

PACS numbers: 61.43.Gt, 61.72.Qq, 81.05.Rm, 81.20.Ev, 82.75.Fq, 83.80.Fg, 87.85.J-

Дослідження спікання пористих гранул різного розміру біогенного гідроксиапатиту в системі «гідроксиапатит–скло»

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

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

Встановлено, що характер низькотемпературного спікання ($600\pm 10^\circ\text{C}$) при одержанні композиційних матеріалів на основі пористого біогенного гідроксиапатиту та скла (48 мас.%) не залежить від розміру вихідних гранул БГА. Макроструктура спечених зразків змінюється з укрупненням вихідних гранул гідроксиапатиту, однак характер їх мікроструктури якісно не відрізняється; при цьому переважає відкрита пористість, величина якої складає 22–32%.

Установлено, что характер низкотемпературного спекания ($600\pm 10^\circ\text{C}$) при получении композиционных материалов на основе пористого биогенного гидроксиапатита и стекла (48 масс.%) не зависит от размера исходных гранул БГА. Макроструктура изменяется с укрупнением исходных гранул гидроксиапатита, однако характер их микроструктуры качественно не отличается; при этом преобладает открытая пористость, величина которой составляет 22–32%.

As revealed, the behaviour of low-temperature sintering ($600\pm 10^\circ\text{C}$) during fabrication of composite materials based on porous biogenic hydroxyapatite (BHA) and glass (48 wt.%) did not depend on initial grain size of BHA. Macrostructure changes with the increase of initial hydroxyapatite grains, but character of their microstructure did not differ in a qualitative sense. Open porosity predominates therewith and constitutes 22–32%.

Ключові слова: біогенний гідроксиапатит, скло, спікання, мікроструктура, пористість.

(Отримано 12 листопада 2008 р.)

1. ВСТУП

Протягом останніх 30–40 років відбувся величезний прорив в розробленні матеріалів медичного призначення, а особливо це стосується матеріалів для заміни кісткових тканин з використанням фосфатів кальцію. Особливу нішу в медичному матеріалознавстві займають композиційні матеріали (КМ) на основі гідроксиапатиту (ГА) та біоактивного скла. Різноманітні спроби поєднати перспективні властивості ГА та біоскла зроблені в останні роки, проте питання створення універсального біоматеріалу з заданою швидкістю резорбції в організмі людини залишається відкритим [1, 2].

Гідроксиапатитна кераміка, одержана на основі біогенного гідроксиапатиту (БГА), зберігає хемічний склад та пористу структуру кісткового мінералу, завдяки чому має переваги над синтетичним ГА при використанні в остеопластиці [3–5]. Нами в попередніх дослідженнях морфології порошоків БГА було встановлено, БГА представлений агрегатами нерегулярної форми з розмірами 0,9–1,6 мкм, які складаються з округлих зерен діаметром від 100 до 500 нм [6]. Гранули БГА мають власну складну структуру пор, яка залежить від розмірів самих гранул і визначає структуру пор у кінцевому спіклому матеріалі.

Метою даної роботи було дослідження характеру спікання композиційних матеріалів типу БГА–скло при використанні пористих гранул БГА різного розміру, визначення мікроструктури та деяких фізико-хемічних властивостей одержаних зразків.

2. МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ

Вихідними матеріалами були порошки БГА різних фракцій з розмірами < 160, 50–160, 160–250, 250–630 та 630–1000 мкм та скла системи $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$, яке було зварено при 1100°C та подрібнено до розміру частинок < 160 мкм. Кількість скла була незмінною для всіх зразків КМ і складала 48,7 мас.%. Методом одновісного пресування було одержано зразки циліндричної форми діаметром 15 мм, які було спечено при температурі спікання $600 \pm 10^\circ\text{C}$. Саме при такій температурі спікання одержанні зразки зберігають задану геометричну форму, оскільки, як було встановлено експериментально, підвищення температури спікання на 20–50°C призводить до спінювання матеріалу, об'ємного всихання до –38% та втрати зразками правильної форми. При температурі спікання < 590°C міцність зразків зменшується, що звужує межі використання такого матеріалу в кістковій хірургії.

