

PACS numbers: 61.43.Fs, 61.46.Hk, 81.05.Kf, 81.30.Fb, 87.64.Ee, 87.85.J-

Наноструктурные кальцийсиликофосфатные стеклокристаллические материалы медицинского назначения

О. В. Саввова, Л. Л. Брагина, Е. В. Бабич

*Национальный технический университет
«Харьковский политехнический институт»,
ул. Фрунзе 21,
61002 Харьков, Украина*

Исследовано влияние наноразмерных неоднородностей на процессы фазового разделения в кальцийсиликофосфатных стёклах медицинского назначения. Установлено, что наличие каплеобразных нано- и микронеоднородностей в структуре кальцийсиликофосфатных стёкол оказывает существенное влияние на расслоение стекла в предкристаллизационном периоде, способствуя интенсивной тонкодисперсной кристаллизации гидроксоапатита и рутила после термообработки. Установлено, что для тонкодисперсной объёмной кристаллизации фосфатов кальция необходимым условием является обеспечение стехиометрического соотношения фазообразующих оксидов в количестве 5 мол.% P_2O_5 и 8 мол.% CaO и наличие в составе стекла оксида титана содержанием 8 мол.% .

Досліджено вплив нанорозмірних неоднорідностей на процеси фазового розділення в кальційсиликофосфатних стеклах медичного призначення. Встановлено, що наявність краплеподібних нано- та мікронеоднорідностей у структурі кальційсиликофосфатних стекол суттєво впливає на розшарування скла в передкристалізаційному періоді, сприяючи інтенсивній тонкодисперсній кристалізації гідроксоапатиту та рутилу після термооброблення. Встановлено, що для тонкодисперсної об'ємної кристалізації фосфатів кальцію необхідною умовою є забезпечення стехіометричного співвідношення фазоутворювальних оксидів у кількості 5 мол.% P_2O_5 і 8 мол.% CaO та наявність у складі скла оксиду титану вмістом 8 мол.% .

The influence of nanoscale inhomogeneities on the phase-separation processes in calcium silicophosphate glasses of medical purpose is investigated. As revealed, the presence of drop-like nano- and microinhomogeneities in calcium silicophosphate glasses renders a substantial influence on glass delaminating in the precrystallization period and promotes fine crystallization of hydroxyapatite and rutile after heat treatment. It is established that a neces-

sary condition for fine bulk crystallisation of calcium phosphates is keeping up of stoichiometric relation of phase-forming oxides in quantities of 5 mol.% P_2O_5 and 8 mol.% CaO and presence of titanium oxide in quantity of 8 mol.% in glass composition.

Ключевые слова: стеклокристаллические материалы, наноматериалы, гидроксоапатит, кристаллизация, фазовое разделение, зародышеобразование.

(Получено 19 октября 2010 г.)

1. ВВЕДЕНИЕ

Интерес к наноматериалам обусловлен возможностью модификации и даже принципиального изменения свойств известных материалов при переходе в нанокристаллическое состояние и новыми возможностями, которые открывает нанотехнология при создании объектов из структурных элементов наноразмеров [1, 2]. На сегодняшний день возможности разностороннего применения нанотехнологий в области медицины, химии и других отраслей промышленности позволяют решать сложные задачи науки и техники.

При создании новых поколений функциональных наноматериалов медицинского назначения важную роль играют процессы самоорганизации, как на стадии формирования зародышей, так и при их дальнейшей эволюции. Эффективное управление свойствами материалов может быть достигнуто только в термодинамически неравновесных условиях при получении специфических диссипативных структур. Эти структуры представляют собой высокоупорядоченные самоорганизующиеся образования в системах, далёких от равновесия, обладающие определённой формой и характерными пространственно-временными параметрами [3].

Стеклокристаллические материалы (ситаллы), которые характеризуются рядом уникальных свойств: медико-биологическими, химическими, электрическими, механическими, нашли своё широкое применение также благодаря высокоупорядоченной самоорганизации [4, 5]. Так, обеспечение диссипативной наноструктуры является важным фактором при получении тоннокристаллических кальцийсиликофосфатных стёкол и материалов на их основе. Данные материалы являются основой при получении биосовместимых стекломатериалов и антибактериальных стеклокристаллических эмалевых покрытий. Основным аспектом при синтезе указанных материалов является обеспечение объёмной равномерной тонкодисперсной кристаллизации фосфатов кальция, в частности, за счёт реализации ликвационного механизма зародышеобразования. Возникновение вторичного расслаивания как этапа гетерогенного зарождения кристаллических центров связано с образованием стабилизированных кластеров — гетерофазных флуктуаций, образу-

щих самоорганизующуюся наноструктуру [2].

