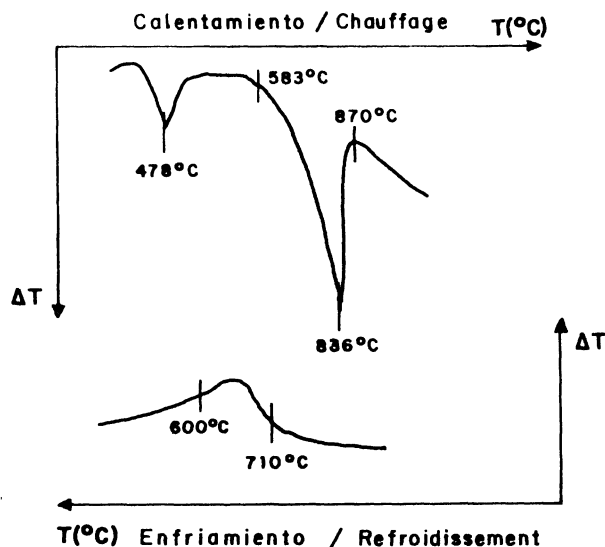


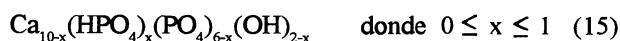
Fig.4.- Curva A.T.D. de las muestras A y B mostrando la transición $\alpha'\text{-C}_2\text{S} \rightarrow \beta\text{-C}_2\text{S}$ durante el enfriamiento.
Fig.4.- Courbe A.T.D. des échantillons A et B montrant la transition $\alpha'\text{-C}_2\text{S} \rightarrow \beta\text{-C}_2\text{S}$ lors du refroidissement.

DISCUSIÓN

Los resultados obtenidos a través de DRX, Espectroscopía IR y Análisis Térmico- Diferencial son concordantes y demuestran la formación de HAp y su estabilidad en presencia de β -C₂S y de C₃PS hasta 1.000°C, para las composiciones estudiadas. Para las situadas entre los puntos C y D, la mezcla sintetizada está formada únicamente por las fases HAp, β -C₂S y C₃PS. La ausencia de indicios de CaO libre demuestra que la reacción se ha completado para las composiciones situadas en el área [CD], es decir, CaO= 69,5-70,1; P₂O₅= 16,2-19,5%; SiO₂= 11,1-13,6%.

Se concluye que a 1.000°C las fases compatibles en estado sólido, en la zona rica en cal del sistema CaO - SiO₂ - P₂O₅ - H₂O, son exclusivamente HAp, β -C₂S y C₃PS.

La formación de HAp por reacciones en estado sólido y su estabilidad con la mezcla β -C₂S y C₃PS, en el área que hemos estudiado (CD), es interesante. Se puede explicar la reactividad del CaO (ausencia en los productos sintetizados) por la formación inicial de HAp no estequiométrico, deficitario en Ca:



Esto puede justificar los iones calcio suplementarios en el medio después de la formación de β -C₂S y C₃PS. P.W. BROWN (16) señaló que la composición variable (no estequiométrica) del hidroxiapatito permite su cristalización en un rango amplio de composiciones, viéndose favorecida esa cristalización en aquellas zonas del diagrama ternario ricas en CaO.

RICHARD (2) ha sintetizado por el método sol-gel la mezcla HAp- β -C₂S con la composición CaO = 59%; P₂O₅ = 23%; SiO₂ = 17%. Ha comprobado que la resistencia mecánica de los productos de hidratación de esta mezcla es grande: es aún más elevada que la sintetizada por JIASHAN (1) y correspondiente a HAp, τ -C₂S, C-S-H cristalino. En el presente trabajo se ha demostrado que la mezcla HAp, β -C₂S, C₃PS puede ser sintetizada simplemente a partir de su molido y tratamiento térmico a temperaturas comprendidas entre 900-1.000°C. Se puede presuponer que podría alcanzar elevadas resistencias mecánicas.

