

Дослідження процесу мікрохвильового спікання біогенного гідроксиапатиту при 900 °С

А. Б. Товстоног^{1, 2}, О. Є. Сич², Я. І. Евич², В. В. Скороход²

¹Національний технічний університет України "Київський політехнічний інститут", e-mail: ADemida@i.ua

²Інститут проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України, Київ, e-mail: lena sych@ukr.net

Досліджено процес мікрохвильового спікання біогенного гідроксиапатиту при 900 °С впродовж 5—30 хв. Встановлено, що тривалість спікання практично не впливає на структурно-механічні властивості кераміки. Дрібнозернисту гідроксиапатитну кераміку з рівномірним розподілом пор і пористістю 39—40%, яка має міцність при стиску 37—42 МПа, що є близькою до міцності природної кістки, можна отримати при 900 °С з витримкою 5 хв. Це дозволить значно скоротити собівартість готового матеріалу.

Ключові слова: гідроксиапатит, біоматеріал, мікрохвильове спікання, пористість, міцність.

Вступ

Гідроксиапатит (ГА) $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ широко застосовують в медицині для заміщення дефектів кісткових тканин завдяки біосумісності та біоактивності, а також подібності за хімічним складом та структурою до природної кісткової тканини людини. Використовують ГА як синтетичного, так і біогенного походження. Синтетичний ГА отримують твердофазним, гідротермальним та золь-гель методами, осадженням або гідролізом [1, 2]. Останнім часом все більше науковців займаються одержанням біогенного гідроксиапатиту (БГА), використовуючи для цього різноманітні вихідні матеріали, такі як мушлі, водорості, ячна шкарлупа. Однак основною сировиною є кістки великої рогатої худоби, оскільки такий БГА зберігає природний хімічний склад та пористу структуру кістки, сприяє процесам адгезії та проліферації культивованих клітин, стимулює ріст кісткової тканини навколо імплантату [3, 4], а також дає можливість знизити собівартість готового матеріалу.

Не лише хімічний склад є важливим при виборі матеріалу для імплантації, але і його структура. З літератури відомо, що для репаративної регенерації кісткових дефектів доцільно використовувати пористі біоматеріали. Пори не тільки сприятимуть міграції клітин і синтезу макромолекул матриксу, але й створюватимуть оптимальні транспортні системи, що поліпшують надходження необхідних живильних речовин і кисню, тим самим підсилюючи енергозабезпечення процесів утворення кісткової тканини [5—7]. Для прогнозування поведінки пористого матеріалу при імплантації необхідно враховувати також і розподіл пор та їх геометрію [8].

Кераміку на основі ГА отримують традиційним спіканням, гарячим пресуванням, застосовують методи "freeze casting", "spark plasma sintering" та метод дублювання структури полімерної матриці [9—14]. В останні десятиліття все більшу увагу привертає метод мікрохвильової обробки, який найчастіше використовують для синтезу порошків ГА [15—17]. Застосування мікрохвиль для отримання біокераміки є мало дослідженим, хоча відомо, що використання даного методу дає можливість не лише скоротити тривалість спікання, а й значно покращити фізичні властивості готового продукту.

Тому мета даної роботи — дослідити особливості спікання та структуроутворення пористого біоматеріалу на основі БГА при мікрохвильовому спіканні.

