

Г.Б. ТОВСТОНОГ, асп., НТУУ “КПІ”, Київ,

О.Є. СИЧ, канд. техн. наук, ст. наук. співроб., ІПМ ім. І.М. Францевича
НАН України, Київ,

В.В. СКОРОХОД, д-р техн. наук, директор, ІПМ ім. І.М. Францевича
НАН України, Київ

ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСУ УЩІЛЬНЕННЯ ГІДРОКСИПАТИТНОЇ КЕРАМІКИ ПРИ МІКРОХВИЛЬОВОМУ СПІКАННІ

В роботі досліджено особливості мікрохвильового спікання пористої гідроксиapatитної кераміки. Встановлено, що застосування мікрохвильового нагріву при 1000 °С дозволяє отримати кераміку на основі біогенного гідроксиapatиту з пористістю 35 – 46,5 %, яка на 90 – 95 % є відкритою, та міцністю на стиск 21 – 67 МПа. Показано, що збільшення тиску пресування від 50 до 250 МПа сприяє утворенню більш дрібнозернистої структури з розміром частинок 0,06 – 1,37 мкм та звуженню інтервалу існування основної кількості пор до 0,2 – 0,7 мкм.

Ключові слова: гідроксиapatит, ущільнення, пористість, мікрохвильве спікання, біокераміка.

Збільшення тривалості та якості життя людей – одна з головних ознак цивілізованого сучасного суспільства, тому постійний розвиток медицини є пріоритетним завданням для багатьох галузей науки та людства загалом.

Медична практика часто зіштовхується із необхідністю заміщення кісткових дефектів різноманітного походження. Для цього застосовують широкий спектр матеріалів – керамічних, металічних, композиційних. Кальційфосфатні матеріали – трикальційфосфат і гідроксиapatит – є одними з найкращих та найперспективніших для використання в травматології та стоматології.

Багато робіт присвячено дослідженню властивостей цих матеріалів та їх композитів, пошуку методів отримання виробів із заданими властивостями [1 – 4], але чимало завдань досі залишаються невирішеними.

Необхідність поєднання в імплантатах високої пористості та міцності, близької до показників природної кістки, біологічної активності чи інертності в середовищі організму, штовхає вчених до пошуку все нових і нових методів та способів отримання виробів з оптимальними властивостями.

© Г.Б. Товстоног, О.Є. Сич, В.В. Скороход, 2013

Раніше було показано, що біогенний гідроксиапатит має ряд переваг над синтетичним, зокрема завдяки своїй природній пористій структурі, яка зберігається при його отриманні [5, 6].

Кераміку на основі БГА отримують традиційним спіканням [6 – 9], методом гарячого пресування [10], методом дублювання полімерної матриці [11, 12].

Останнім часом все більший інтерес викликає спікання кераміки, зокрема медичного призначення, у мікрохвильових печах, що має ряд суттєвих переваг у порівнянні з традиційним спіканням [13].

По-перше, мікрохвильове спікання дозволяє отримати більш рівномірну структуру матеріалу, оскільки нагрів відбувається не із зовнішніх поверхонь виробів, а з їх центру. Це сприяє підвищенню механічних та біологічних властивостей виробів.

По-друге, за рахунок мікрохвильового спікання можна значно скоротити час нагріву та витримки зразків при заданих температурах, що дає значний економічний ефект. Сьогодні мікрохвильовий нагрів, в основному, використовують для синтезу ГА, рідше – для отримання кераміки [14 – 16].

Оскільки процеси мікрохвильового спікання пористої кераміки на основі БГА є не дослідженими, то метою даної роботи було дослідити процес ущільнення при мікрохвильовому нагріві біогенного гідроксиапатиту.

Матеріали та методи

В роботі використано біогенний гідроксиапатит з розміром частинок менше 160 мкм, фізичні, хімічні та технологічні властивості якого були досліджені в попередній роботі [17].

Зразки циліндричної форми були отримані методом двостороннього пресування при 50, 100, 150, 200 та 250 МПа. Спікання проводили у високо-температурній мікрохвильовій муфельній печі при температурі 1000 °С з витримкою 30 хв.

Структуру отриманих зразків було досліджено методом скануючої електронної мікроскопії (SEM) з використанням мікроскопу ОАО "SELMI" РЭМ-106И (Україна).

Фазовий склад контролювався методом рентгенофазового аналізу (РФА) з використанням рентгенівського дифрактометра Ultima IV (Rigaku, Японія).

Крім того, визначено пористість, об'ємну усадку та втрату маси при спіканні. Міцність на стиск визначено за допомогою випробувальної машини Ceram test system.

Результати та обговорення

Відомо, що дослідження процесів ущільнення є важливою складовою розробки технологій отримання виробів та розуміння закономірностей формування структури.

На рис. 1 показана залежність пористості отриманих зразків до та після спікання від тиску пресування.