Наноструктурирование в стёклах и стеклокристаллических материалах происходит за счёт кристаллизации аморфных структур путём флюктуационного зарождения нуклеаторов нанокластеров с последующим их ростом [1, 6]. Существование микронеоднородностей способствует последующему расслоению стекла в предкристаллизационном периоде [4]. Ликвационный механизм зародышеобразования создаёт условия для обеспечения равномерной ситаллизированной структуры с кристаллическими фазами, которые отвечают за основные свойства ситаллов.

Известно, что кальцийсиликофосфатные стекла характеризуются широкими областями ликвации. Механизм действия P_2O_5 в качестве катализатора кристаллизации основан на разделении системы на две жидкие фазы. Фосфорный ангидрид встраивается в стеклообразующую сетку и создаёт условия для разрыва связей Si–O–Si, поскольку образуется двойная связь фосфора с одним кислородом. Такая связь отличает тетраэдры $[PO_4]$ от $[SiO_4]$.

Целью данной работы было исследование наноструктурных изменений на начальных стадиях зародышеобразования в кальцийсиликофосфатных стёклах.

2. МЕТОДИКА

Все исследуемые стёкла были сварены в одинаковых условиях при температуре 1300–1320°C в корундовых тиглях с последующим охлаждением на металлическом листе.

Для определения механизма ликвации стёкол после варки были выполнены электронно-микроскопические исследования их микроструктуры, которые были выполнены на электронном микроскопе 'Tesla' с исходным увеличением 2500–3000 раз. Идентифицирование кристаллической фазы в исследуемых стёклах устанавливали с помощью рентгенофазового анализа, который выполняли на установке «ДРОН-3».

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Разработка биоактивных кальцийсиликофосфатных стеклокристаллических материалов медицинского назначения предусматривает создание стекломатрицы с развитой ликвирующей структурой, в результате которой образуются гетерофазные флюктуации с последующим образованием кристаллических фаз фосфатов кальция, ответственных за биоактивность. Основным фактором, определяющим кристаллизационную способность исследуемых стёкол, является содержание и соотношение CaO и P_2O_5 , наличие катализаторов кристаллизации, а также нахождение данных стёкол в низко-

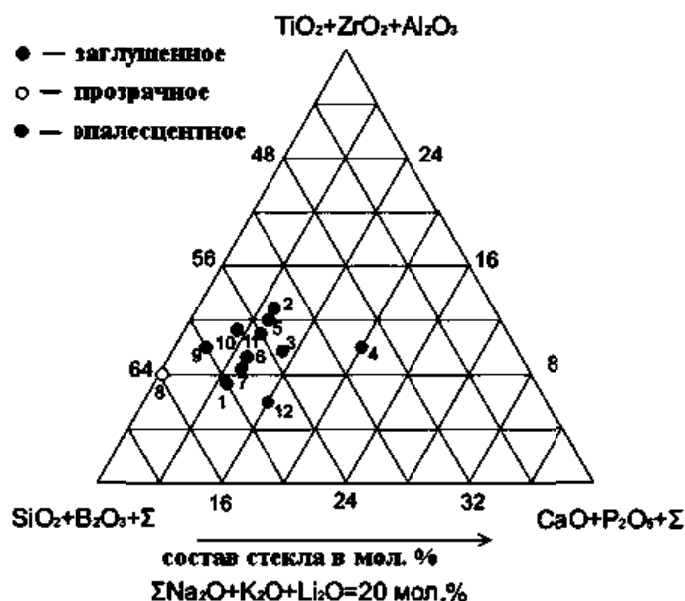


Рис. 1. Кристаллизационная способность исследуемых стёкол в псевдо-тройной системе $(\text{SiO}_2 + \text{B}_2\text{O}_3) + \Sigma - (\text{CaO} + \text{P}_2\text{O}_5) + \Sigma - (\text{TiO}_2 + \text{ZrO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3)$, где $\Sigma - (\text{Na}_2\text{O} + \text{Li}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})$.