CONCLUSIÓN

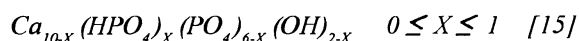
Este trabajo ha permitido realizar la síntesis, por reacción en estado sólido, de la mezcla HAp, β -C₂S, C₃PS en composiciones situadas en zonas ricas en CaO, del sistema CaO - SiO₂ - P₂O₅ -H₂O (a presión

DISCUSSION

Les résultats obtenus par les trois techniques de caractérisation (RX, IR, ATD) sont concordants et montrent tous, la formation de l'HAp et sa stabilité en présence de β -C₂S et C₃PS jusqu'à 1.000°C pour toutes les compositions étudiées. Pour les compositions situées entre les points C et D, le mélange synthétisé est formé uniquement des phases HAp, β -C₂S et C₃PS. L'absence de traces de CaO montre que la réaction est complète pour ces compositions, ce sont celles situées dans le domaine (CD): CaO - 69,5 - 70,1%; P₂O₅ - 16,2 - 19,5%; SiO₂ - 11,1 - 13,6%.

Nous déduisons qu'à la température de 1.000°C, les phases compatibles à l'état solide dans la région riche en CaO du système CaO-SiO₂-P₂O₅-H₂O sont uniquement l'HAp, β -C₂S et C₃PS.

La formation de l'HAP, par des réactions à l'état solide et sa stabilité avec le mélange β -C₂S et C₃PS dans le domaine que nous avons identifié (CD) est intéressante. Nous pouvons expliquer la réactivité de CaO (absence dans les produits synthétisés), par la formation au départ de l'HAp non-stoechiométrique, déficitaire en Ca:



Celle-ci peut évoluer en consommant les ions calcium supplémentaires dans le milieu après la formation de β -C₂S et C₃PS; comme il a été signalé par P.W. BROWN [16] la composition variable de l'hydroxyapatite permet sa cristallisation dans un domaine de composition variable suivant un parcours favorisant son enrichissement en Ca.

Richard [2] a synthétisé par la méthode sol-gel, le mélange (HAp, β -C₂S) pour la composition CaO - 59%, P₂O₅ = 23%, SiO₂ = 17 Il a montré que la résistance mécanique des produits d'hydratation de ce mélange est grande; elle est plus élevée que celle du mélange (HAp, τ -C₂S, C-S-H cristallin) synthétisé par Jiashan [1]. Le mélange (HAp, β -C₂S, C₃PS), que nous avons synthétisé par les techniques simples de broyage et traitement thermique, s'avère donc, capable de favoriser des résistances mécaniques importantes.

CONCLUSION

Ce travail nous a permis de faire la synthèse, par une réaction à l'état solide, du mélange (HAp, β -C₂S, C₃PS), dans un domaine restreint du système CaO-SiO₂-P₂O₅ (à pression atmosphérique libre; c.a.d. avec

atmosférica). En sistema abierto de humedad, los límites composicionales eran:

$\text{CaO} = 69,5 - 70,1\%$; $\text{P}_2\text{O}_5 = 16,2 - 19,5\%$; $\text{SiO}_2 = 11,1 - 13,6\%$

Las técnicas utilizadas para esta síntesis son simplemente el molido y el tratamiento térmico. La mezcla formada no contiene CaO libre. Ello puede justificarse por la naturaleza no estequiométrica del HAp.

Tomando como referencia trabajos similares, consultados en bibliografía, las mezclas sintetizadas podrían generar productos de hidratación con propiedades mecánicas resistentes.

l'humidité de l'air). Ce domaine est limité par les compositions:

$\text{CaO} = 69,5 - 70,1\%$; $\text{P}_2\text{O}_5 = 16,2 - 19,5\%$; $\text{SiO}_2 = 11,1 - 13,6\%$

Les techniques utilisées pour cette synthèse sont les techniques simples de broyage et de traitement thermique. Le mélange formé ne contient pas de CaO. Cela peut être lié à la nature non stoechiométrique de l'HAp.

Par comparaison aux résultats connus dans la littérature; les mélanges synthétisés peuvent conduire à la formation de produits d'hydratation à résistance mécanique élevée.

Remerciements

A. DIOURI tient à remercier chaleureusement le Prof. T. VÁZQUEZ et a la Dra.F. PUERTAS pour leur discussion et pour le soutien qu'ils ont apporté à ce travail.