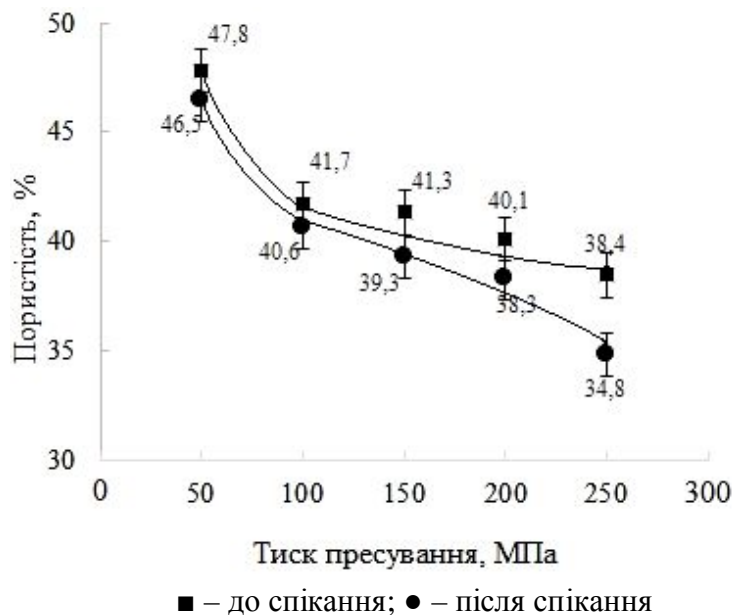


Рис. 1 – Залежність пористості зразків БГА від тиску пресування

Встановлено, що зі зростанням тиску пресування від 50 до 250 МПа пористість пресовок знижується від 47,8 до 38,4 %. Пресування при тиску вище 250 МПа призводить до розшарування зразків.

Після спікання для всіх зразків спостерігається зниження пористості на 1 – 4 % у порівнянні з пористістю пресовок, тобто зі зростанням тиску пресування пористість зразків зменшується від 46,5 до 34,8 %, залишаючись на 90 – 95 % відкритою.

При цьому об'ємна усадка зі збільшенням тиску пресування зростає від 3,8 до 7,5 %, а втрата маси практично не залежить від тиску пресування і становить 1,44 – 2,05 % (рис. 2).

На основі РФА (рис. 3) встановлено, що при мікрохвильовій обробці при 1000 °С біогенний ГА зберігає свій фазовий склад, оскільки на дебаєграмі зафіксовано лише фазу гідроксиапатиту. Це підтверджує термостабільність БГА до 1350 °С [18 – 20], хоча інколи термообробка БГА призводить до утворення вторинних фаз [7, 21 – 22].

Дослідження мікрофотографій отриманих зразків показало, що структу-

ри БГА після мікрохвильової обробки є однорідною, дрібнозерниста, з рівномірним розподілом пор (рис. 4).

На основі аналізу зображень, який проведено за допомогою програми Siams PhotoLab, встановлено, що мінімальний розмір пор складає 0,08 мкм для зразків, отриманих при тиску пресування 50 та 100 МПа, та 0,15 – 0,16 мкм для зразків, отриманих при тиску пресування 150, 200 та 250 МПа (рис. 5).

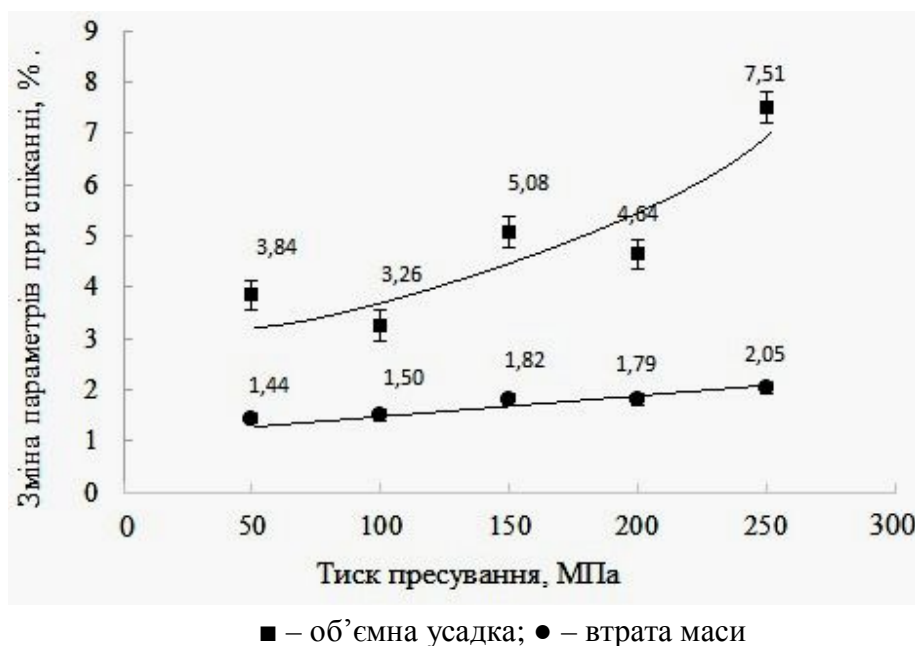


Рис. 2 – Залежність об'ємної усадки та втрати маси при спіканні від тиску пресування