Матеріали та методи дослідження

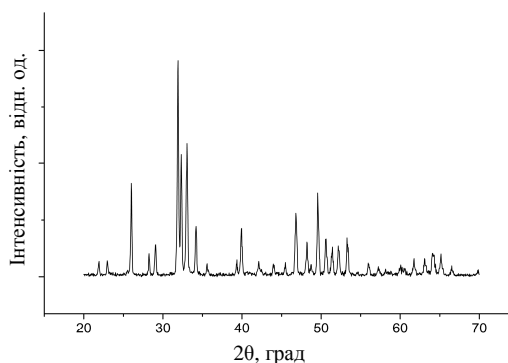
В роботі використано порошок БГА торгової марки "Остеопатит Керамічний" (Україна) з розміром частинок <160 мкм. Зразки отримували двостороннім пресуванням при тиску 200 МПа з подальшим спіканням у високотемпературній мікрохвильовій печі (1,5 кВт, 2,45 ГГц) на повітрі при температурі 900 °С (швидкість нагріву 10 °/хв) з витримкою 5—30 хв. Одержані зразки досліджували методами рентгенофазового аналізу (РФА) із застосуванням дифрактометра Ultima IV (Rigaku, Japan), скануючої електронної мікроскопії (СЕМ) з використанням мікроскопа REM-106I (Selmi, Ukraine), також енергодисперсійним рентгенофлуоресцентним елементним аналізом на приладі Expert 3L (ІнАМ, Україна). Міцність при тиску визначали за одноосним методом на випробувальній машині Ceram test system.

Результати та їх обговорення

На основі результатів РФА встановлено, що тривалість мікрохвильового спікання БГА при 900 °С не впливає на фазовий склад зразків. Біогенний гідроксиапатит зберігає свій фазовий склад, який представлений лише фазою гідроксиапатиту ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$, Card # 9-432), що підтверджує його термостабільність [18—20]. Типова рентгенограма наведена на рис. 1.

На рис. 2 представлено залежність об'ємної усадки та втрати маси зразків БГА при спіканні від часу витримки. Встановлено, що вказані параметри зростають зі збільшенням часу спікання від 1,4 до 1,7% та від 1,3 до 1,9% відповідно. Це може бути зумовлено більш повним протіканням дифузійних процесів при збільшенні часу витримки. Пористість отриманих матеріалів не залежить від часу спікання і складає 39—40%. Відкрита пористість —

Рис. 1. Типова рентгенограма зразків БГА після мікрохвильового спікання при 900 °С з витримкою 30 хв.



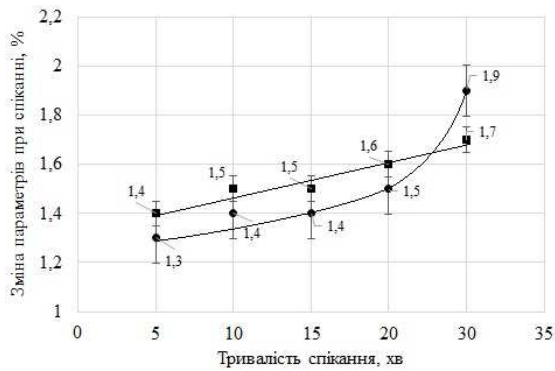


Рис. 2. Вплив тривалості мікрохвильового спікання на об'ємну усадку (●) та втрату маси (■) зразків БГА.

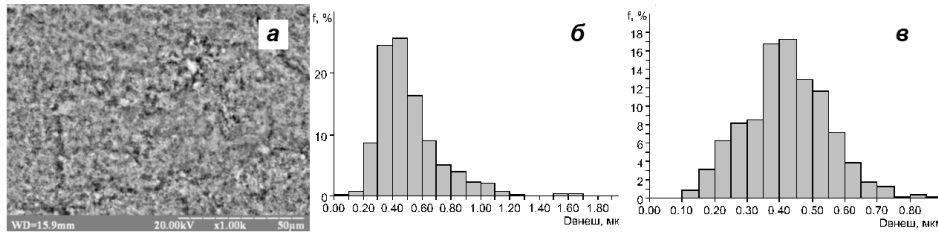


Рис. 3. Типова мікроструктура (а), розподіл пор (б) та зерен (в) за розміром в зразках БГА після мікрохвильового спікання при 900 °С з витримкою 30 хв.

понад 95% від загальної пористості, що є однією з необхідних умов для пористих імплантатів і кращого протікання процесів регенерації кісткової тканини.