или высококремнеземистой области.

Для достижения указанной цели нами было синтезировано 12 составов стёкол в системе $\text{R}_2\text{O}-\text{RO}-\text{RO}_2-\text{R}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5-\text{SiO}_2$, где: $\text{R}_2\text{O} - \text{Na}_2\text{O}, \text{Li}_2\text{O}, \text{K}_2\text{O}$; $\text{RO} - \text{CaO}$; $\text{RO}_2 - \text{TiO}_2, \text{ZrO}_2$; $\text{R}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3, \text{B}_2\text{O}_3$.

По характеру наличия кристаллической фазы после варки исследуемые стекла можно разделить на: прозрачные — № 8, опалесцентные — №№ 2, 3, 5, 10, 11 и заглушенные стекла — №№ 1, 4, 6, 7, 9, 12 (рис. 1).

По данным рентгенофазового анализа исследуемые стекла №№ 9–12 характеризуются различной интенсивностью образования гидроксоапатита (ГАП) уже после варки при содержании в них P_2O_5 от 4 до 6 мол.% и CaO от 6 до 10 мол.% и при соотношении $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5$ от 1,5 до 1,67. Данное соотношение $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5$ является стехиометрическим при синтезе трикальцийфосфата и гидроксоапатита соответственно (рис. 2). Наличие указанных кристаллических фаз в данных стёклах является первостепенной задачей при синтезе биосовместимых стекломатериалов.

Для инвертных стёкол №№ 3 та 4, которые находятся в низкокремнеземистой области указанной системы, интенсивная кристаллизация TiO_2 в форме рутила наблюдается уже после варки и усиливается после термообработки. Данные стекла характеризуются самой высокой кристаллизационной способностью среди исследуемых

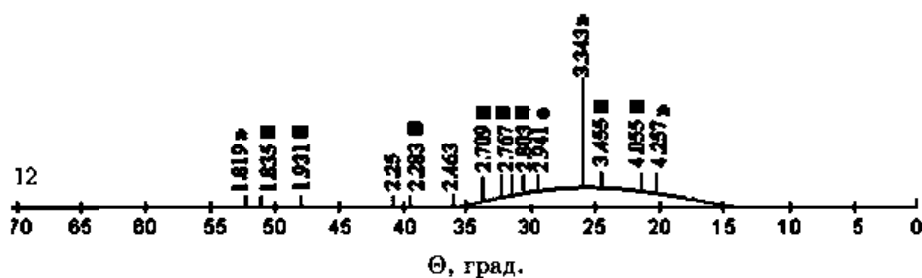


Рис. 2. Дифрактограмма исследуемого стекла № 12: * — SiO_2 кварц; ● — ZrO_2 бадделейт; ■ — $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ гидроксоапатит.

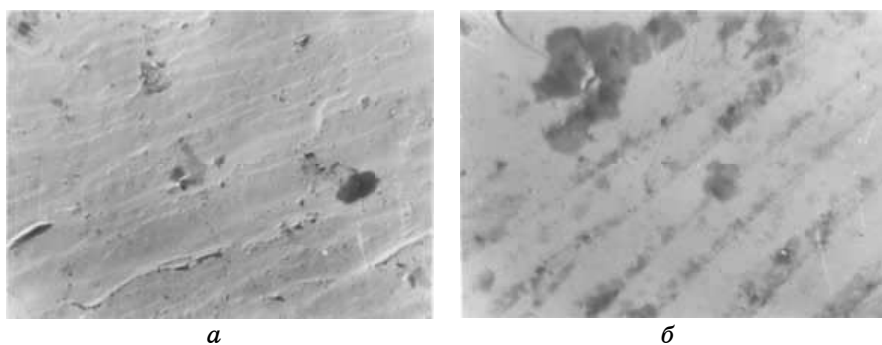


Рис. 3. Микроструктура стекла № 10.

стёкол.