Максимальний розмір пор має складну залежність від тиску пресування: для тиску 50 МПа – це 1,86 мкм, для 100 МПа – 2,48 мкм, для тисків 150 та 200 МПа – 0,96 мкм, а для тиску 250 МПа – 1,24 мкм. Крім того, встановлено, що основна кількість пор, аналогічно порам мінімального розміру, для зразків, отриманих при тиску пресування 50 та 100 МПа, знаходиться в діапазоні 0,4 – 1,6 мкм, а для зразків, отриманих при тиску пресування 150, 200 та 250 МПа – 0,2 – 0,7 мкм. Таким чином, збільшення тиску пресування призводить до збільшення мінімального розміру пор та звуження інтервалу існування основної кількості пор БГА-кераміки, отриманої методом мікрохвильового спікання.

На основі аналізу розподілу частинок за розмірами в отриманих зразках біокераміки встановлено, що мінімальний розмір частинок в інтервалі тиску пресування 50 – 150 МПа збільшується від 0,21 до 0,45 мкм, а потім зменшується до 0,14 та 0,06 мкм для тисків пресування 200 та 250 МПа, відповідно.

Максимальний розмір частинок зменшується зі збільшенням тиску пресування від 3,73 до 1,37 мкм. Основна кількість частинок знаходиться в діапазоні 0,5 – 1,5 мкм для тисків 50 – 150 МПа та 0,2 – 0,8 мкм – для 200 – 250 МПа.

Таким чином, збільшення тиску пресування приводить до утворення більш дрібнозернистої структури.