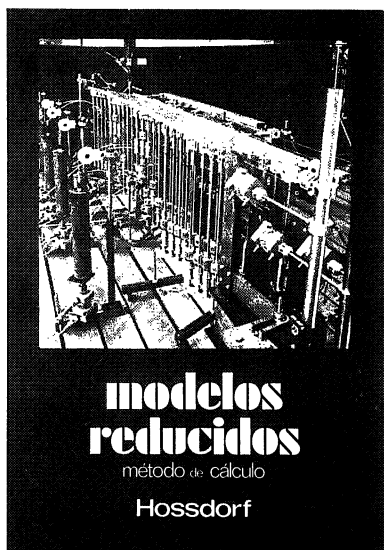
BIBLIOGRAFÍA

REFERENCES

- (1) HU. JIASHAN, D.K. AGRAWAL and R. ROY., "Studies of strength mechanism in newly developed chemically bonded ceramic in the system $\text{CaO-SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-H}_2\text{O}$ ". *Cement and Concrete Research.*, Vol. 18. pp. 103-108. (1988).
- (2) A. RICHARD, STEINKE, M.R., SILISBEC, D.K. AGRAWAL., R. ROY and M. ROY. "Development of chemically bonded ceramics in the $\text{CaO-SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-H}_2\text{O}$ System". *Cement and Concrete Research.* Vol. 21. pp. 66-72. (1991).
- (3) M.T. FULMER. "Formation of calcium deficient hydroxyapatite at near-physiological temperature", *J. Mater. Sci. materials in Medicine*, 3. pp. 299-305. (1992).
- (4) L. XIE and E.A. MONROE. "Calcium phosphate dental cement", edited by B.E. Sheetz, A.G. Landers, I. Odler and H. Jennings. *Mater. Res. Soc. Proc.* 179, Pittsburg, PA. pp. 25-40. (1991).
- (5) W.E. BROWN and L.C. CHOW. "A new calcium phosphate water-setting cement". *Cements Research Progress.* 1987 - American Ceramic Society, Westerville. pp. 351-379. (1988).
- (6) H.F.W. TAYLOR "Cement Chemistry". Academic Press. London. pp. 15-19. (1991).
- (7) R.I. MARTIN et P.W. BROWN, "Hydration of tetracalcium phosphate". *Advances in Cement Research*, 5, N° 19. pp. 119-125. (1993).
- (8) W. JANG and N. YANG, "Phosphate-Bonded dental cements". 9^{ème} Cong. Intern. de Chimie des Ciments, INDIA. pp. 339-344. (1990).
- (9) B. MATKOVIC, J.F. YOUNG, "Dicalcium Silicates Doped With phosphates". 8^{ème} Cong. Intern. de la Chimie des Ciments, BRASIL. pp. 276-281. Vol. II. (1986).
- (10) D.E.C. CORBRIDGE and E.J. LOWE, "The infra-red spectra of some inorganic phosphates compounds". *J. Chem. Soc.* pp. 493-502. (1954).

- (11) T. VAZQUEZ, y. T. BLANCO, "Tabla de frecuencias y espectros de absorción infrarroja de Compuestos relacionados con la química del cemento". Revista Materiales de Construcción, N° 182. pp. 3-48 (1981).
- (12) BADDIEL, C.B. and BERRY, E.E., Spectrochim. Acta 22, n° 147. P. 1416. (1966).
- (13) K. HARADA, K. NAGASHIMA, K. NAKAO and A. KATO, "Hydroxgllestadita, a new apatite from Chichibu Mine, SAJTAMA Prefecture, JAPAN", The American Mineralogist, V. 56. pp. 1507-1518. sept./oct. (1971).
- (14) I.P. SARASWAT, "Thermal decomposition and phase transformation studies of $\text{CaCO}_3\text{-SiO}_2$ system in presence of sodium and potassium carbonate". 8^{ème} Cong. Intern. de la Chimie des Ciments, BRASIL. Vol. II. pp. 162-166. (1986).
- (15) P.W. BROWN and M. FULMER, "Kinetics of hydroxyapatite formation at low temperature", J. Amer. Ceram. Soc., 74 [5]. pp. 934-940. (1991).
- (16) P.W. BROWN, "Phase relationships in the ternary system $\text{CaO-P}_2\text{O}_5\text{-H}_2\text{O}$ at 25°C", J. Amer. Ceram. Soc., 75 [1]. pp. 17-22. (1992).
- (17) K. RAJCZYK, "Effect of a reducing atmosphere on the properties of dicalcium orthosilicate", Cement and Concrete Research, Vol. 20. pp-36-44. (1990)