Для стёкол высококремнеземистой области №№ 1, 2, 5–12 при содержании $\text{SiO}_2 > 50$ мол.% выделение TiO_2 определяется соотношением $\text{Na}_2\text{O}/\text{TiO}_2$. Данные стекла, хотя и характеризуются соотношением $\text{Na}_2\text{O}/\text{TiO}_2 > 1$, при котором положение титана в сетке стекла является тетраэдрическим, отличаются интенсивной кристаллизацией рутила при содержании TiO_2 от 5 до 8 мол.%. Это объясняется наличием в составе стёкол CaO , P_2O_5 и ZrO_2 , которые инициируют кристаллизацию TiO_2 , создавая условия для перехода титана из тетраэдрической в октаэдрическую координацию.

В отличие от кристаллизации TiO_2 , которая регулируется благодаря содержанию щелочных и щёлочноземельных металлов, на выделение ZrO_2 , главным образом влияет только его содержание. Известно, что растворимость ZrO_2 при 1250°C составляет 10%, а при 800°C — только 5%. Поэтому со снижением температуры часть оксида циркония в исследуемых стёклах кристаллизуется в виде бадделейта.

Наличие гидроксоапатита наряду с рутилом и бадделейтом в исследуемых стёклах позволяет обеспечивать им необходимую растворимость с целью создания поверхностно-активных стеклокристал-

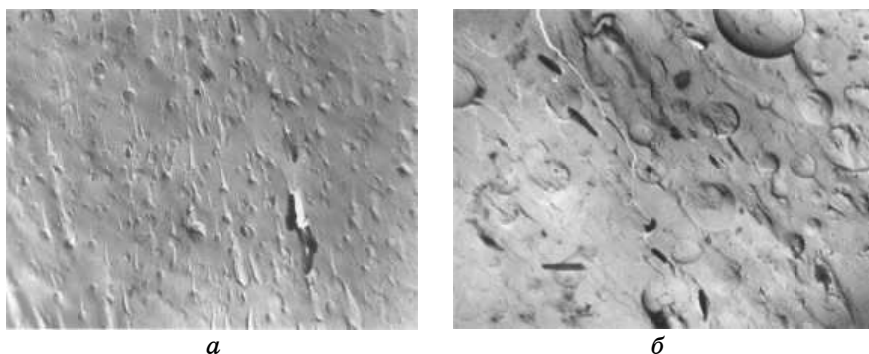


Рис. 4. Микроструктура стекла № 11.

лических биоматериалов.

Затем для исследования структурообразования в данной системе были выбраны стекла № 10, № 11 и № 12 с различным количеством образовавшихся кристаллических фаз в виде ГАП и TiO_2 . По данным электронной микроскопии структура образца № 10 характеризуется полосчатостью. Она представлена длинными блоками, ориентированными по направлению фронта кристаллизации шириной 0,2–0,6 мкм, на которых, в свою очередь, наблюдаются каплеобразные выделения размером 0,02–0,08 мкм (рис. 3, а). Нечёткость границ блоков объясняется наличием на них тонкого слоя стеклофазы. Кроме этого, при дальнейшем увеличении в образце наблюдаются тонкие пластинчатые неоднородности от мелких до более крупных размеров (рис. 3, б, в). Тонкодисперсная фаза состоит из мелких, каплеобразных микрон неоднородностей размером от 8 нм до 0,1 мкм.

Образец № 11 представляет собой многофазную систему, которая состоит из маточного стекла и характеризуется наличием каплевидных образований размером 0,07–0,28 мкм, которые, по-видимому, являются нуклеаторами образования гидроксоапатита (рис. 4, а). При дальнейшей кристаллизации эти образования увеличиваются в размере от 0,2 до 1,8 мкм (рис. 4, б). Параллельно с этим процессом идёт образование иглообразных кристаллов рутила размером 0,14×1,08 мкм.