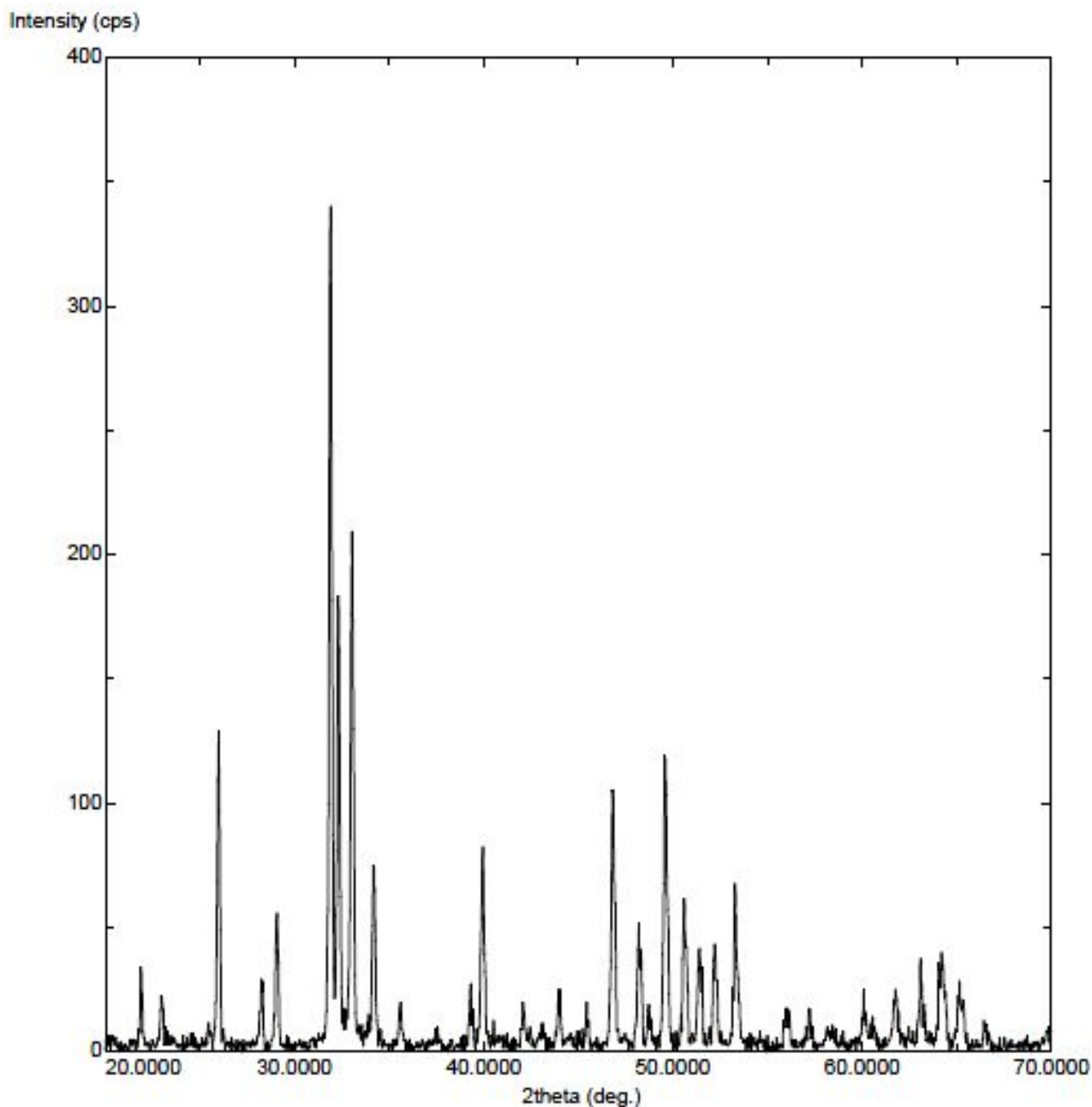


Рис. 3 – Типова дебаєграма БГА, отриманого методом мікрохвильового спікання

Міцність на стиск спечених зразків значно зростає (у 3 рази) зі збільшенням тиску пресування від 50 до 250 МПа, що, в свою чергу, корелює з пористістю зразків, яка зменшується зі збільшенням тиску пресування. Крім того, збільшення міцності може бути пов'язано також з формуванням більш

дрібнозернистої структури. Для порівняння, методом традиційного спікання при 1000 °С (тиск пресування 350 МПа) отримують ГА-кераміку на основі емалі та дентину, для якої міцність на стиск складає 27 та 10 МПа, відповідно [23]. Таким чином, за допомогою мікрохвильового спікання досягаються прийнятні значення міцності, які є близькими до міцності природної кістки людини [24].