Зразки, отримані мікрохвильовим спіканням при температурі 900 °С, мають однорідну дрібнозернисту структуру з рівномірним розподілом пор. На основі аналізу структури, а саме розподілу за розміром пор та зерен, проведеного за допомогою програмного забезпечення Siam PhotoLab, встановлено, що незалежно від часу спікання основна частина пор та зерен знаходиться в діапазоні 0,2—0,7 мкм, мінімальний розмір пор складає 0,04—0,05 мкм, а зерен — 0,1—0,15 мкм. При цьому середній розмір пор і зерен — 0,5 та 0,45 мкм відповідно. На рис. 3 представлено типову структуру, розподіл пор та зерен за розміром матеріалу, спеченого з витримкою 30 хв.

На основі випробувань зразків на міцність встановлено, що для кераміки на основі БГА характерним є крихкий характер руйнування. Міцність при стиску не залежить від тривалості спікання та становить 37—42 МПа, що корелює з пористістю і є близькою до міцності природної кістки [21].

Висновки

Встановлено, що збільшення часу витримки від 5 до 30 хв при мікрохвильовому спіканні зразків кераміки на основі біогенного гідроксиапатиту практично не впливає на структурно-механічні властивості матеріалу і дає можливість отримати дрібнозернисту з рівномірним розподілом пор біокераміку міцністю, близькою до міцності природної кістки. Таким чином, застосування мікрохвильового спікання дозволяє скоротити час витримки зразків при заданій температурі, що є економічно доцільним завдяки зменшенню енергозатрат та зниженню собівартості готового продукту.

1. *Kokubo T.* Bioceramics and Their Clinical Applications. — Boca Raton—Boston—New York—Washington, DC: CRC Press LLC, 2008. — 760 p.
2. *Каназава Т.* Неорганические фосфатные материалы / Пер. с англ. под ред. А. П. Шпака, В. Л. Карбовского. — К. : Наук. думка, 1998. — 297 с.
3. *Myginda T.* Mesenchymal stem cell ingrowth and differentiation on coralline hydroxyapatite scaffolds / [Т. Myginda, М. Stiehler, А. Baatrupa et al.] // *Biomaterials*. — 2007. — **28** (6). — P. 1036—1047.
4. *Ooi C. Y.* Properties of hydroxyapatite produced by annealing of bovine bone / С. Y. Ooi, М. Hamdi, S. Ramesh // *Ceram. Internat.* — 2007. — **33** (7). — P. 1171—1177.
5. *Григорьян А. С.* Остеопластическая эффективность различных форм гидроксиапатита по данным экспериментально-морфологического исследования / [А. С. Григорьян, А. И. Воложин, В. С. Агапов и др.] // *Стоматология*. — 2000. — № 3. — С. 4—8.
6. *Greenwald A. S.* Bone-graft substitutes: facts, fictions and applications / [A. S. Greenwald, S. D. Boden, V. M. Goldberg et al.] // *J. Bone Jt Surg.* — 2001. — **83—A** (suppl. 2, part 2). — P. 98—103.
7. *Дедух Н. В.* Пористый гидроксиапатит — материал для замещения кости в участках скелета с различной физиологической нагрузкой / [Н. В. Дедух, Н. А. Ашукина, С. В. Малышкина и др.] // *Ортопедия, травматология, протезирование*. — 2009. — № 1. — С. 9—13.
8. *Дубок В. А.* Биокерамика — вчера, сегодня, завтра // *Порошковая металлургия*. — 2000. — № 7/8. — С. 69—87.
9. *Fomin A. S.* Nanocrystalline hydroxyapatite ceramics produced by low-temperature sintering after high-pressure treatment / [A. S. Fomin, S. M. Barinov, V. M. Ievlev et al.] // *Doklady Chemistry*. — 2008. — **418** (1). — P. 22—25.
10. *Raksujarit A.* Processing and properties of nanoporous hydroxyapatite ceramics / [A. Raksujarit, K. Pengpat, G. Rujijanagul, T. Tunkasiri] // *Mater. and Design*. — 2010. — **31** (4). — P. 1658—1660.
11. *Nakahira A. A.* Fabrication of porous hydroxyapatite using hydrothermal hot pressing and post-sintering / [A. A. Nakahira, T. Murakami, T. Onokiand et al.] // *J. Amer. Ceram. Soc.* — 2005. — **88** (5). — P. 1334—1336.
12. *Zhang Y.* Effects of gelatin addition on the microstructure of freeze-cast porous hydroxyapatite ceramics / Y. Zhang, K. Zuo, Y.-P. Zeng // *Ceram. Internat.* — 2009. — **35** (6). — P. 2151—2154.
13. *Drouet C.* Nanocrystalline apatites: From powders to biomaterials / [C. Drouet, F. Bosc, M. Banu et al.] // *Powder Technology*. — 2009. — **190** (1—2). — P. 118—122.
14. *Muthutantri A.* Novel method of preparing hydroxyapatite foams / A. Muthutantri, J. Huang, M. Edirisinghe // *J. Mater. Sci.: Mater. Med.* — 2008. — **19** (4). — P. 1485—1490.
15. *Samar J. K.* Nanocrystalline hydroxyapatite bioceramic using microwave irradiation: Synthesis and characterization / J. K. Samar, V. Saurabh // *Mater. Science and Engineering*. — 2010. — **30** (2). — P. 295—303.
16. *Wang K.-W.* Microwave-assisted synthesis of hydroxyapatite hollow microspheres in aqueous solution / [K.-W. Wang, Y.-J. Zhu, F. Chen et al.] // *Mater. Lett.* — 2011. — **65** (15—16). — P. 2361—2363.
17. *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** (9). — P. 3782—3790.
18. *Rocha J. H. G.* Scaffolds for bone restoration from cuttlefish / [J. H. G. Rocha, A. F. Lemos, S. Agathopoulos et al.] // *Bone*. — 2005. — **37** (6). — P. 850—857.
19. *Oktar F. N.* Microstructure and mechanical properties of sintered enamel hydroxyapatite // *Ceram. Internat.* — 2007. — **33** (7). — P. 1309—1314.