Досліджено об'ємні та лінійні параметри зразків до та після спікання, зміну їх уявної густини та пористості внаслідок спікання. Мікроструктурні дослідження одержаних зразків КМ було проведено за допомогою сканівної електронної мікроскопії (СЕМ). Мак-

роструктуру оцінено за допомогою фотознімків вертикального зрізу зразків. Визначено пікнометричну густину відповідно до Архимедового принципу, а також механічну міцність на стиск – за вимогами ГОСТ 27034-86. Для оцінки розчинності КМ *in vitro* зразки композитів занурювали в медичний ізотонічний фізіологічний розчин (36–37°C) та визначали втрату маси зразків протягом 2 діб. Крім того, методом неруйнівної енергодисперсійної рентгенофлюоресцентної аналізи (ЕДРФА) з використанням приладу «EXPERT 3L» визначено концентрацію хемічних елементів у фізіологічному розчині після досліджень *in vitro*.

3. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ОБГОВОРЕННЯ

Встановлено, що зміни геометричних параметрів зразків при температурі спікання $600 \pm 10^\circ\text{C}$ практично не залежать від розмірів вихідних порошків БГА. Для всіх видів КМ було зафіксовано, що лінійне всихання зразків по діаметру становить 0,2–0,3%, по висоті — 0,4–0,5%, а об'ємне всихання складає 0,6–1,1%. Встановлений факт можна пояснити тим, що для такого типу КМ, вихідними порошками для яких є пористі гранули, характер протікання процесу спікання визначається лише величиною мікропористості гранул БГА, яка знаходяться в дуже близькому діапазоні для всіх використаних гранул. Сили капілярного тиску для всіх КМ в процесі спікання не залежать від розміру кристалічних гранул БГА та визначаються лише переважними розмірами їхніх пор.

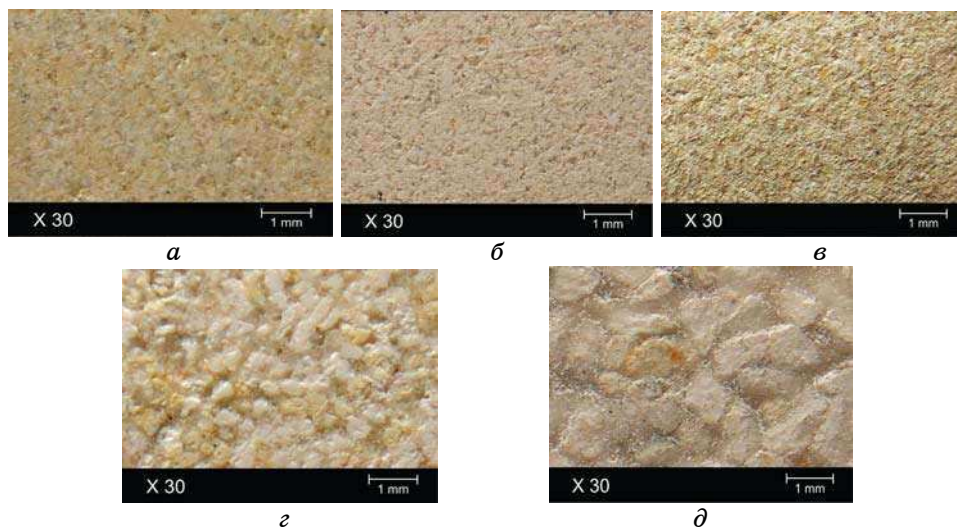


Рис. 1. Макроструктура зразків композиційних матеріалів (а — В/Г-1; б — В/Г-2; в — В/Г-3; z — В/Г-4; d — В/Г-5) (збільшення $\times 30$).

ТАБЛИЦЯ. Деякі параметри вихідних порошків БГА та одержаних композиційних матеріалів.

Матеріал	Характеристика вихідних порошків		Характеристика КМ				
	Розмір грануль, мкм	Питома поверхня, м ² /г	Розміри зерен, ±0,1 мкм	Пікнометрична густина, ±0,03 г/см ³	Пористість ±0,5%		Міцність на стиск, ±2 МПа
					загальна	відкрита	
V/G-1	< 160	7,82	≤ 0,5	2,79	33,0	32,3	57
V/G-2	50–160	4,65	≤ 0,4	2,77	31,0	28,9	43
V/G-3	160–250	4,61	≤ 0,6	2,74	29,6	27,6	60
V/G-4	250–630	4,94	≤ 0,6	2,69	29,6	22,2	60
V/G-5	630–1000	5,66	≤ 0,8	2,76	35,4	30,5	28

Збільшення уявної густини в процесі спікання спостерігається лише для зразків матеріалу V/G-3 з розмірами вихідних грануль БГА 160–250 мкм та складає 2,6%, в той час як для інших матеріалів уявна густина при спіканні збільшується лише на 0,5%. Зміна загальної пористості зразків КМ при спіканні композитів змінюється в межах 0,5–7%.