Вокруг каплевидных образований в данном стекле (рис. 4, а) наблюдаются короткие микротрещины. Данный факт объясняется тем, что излом образца сопровождается прохождением фронта кристаллизации, который образует скол волны через частицу включённой фазы, которая отличается от матрицы составом и свойствами. В результате этого за каждым образованием наблюдается микротрещина. На микрофотографии это явление выражено в виде характерной картины, когда от всех частиц отходят микротрещины, параллельные между собой и направленные соответственно направлению фрон-

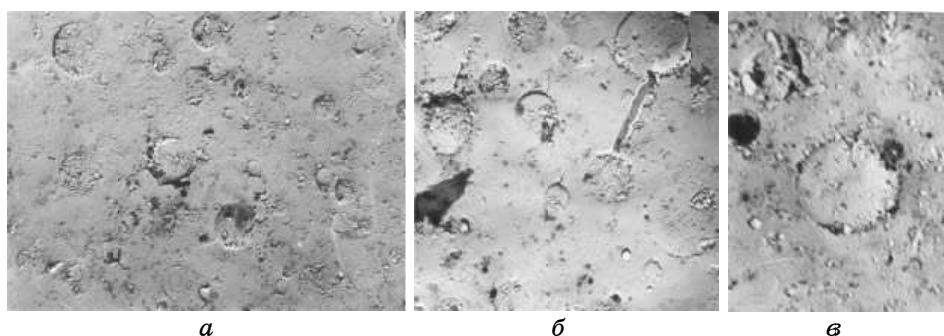


Рис. 5. Микроструктура стекла № 12.

та волны. Данное явление даёт возможность определить наличие в структуре исследуемого стекла большого количества областей, которые отличаются по строению или составу от стекломатрицы в тех случаях, когда эти области лежат за пределами возможности метода. Это касается начальных стадий нуклеации кристаллических фаз. Поэтому появление параллельных трещин возле каплевидных образований на поверхности скола свидетельствует как о флюктуационном характере микронеоднородностей, так и о начале нуклеации.

Структура образца № 12 микронеоднородна (рис. 5). Она имеет разнообразные элементы структуры и размеров. Элементы представлены замкнутыми сферическими частицами размером от 0,03 до 0,5 мкм; удлинёнными призматическими частицами размером 0,5×2,5 мкм, которые хаотически пронизывают матричную основу и оказывают влияние на армирование материала, а также угловыми, плотными зёрнами размером от 3 до 5 мкм. Сферические образования имеют гладкую выпуклую поверхность, что свидетельствует о непосредственном развитии ликвации. В пределах данных образований возникает внутренняя ликвация с дальнейшим процессом упорядочения структуры. Проявление в исследуемом стекле вторичного расщепления свидетельствует о гетерогенном зародышеобразовании гидроксопатита, что подтверждается данными РФА (рис. 2).

Как показало изучение структуры исследуемых стёкол, независимо от содержания в них кристаллической фазы в виде ГАП общим для всех них является сложный характер ликвационных явлений, который выражается в образовании наносферических неоднородностей внутри микрокапель.

4. ВЫВОДЫ

Наличие сферических нано- и микронеоднородностей в стёклах системы $R_2O-RO-RO_2-R_2O_3-P_2O_5-SiO_2$ приводит к капельной ликва-

ции, которая для реализации тонкодисперсной, объёмной кристаллизации является более выгодной, чем стабильная кристаллизация стекла. Наличие гидроксоапатита в стёклах указанной системы является основным фактором получения биосовместимых стекломатериалов медицинского назначения.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. А. И. Гусев, *Нанокристаллические материалы. Методы получения и свойства* (Екатеринбург: УрО РАН: 1998).
2. И. П. Суздаев, *Физикохимия кластеров, структур и материалов* (Москва: КомКнига: 2006).
3. А. П. Шпак, П. Г. Черемской, Ю. А. Куницкий, О. В. Соболев, *Кластерные и наноструктурные материалы. Пористость как особое состояние самоорганизованной структуры в твердотельных материалах* (Киев: ВД «Академперіодика»: 2005), т. 3.
4. Б. Г. Варшал, *Двухфазные стекла: структура, свойства, применение* (Ленинград: Наука: 1991).
5. Л. А. Бальская, Л. А. Гречаник, Н. М. Байсфельд, *Ликвационные явления в стеклах* (Ленинград: Наука: 1969).
6. В. С. Лесовик, В. В. Строкова, *Строит. материалы*, № 9 (Приложение «Строит. материалы: наука» № 8): 18 (2006).
7. О. В. Саввова, Л. Л. Брагина, Е. В. Бабич, *Наносистемы в строительном материаловедении* (Белгород: БГТУ: 2010), докл. №1-69.