publicaciones del ICCET/CSIC

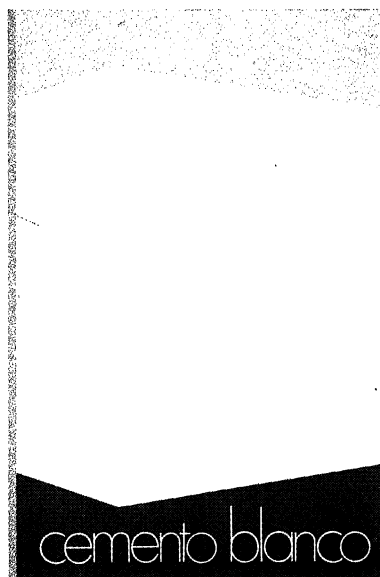


Modelos reducidos. Método de cálculo

H. Hossdorf, Ingeniero Civil

La técnica de los ensayos en modelos reducidos de estructuras sufre hoy día una decisiva metamorfosis. Hasta hace poco era un medio más bien de artesanía, que no siempre era tomado en serio por los académicos teorizantes para comprender el comportamiento resistente de las estructuras complejas y al que se acudió las más de las veces, como a un último remedio debido a sus indiscutibles insuficiencias. Sin embargo, en poco tiempo y gracias a su conexión con los ordenadores digitales, se ha transformado en un instrumento científicamente valioso, que no puede quedar a un lado en la práctica diaria del Ingeniero Projectista.

Un volumen encuadernado en cartón plastificado con lomo de tela, de 17 x 24 cm, compuesto de 250 páginas, 158 figuras y fotografías.



Cemento blanco

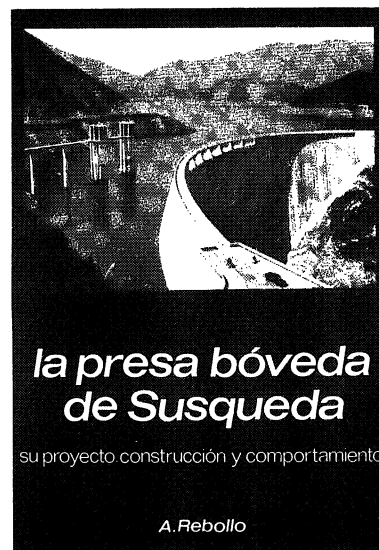
Julián Rezola
Ingeniero Químico Dipl. I. Q. S.

Sabido es que existe una extensa y documentada bibliografía sobre el cemento gris: en cambio, no puede decirse lo mismo acerca del cemento portland blanco, ya que los escritos existentes se refieren tan sólo a algunas peculiaridades que le distinguen de aquél.

El autor nos ofrece sus profundos conocimientos y su larga experiencia tanto en laboratorio como en fabricación.

La parte descriptiva del libro se complementa con gráficos, diagramas y fotografías de gran utilidad, destinados a conseguir la aplicación apropiada de este aglomerante.

Un volumen encuadernado en cartón policerado, de 17,4 x 24,3 cm, compuesto de 395 páginas, numerosas figuras, tablas y ábacos.



La presa bóveda de Susqueda

A. Rebollo,
Dr. Ingeniero de Caminos

El esfuerzo del constructor de presas se sitúa, por su pretensión de perennidad, a contracorriente de las tendencias de la civilización actual, caracterizada por lo fungible. Pueden evocarse las 10.000 grandes presas en funcionamiento o en construcción que están envejeciendo y reclaman los cuidados gerontológicos para mantener y perfeccionar su servicio y garantizar su inalienable pretensión de perennidad. En la medida en que todas nuevas obras, grandes o pequeñas, son portadoras de riesgos ecológicos y, a veces, catastróficos, que aumentan con el envejecimiento, la gerontología de las presas es todo un emplazo. La acción adelantada de Arturo Rebollo en este terreno marca un camino a seguir para todos los que aman su propia obra con la devoción paternal que él ha puesto en Susqueda.

Un volumen encuadernado en cartón plastificado con lomo de tela, de 18 x 24,5 cm, compuesto de 408 páginas, 330 figuras y fotografías y 39 tablas.