

PACS numbers: 61.43.Gt, 61.72.Qq, 81.05.Rm, 81.20.Ev, 82.70.Rr, 82.75.Fq, 87.85.J-

Дослідження пороутворення та об'ємних змін при рідкофазному спіканні композитів гідроксиапатит/скло

Н. Д. Пінчук, Л. А. Іванченко, О. Є. Сич

*Інститут проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України,
вул. Кржижанівського, 3,
03680, МСП, Київ-142, Україна*

Досліджено процес пороутворення та об'ємних змін при рідкофазному спіканні двох складів композиційних матеріалів гідроксиапатит/скло з вмістом наноструктурного гідроксиапатиту 40 і 60% мас. Встановлено, що процес спінення матеріалу під час термообробки є головною причиною утворення складної пористої структури композитів даного типу. В процесі спінення відбуваються макрозміни поверхні й об'єму зразків, які проявляються як втрати їх форми і утворення пазирів, та мікрозміни з перетворенням порової структури, її трансформацією з відкритої на закриту.

The process of pore formation and volume changes at liquid-phase sintering of two compositions of hydroxyapatite/glass composites with nanostructured-hydroxyapatite content of 40 and 60 wt.% is investigated. As revealed, the process of material foaming during heat treatment is the main cause of formation of complex porous composite structures. Macrochanges of surface and bulk of samples, which appear as a loss of their form and formation of bubbles, and microchanges with transformation of pore structure from opened to closed one take place in the process of foaming.

Исследован процесс порообразования и объемных изменений при жидкофазном спекании двух составов композиционных материалов гидроксиапатит/стекло с содержанием наноструктурного гидроксиапатита 40 и 60% масс. Установлено, что процесс вспенивания материала во время термообработки является главной причиной образования сложной пористой структуры композитов данного типа. В процессе вспенивания происходят макроизменения поверхности и объема образцов, которые проявляются как потеря их формы и образование пазирей, и микроизменения с преобразованием поровой структуры, ее трансформацией с открытой на закрытую.

Ключові слова: гідроксиапатит, рідкофазне спікання, пористість, спінення, пороутворення.

(Отримано 12 листопада 2008 р.)

1. ВСТУП

Фосфатна біокераміка, гідроксиапатит (ГА) і біоактивне скло (БС) можуть бути використані для регенерації ушкоджених або дефектних кісткових тканин. Відомо, що ГА, як головний біоактивний компонент кістки, утворює направлений контакт з тканиною без утворення фіброзного проміжного шару [1]. На даний час в медицині використовують як штучно синтезований гідроксиапатит (СГА), так і гідроксиапатит біогенного походження (БГА). Різні типи БС також досить досліджені завдяки їх властивості досягати направленого контактного приєднання до кістки шляхом заново утвореного апатитного шару на межі поділу. Враховуючи вищевказані біоактивні властивості ГА та БС, деякі дослідники робили спроби створити композиційні матеріали (КМ), основою яких є ГА, а в якості неорганічних домішок виступали діоксид кремнію або скло на його основі. Проте більшість авторів використовує такі сполуки КМ, де кількість склофази досить невисока, крім того не приділено достатньої уваги дослідженню процесу рідкофазного спікання порошків ГА із введеними в шихту домішок скла. Докладне вивчення процесу рідкофазного спікання і впливу на нього різних технологічних факторів дає можливість керування мікроструктурою та фізико-хімічними властивостями одержаних КМ [2–6].

Мета роботи — дослідження пороутворення та змін в структурі КМ на основі наноструктурного БГА та скла системи $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3$ при рідкофазному спіканні з варіюванням об'ємного співвідношення рідкої та твердої фаз у складі шихти композита та температури спікання.

2. МАТЕРІЯЛИ І МЕТОДИ

Було досліджено сполуки композитів типу КМ 60/40 та КМ 40/60, в назві яких перші дві цифри вказують масову кількість БГА у %, останні — кількість натрійборосилікатного скла. Як вихідні матеріали було використано порошки наноструктурного БГА та суміші склоутворювальних компонент з розміром частинок ≤ 160 мкм. Після їх змішування формували зразки діаметром 15 мм методом двостороннього ізостатичного пресування. Спікання одержаних формовок проводили при температурах 800, 1000 та 1100°C.

Після спікання фіксували лінійні та об'ємні зміни розмірів зразків, відносну густину, загальну пористість та її характер — частки відкритої та закритої пористості. Також було досліджено макро- та мікроструктуру КМ та деякі інші властивості в залежності від їх складу та температури спікання.

3. ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ

Встановлено, що під час спікання досліджених КМ обох типів відбуваються досить помітні макрозміни поверхні та внутрішнього об'єму зразків та трансформація порової структури. В таблиці 1 подано результати визначення лінійних та об'ємних змін розмірів зразків КМ внаслідок спікання, а також зміни величини відносної густини $\Delta\rho_{\text{відн}}$. На рисунку 1 дуже помітна відмінність між макроструктурою зразків типу КМ 40/60 та КМ 60/40, одержаних при досить низькій температурі спікання (800°C), що обумовлено значною різницею в співвідношенні рідкої та твердої фаз у композиті під час спікання.

Рідкофазне спікання зразків складу КМ 40/60 зі значним об'ємним вмістом склофазу відбувається з перебігом процесів одночасного газоутворення та газовиділення, що є однією з причин досить істотного об'ємного росту зразків та відповідного зменшення їх відносної густини (табл. 1). Підвищення температури спікання призводить до ще більших об'ємних змін та деформації правильної форми зразків, особливо КМ 40/60, тому в табл. 1 наведено дані лише для зразків, одержаних при 800°C.

Спікання зразків складу КМ 60/40 при 800°C характеризується зовсім протилежними лінійними та об'ємними змінами зразків та практично незмінною уявною густиною, що обумовлено меншою

ТАБЛИЦЯ 1. Зміни деяких параметрів зразків КМ внаслідок спікання.

Склад композиту	Температура спікання, °C	Лінійне усихання		Об'ємне усихання $\Delta V/V$, %	$\Delta\rho_{\text{відн}}/\rho_{\text{відн}}$, %
		$\Delta d/d$, %	$\Delta h/h$, %		
КМ 40/60	800	-11,0	-12,0	-38,6	36,5
КМ 60/40	800	5,3	6,9	16,5	2,3
КМ 60/40	1000	9,5	5,2	22,3	-4,3
КМ 60/40	1100	11,0	-12,0	11,5	9,0

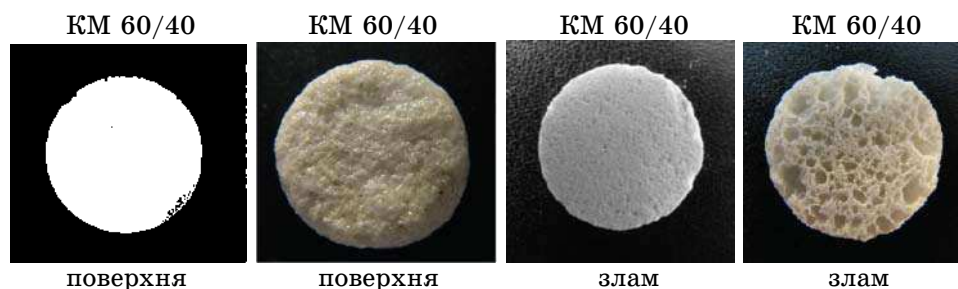


Рис. 1. Фотографії зовнішньої поверхні та зламу двох зразків КМ, одержаних при температурі спікання 800°C (збільшення $\times 2$).

ТАБЛИЦЯ 2. Густина та пористість зразків композитів.

Склад композиту	Температура спікання $T_{сп.}, ^\circ\text{C}$	Відносна густина, г/см^3	Загальна пористість, %	Частка відкритої пористості, %	Частка закритої пористості, %
КМ 40/60	800	0,914	53,2	11,9	88,1
КМ 60/40	800	1,538	45,1	64,2	35,8
КМ 60/40	1000	1,649	40,8	18,0	82,0
КМ 60/40	1100	1,449	48,2	13,9	86,1

об'ємною кількістю рідкої фази під час спікання, яка становить близько 50% об. Для зразків цього складу спостерігається лінійне і об'ємне усихання та збільшення відносної густини (табл. 2).

Для зразків складу КМ 60/40 характерна більш рівномірна структура як поверхні, так і об'єму зразка, на відміну зразків складу КМ 40/60, для яких є притаманним утворення пухирців на поверхні, а на зламі зразка наявні пори різного розміру, з більшістю великих пор, що утворюються за рахунок об'єднання пор невеликого розміру. Підвищення температури спікання до 1100°C призводить