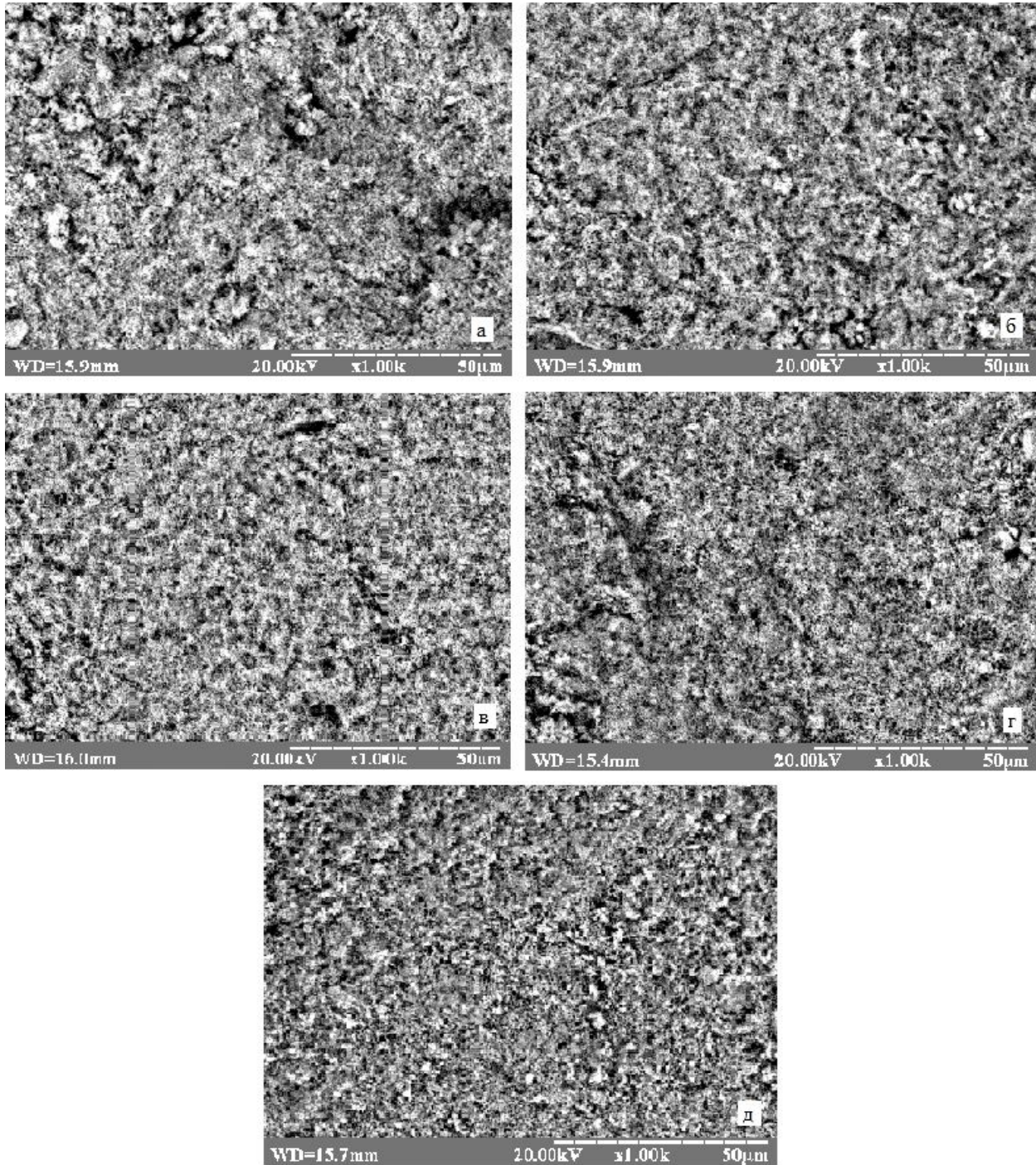


Рис. 4 – Структура зразків БГА, отриманих при різному тиску пресування: а – 50 МПа; б – 100 МПа; в – 150 МПа; г – 200 МПа; д – 250 МПа.

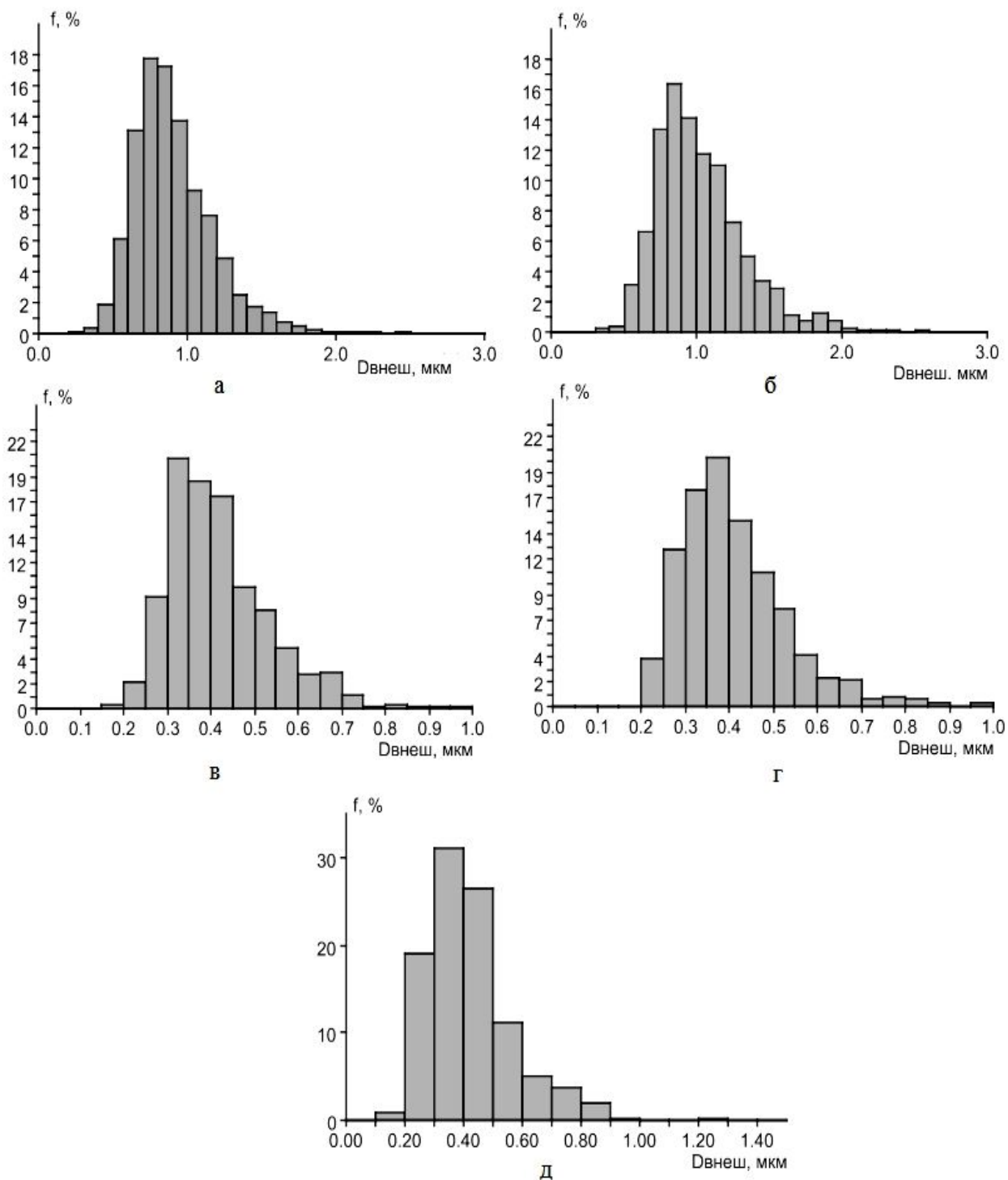


Рис. 5 – Розподіл пор за розміром зразків БГА, отриманих при різному тиску пресування: а – 50 МПа; б – 100 МПа; в – 150 МПа; г – 200 МПа; д – 250 МПа.