В попередніх дослідженнях [7] встановлено, що в результаті спікання порошків БГА та скла утворюється матеріал зі складною ієрархічною багаторівневою пористою структурою, при цьому переважна кількість пор мала розміри 2, 10 та 45 мкм. Структура всіх зразків представлена скломатрицею з інкорпорованими в неї зернами БГА, розмір яких в КМ зростає від 25 до 1000 мкм в залежності від розміру введених грануль БГА (рис. 1).

На рисунку 2 наведено мікроструктуру зразків КМ, що представлена агрегатами мікрочастинок різного розміру від 0,5 до 6 мкм. Загальний характер мікроструктури практично не відрізняється для всіх матеріалів, однак спостерігається незначне грубшання окремих зерен, аналогічно до грубшання зерен в макроструктурі відповідних зразків КМ (табл. 1).

В таблиці 1 представлено фізико-механічні параметри вихідних порошків БГА та одержаних композитів. Так, пікнометрична густина практично не змінюється зі зміною розміру вихідних грануль БГА в КМ, виключення становить лише матеріал V/G-4, для якого величина пікнометричної густини менша у порівнянні з іншими КМ. Найвищу величину загальної пористості, яка становить 35%, має матеріал V/G-5, що може бути пояснено наявністю максимально великих пор (до 700 мкм) в гранулях БГА з розмірами до 1000 мкм.

Важливим параметром для біоматеріалів є величина відкритої пористості, яка впливає на процеси росту остеогенних клітин та репаративного остеогенезу [8]. Встановлено, що найвище значення відкритої пористості 32% має матеріал V/G-1, а найнижче (22%) — матеріал V/G-4, при цьому для всіх досліджених матеріалів переважає відкри-

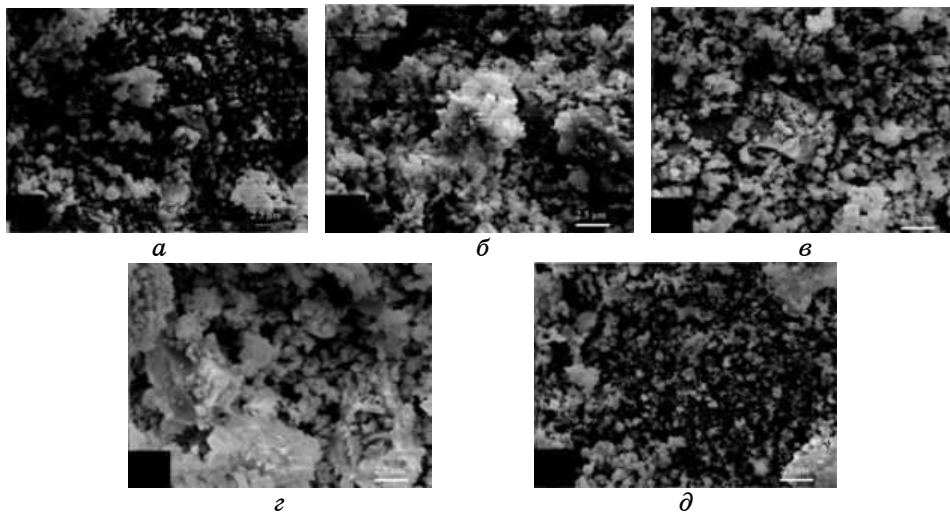


Рис. 2. Мікроструктура зразків композиційних матеріалів (а — V/G-1; б — V/G-2; в — V/G-3; г — V/G-4; д — V/G-5) (збільшення $\times 5400$).