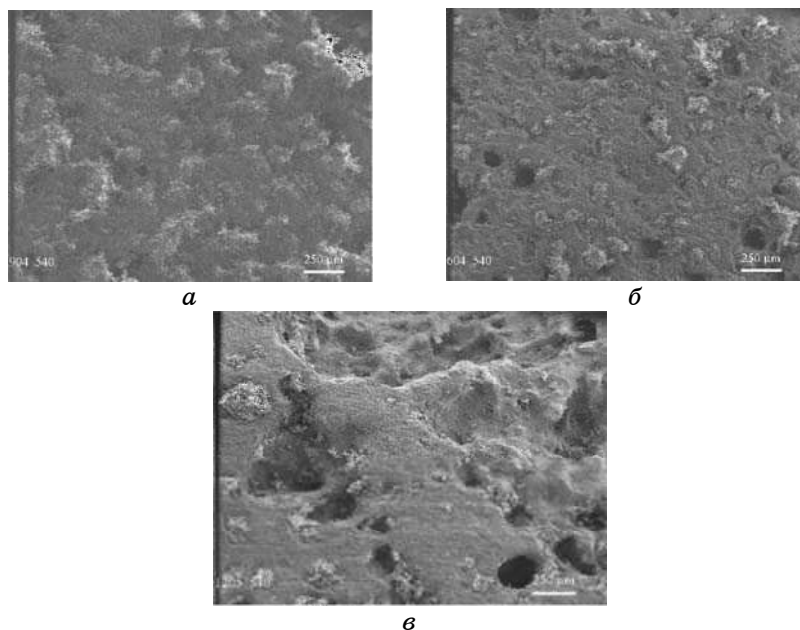


Рис. 2. Мікроструктура зразків КМ 60/40, одержаних при температурі спікання 800 (а), 1000 (б) та 1100°C (в).

до утворення макроструктури зразків КМ 60/40, подібної до макроструктури зразків КМ 40/60, хоча й менш яскраво вираженої.

Типову мікроструктуру зразків складу КМ 60/40, одержаних при різних температурах спікання, подано на рис. 2. Мікроструктуру одержаних та досліджених нами композитів можна розглядати як пористу скломатрицю з диспергованими в ній пористими наноструктурними частинками БГА, при цьому пористість матриці та розмір її пор збільшуються зі збільшенням температури спікання. В такій же послідовності збільшуються агрегати зерен, максимальні розміри яких досягають 50 мкм при температурі спікання 1100°C. Аналогічний тип мікроструктури є характерним для зразків типу ОК 40/60, з тією лише різницею, що максимальний розмір пор може досягати 600 мкм.

Величина загальної пористості зразків КМ 60/40 при збільшенні температури спікання зазнає невеликих змін, проте частка закритої пористості значно збільшується з підвищенням температури (табл. 2). Всі вищенаведені фактори вказують на те, що під час рідкофазного спікання досліджених в роботі композитів БГА/скло з використанням як вихідної складової шихти складових натрійборосилікатного скла, відбувається процес спінення матеріалу, що призводить до трансформації порової структури пресування з утворенням нової структури типу піни з перетворенням переважно відкритої пористості в переважно закриту.

Як індикатор інтенсивності спінення, пористість зразків складу КМ 40/60 з перевагою об'єму рідкої фази, досягає 53% вже при температурі спікання 800°C, в той час як для складу КМ 60/40 пористість становить 45% при тих же умовах спікання. При цьому значні відмінності встановлено для частки відкритої пористості для КМ різних типів. Зменшення кількості рідкої фази у складі композиту значним чином нівелює ймовірність утворення піноподібної структури матеріалу.

При використанні кальційфосфатних матеріалів в хірургічному лікуванні кісток у дітей та підлітків імплантують біоматеріали із переважно відкритою пористістю, оскільки вони забезпечують максимально короткі строки остео регенерації. З цієї позиції при розробленні імплантаційних матеріалів БГА–скло слід надати перевагу складу матеріалів, в яких кількість склофази не перевищує 40% мас., за умови спікання при температурі не вище 800°C.

4. ВИСНОВКИ

Встановлено, що регулювання температури рідкофазного спікання в інтервалі 800–1100°C дозволяє одержувати композиційні матеріали на основі наноструктурного біогенного гідроксиapatиту та склофази з різною часткою відкритої пористості, що може досягати 64% при величині загальної пористості 45%.

Варіювання вмісту склофази в композиті від 40 до 60% мас. дає можливість одержувати матеріял з більшою відносною густиною, а саме, $1,5 \text{ г/см}^3$ у порівнянні з $0,9 \text{ г/см}^3$.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. L. L. Hench and J. Wilson, *An Introduction to Bioceramics* (London: World Scientific: 1993).
2. X. W. Li, H. Y. Yasuda, and Y. Umakoshi, *J. Mater. Sci.: Mater. Med.*, **17**: 573 (2006).
3. K. So, S. Fujibayashi, M. Neo, Y. Anan, T. Ogawa, T. Kokubo, and T. Nakamura, *Biomaterials*, **27**: 4738 (2006).
4. S. Padilla, I. Roman, S. Sanchez-Salsedo, and M. Vallet-Regi, *Acta Biomaterialia*, **2**: 331 (2006).
5. Q. Zhu, G. de With, L. I. M. G. Portmans, and F. Feenstra, *J. Mater. Med.*, **15**: 1187 (2004).
6. E.-J. Lee and H.-E. Kem, *J. Am. Ceram. Soc.*, **89**: 3593 (2006).