Висновки

На основі дослідження закономірностей ущільнення біогенного гідроксиапатиту, відформованого при різних тисках пресування, встановлено, що загальна пористість зразків при мікрохвильовому спіканні зменшується на 1 – 4 %, залишаючись на 90 – 95 % відкритою, і становить 35 – 46,5 %, і становить 35 – 46,5 %, і становить 35 – 46,5 %.

зростаючи зі зменшенням тиску пресування. Збільшення тиску пресування сприяє утворенню більш дрібнозернистої структури з розміром частинок 0,06 – 1,37 мкм та звуженню інтервалу існування основної кількості пор до 0,2 – 0,7 мкм. Застосування мікрохвильового спікання дозволяє отримати пористу кераміку на основі біогенного гідроксиапатиту міцністю 21 – 67 МПа.

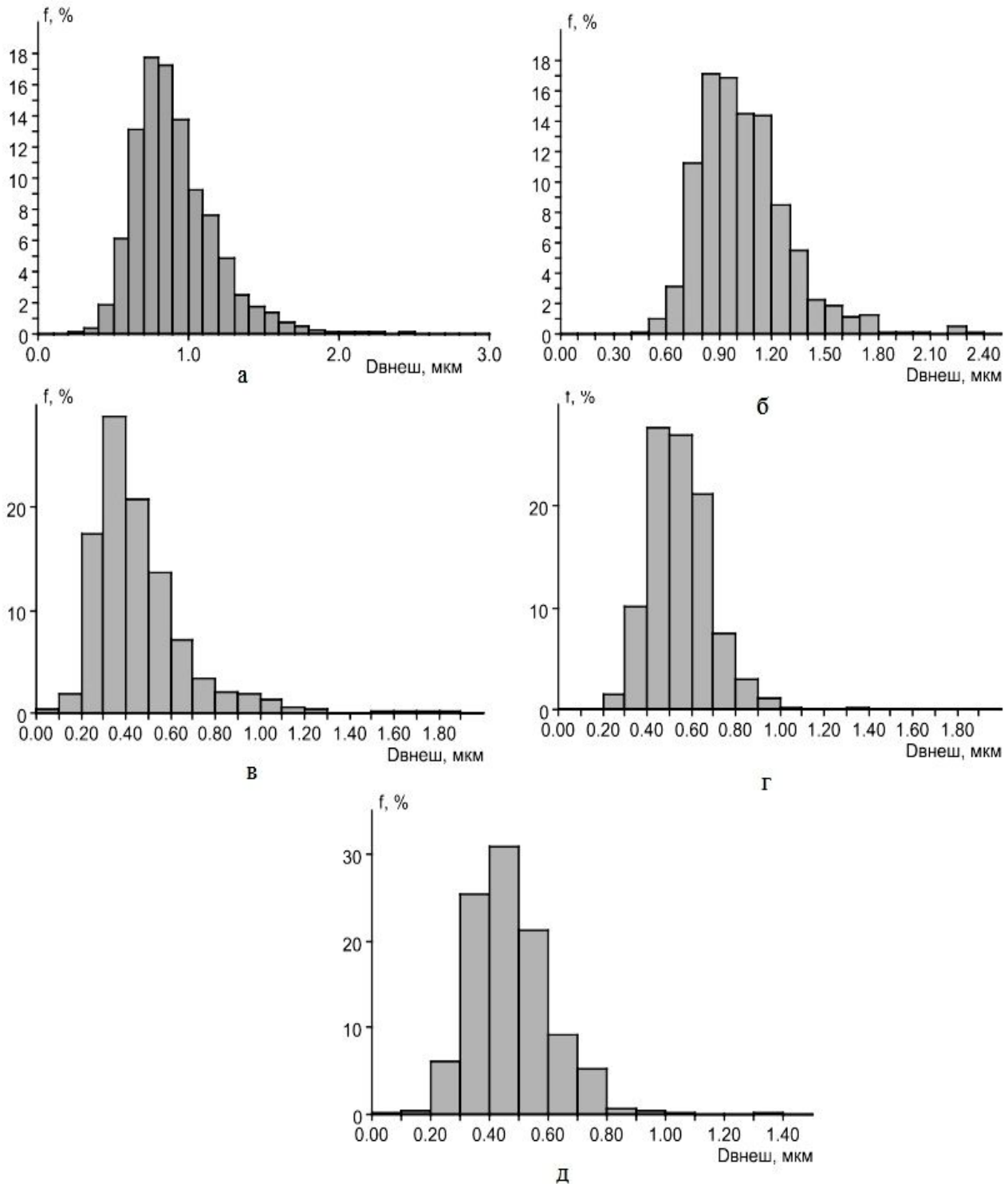


Рис. 6 – Розподіл частинок за розміром зразків БГА, отриманих при різному тиску пресування: а – 50 МПа; б – 100 МПа; в – 150 МПа; г – 200 МПа; д – 250 МПа.