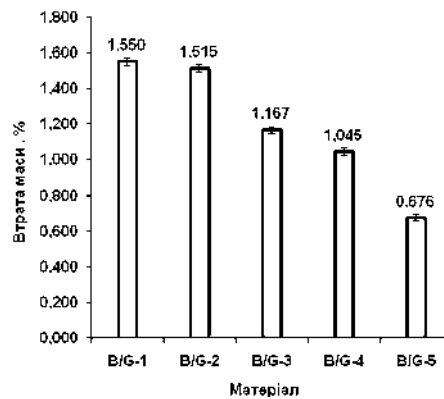


Рис. 3. Втрата маси зразків композиційних матеріалів внаслідок перебування у фізіологічному розчині протягом 2 діб.

та пористість, яка становить 75–95% від загальної.

Причини зазначеного явища досліджуються.

Закономірно, що мінімальна міцність на стиск спостерігається для V/G-5 з максимальною загальною пористістю та складає 28 МПа, для інших матеріалів механічна міцність на стиск досягає 60 МПа. Характер руйнування при випробуваннях на стиск також дещо відрізнявся: для матеріалів V/G-1 та V/G-2 спостерігалось «м'яке» руйнування, а для матеріалів V/G-3, V/G-4 та V/G-5 — руйнування «зі стуком», що пов'язано з виходом склофази на зовнішню поверх-

ню, який збільшується з розміром використаних гранул БГА.

Результати досліджень розчинності *in vitro* зразків композитів представлено на рис. 3. Збільшення розчинності спечених зразків КМ в фізіологічному розчині спостерігається для КМ зі зменшенням розміру вихідних гранул БГА від 1000 до 50 мкм, що пов'язане, в свою чергу, з величиною питомої поверхні вихідних гранул БГА, яка для гранул фракції з розмірами < 160 мкм є максимальною (табл.). Методом ЕДРФА встановлено, що протягом 2 діб для матеріалів типу В/Г-2 у фізіологічний розчин переходить 0,004 мас.% Са та 0,006 мас.% Р, в той час як для всіх інших типів матеріалів в розчині виявлено лише 0,002 мас.% Са.

4. ВИСНОВКИ

Встановлено, що розмір вихідних пористих гранул БГА не впливає на характер спікання композиційних матеріалів біогенний гідроксипатит-скло, що підтверджено незначними величинами об'ємного всихання ($\leq 1\%$), та характером мікроструктури. Для всіх досліджених матеріалів пориста структура представлена агрегатними БГА від 0,65 до 6 мкм, інкорпорованими в аморфну скло матрицю. Величина міцності на стиск досліджених композитів складає 28–60 МПа та знаходиться в тих же межах, що і міцність губчастої кістки. Розчинність *in vitro* збільшується зі зменшенням розміру використаних гранул БГА. Величина відкритої пористості досягає 75–85% від загальної та є достатньою для використання її як матриці для росту кісткових клітин. Можна зробити припущення про можливість використання таких матеріалів як матриксів, що використовуються для вирощування клітин-попередників кісткової тканини.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. A. C. Queiroz, J. D. Santos, F. J. Monteiroa and M. H. Prado da Silva, *Materials Characterization*, **50**, Iss. 2–3: 197 (2003).
2. S. Padilla, J. Roman, S. Sanchez-Salcedo, and M. Vallet-Regi, *Acta Biomaterialia*, **2**, Iss. 3: 331 (2006).
3. C. Y. Ooi, M. Hamdi, and S. Ramesh, *Ceramics International*, **33**, Iss. 7: 1171 (2007).
4. F. N. Oktar, *Ceramics International*, **33**, Iss. 7: 1309 (2007).
5. Y. Gao, W.-L. Cao, and X.-Y. Wang, *J. Mater. Sci.: Mater. Med.*, **17**: 815 (2006).
6. O. Sych, N. Pinchuk, A. Parkhomey, A. Kuda, L. Ivanchenko, V. Skorokhod, O. Vasylykiv, O. Getman, and Y. Sakka, *Functional Materials*, **14**, No. 4: 430 (2007).
7. V. V. Skorokhod, L. A. Ivanchenko, N. D. Pinchuk, O. Getman, S. Solonyn, V. Panichkina, and P. Radchenko, *Functional Materials*, **13**: 260 (2006).
8. В. Г. Климовицкий, В. К. Гринь, И. В. Василенко, В. М. Оксимец и др., *Травма*, **8**, № 3: 243 (2007).