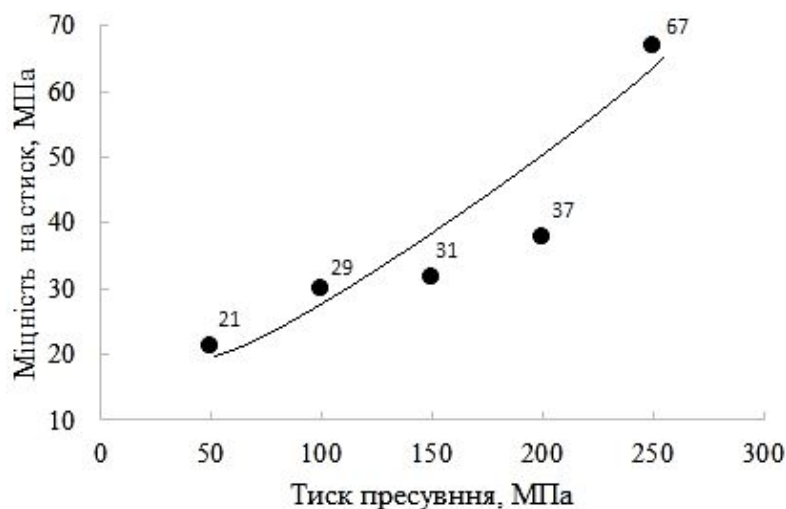


Рис. 7 – Залежність міцності на стиск зразків БГА, отриманого методом мікрохвильового спікання, від тиску пресування

Список літератури: 1. Дубок В.А. Біокераміка – вчора, сьогодні, завтра / В.А. Дубок // Порошкова металургія. – 2000. – № 7/8. – С. 69 – 87. 2. Дорожкін С.В. Биоматериалы: Обзор рынка / С.В. Дорожкин, С. Агатопоулус // Химия и жизнь. – 2002. – № 2. – С. 8 – 10. 3. Радченко В.А. Биорезорбируемые полимеры в ортопедии и травматологии / [В.А. Радченко, Н.В. Дедух, С.В. Малышкина и др.] // Ортопедия, травматология и протезирование. – 2006. – № 3. – С. 116 – 147. 4. Dorozhkin S.V. Calcium Orthophosphates as Bioceramics: State of the Art / S.V. Dorozhkin // J. Funct. Biomater. – 2010. – Vol. 1. – P. 22 – 107. 5. Rocha J.H.G. Scaffolds for bone restoration from cuttlefish / [J.H.G. Rocha, A.F. Lemos, S. Agathopoulos et al.] // Bone. – 2005. – Vol. 37. – P. 850 – 857. 6. Ooi C.Y. Properties of hydroxyapatite produced by annealing of bovine bone / C.Y. Ooi, M. Hamdi, S. Ramesh // Ceramics International. – 2007. – Vol. 33. – P. 1171 – 1177. 7. Raksujarit A. Processing and properties of nanoporous hydroxyapatite ceramics / [A. Raksujarit, K. Pengpat, G. Rujijanagul et al.] // Materials and Design. – 2010. – Vol. 31. – P. 1658 – 1660. 8. Haberko K. Natural hydroxyapatite – its behaviour during heat treatment / [K. Haberko, M.M. Bućko, J. Brzezińska-Miecznik et al.] // Journal of the European Ceramic Society. – 2006. – Vol. 26. – P. 537 – 542. 9. Seo D.S. Dissolution of human teeth-derived hydroxyapatite / D.S. Seo, J.K. Lee // Annals of Biomedical Engineering. – 2008. – Vol. 36. – № 1. – P. 132 – 140. 10. Kim Y.G. Dissolution of synthetic and bovine bone-derived hydroxyapatites fabric-cated by hot-pressing / Y.G. Kim, D.S. Seo, J. K. Lee // Applied Surface Science. – 2008. – Vol. 255. – P. 589–592. 11. Kusmanto F. Development of composite tissue scaffolds containing naturally sourced microporous hydroxyapatite / [F. Kusmanto, G. Walker, Q. Gan et al.] // Chemical Engineering Journal. – 2008. – Vol. 139. – P. 398 – 407. 12. Prabakaran K. Spectroscopic investigations on the synthesis of nano-hydroxyapatite from calcined eggshell by hydrothermal method using cationic surfactant as template / K. Prabakaran, S. Rajeswari // Spectrochimica Acta Part A. – 2009. – Vol. 74. – P. 1127 – 1134. 13. Fang Y. Microwave sintering of hydroxyapatite ceramics / [Y. Fang, D.K. Agrawal, D.M. Roy et al.] // J. Mater. Res. – 1994. – Vol. 9. – № 1. – P. 180 – 187. 14. Samar J.K. Nanocrystalline hydroxyapatite bioceramic using microwave radiation: Synthesis and characterization / J.K. Samar, V. Saurabh // Materials Science and Engineering. – 2010. – Vol. 30. – P. 295 – 303. 15. Wang K.-W. Microwave-assisted synthesis of hydroxyapatite hollow microspheres in aqueous solution / [K.-W. Wang, Y.-J. Zhu, F. Chen et al.] // Materials Letters. – 2011. – Vol. 65. – P. 2361 – 2363. 16. Bose S. Microwave-processed nanocrystalline hydroxyapatite: Simultaneous enhancement of mechanical and biological properties / [S. Bose, S. Dasgupta, S. Tarafder et

al.] // Acta Biomaterialia. – 2010. – № 6. – P. 3782 – 3790. **17.** Сыч Е.Е. Исследование химических, физических и технологических свойств пористых гранул биогенного гидроксиапатита / Е.Е. Сыч // Вісник НТУ «ХПІ». – 2009. – № 22. – С. 166 – 170. **18.** Rocha J.H.G. Scaffolds for bone restoration from cuttlefish / [J.H.G. Rocha, A.F. Lemos, S. Agathopoulos et al.] // Bone. – 2005. – Vol. 37. – P. 850 – 857. **19.** Oktar F.N. Microstructure and mechanical properties of sintered enamel hydroxyapatite / F.N. Oktar // Ceramics International. – 2007. – Vol. 33. – P. 1309 – 1314. **20.** Gergely G. Preparation and characterization of hydroxyapatite from eggshell / [G. Gergely, F. We'ber, I. Luka'cs et al.] // Ceramics International. – 2010. – Vol. 36, Iss. 2. – P. 803 – 806. **21.** Lin F.-H. Preparation of a biphasic porous bioceramic by heating bovine cancellous bone with $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ addition / [F.-H. Lin, C.-J. Liao, K.-S. Chen et al.] // Biomaterials. – 1999. – Vol. 20. – P. 475 – 484. **22.** Seo D.S. Dissolution of human teeth-derived hydroxyapatite / D.S. Seo, J.K. Lee // Annals of Biomedical Engineering. – 2008. – Vol. 36, No. 1. – P. 132 – 140. **23.** Oktar F.N. Microstructure and mechanical properties of sintered enamel hydroxyapatite / F.N. Oktar // Ceramics International. – 2007. – Vol. 33. – P. 1309 – 1314. **24.** Goldstein S.A. The mechanical properties of trabecular bone: dependence on anatomic location and function / S.A. Goldstein // J. Biomechanics. – 1987. – Vol. 20, № 11 – 12. – P. 1055 – 1061.

Надійшла до редколегії 16.09.13

УДК 66.017: 546.185: 546.41: 53.092: 53.086: 66.046.44

Дослідження процесу ущільнення гідроксиапатитної кераміки при мікрохвильовому спіканні / Г.Б. ТОВСТОНОГ, О.Є. СИЧ, В.В. СКОРОХОД // Вісник НТУ «ХПІ». – 2013. – № 57 (1030). – (Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія). – С. 127 – 136. – Бібліогр.: 24 назв.

В работе исследованы особенности микроволнового спекания пористой гидроксиапатитной керамики. Установлено, что применение микроволнового нагрева при 1000 °С позволяет получить керамику на основе биогенного гидроксиапатита с пористостью 35 – 46,5 %, которая на 90 – 95 % является открытой, и прочностью на сжатие 21 – 67 МПа. Показано, что увеличение давления прессования от 50 до 250 МПа способствует образованию более мелкозернистой структуры с размером частиц 0,06 – 1,37 мкм и сужению интервала существования основного количества пор до 0,2 – 0,7 мкм.

Ключевые слова: гидроксиапатит, уплотнение, пористость, микроволновое спекание, биокерамика.

In this work the characteristics of microwave sintering of porous hydroxyapatite ceramics have been investigated. It was established that use of microwave sintering at 1000 °C provides to obtain ceramics based on biogenic hydroxyapatite with porosity of 35 – 46,5 % that was 90 – 95 % open, and compressive strength 21 – 67 MPa. It was shown that increase of compacting pressure from 50 upto 250 MPa promotes the formation of a fine-grained ceramics with particle size 0,06 – 1,37 μm and reduction existence interval of the most pores down to 0,2 – 0,7 μm .

Keywords: hydroxyapatite, compression, porosity, microwave sintering, bioceramics.