20. Gergely G. Preparation and characterization of hydroxyapatite from eggshell / [G. Gergely, F. Weiber, I. Lukács et al.] // Ceram. Internat. — 2010. — **36** (2). — P. 803—806.
21. Goldstein S. A. The mechanical properties of trabecular bone: dependence on anatomic location and function // J. Biomechanics. — 1987. — **20** (11—12). — P. 1055—1061.

Исследование процесса микроволнового спекания биогенного гидроксиапатита при 900 °С

А. Б. Товстоног, Е. Е. Сыч, Я. И. Евич, В. В. Скороход

Исследован процесс микроволнового спекания биогенного гидроксиапатита при 900 °С в течение 5—30 мин. Установлено, что длительность спекания практически не влияет на структурно-механические свойства керамики. Мелкозернистую гидроксиапатитную керамику с равномерным распределением пор и пористостью 39—40%, которая имеет прочность при сжатии 37—42 МПа, что близко к прочности природной кости, можно получить при 900 °С с выдержкой 5 мин. Это позволит значительно сократить себестоимость готового материала.

Ключевые слова: гидроксиапатит, биоматериал, микроволновое спекание, пористость, прочность.

Investigation of microwave sintering process of biogenic hydroxyapatite at 900 °C

Н. Tovstonoh, О. Sych, Ya. Evych, V. Skorokhod

In the present work the microwave sintering process of biogenic hydroxyapatite at 900 °C for 5—30 min has been investigated. It was established that the sintering time practically did not effect on the structural and mechanical properties of ceramics. The fine hydroxyapatite ceramic with uniform pore distribution and porosity equal to 39—40%, which has a compressive strength 37—42 MPa and is close to natural bone strength, can be obtained at 900 °C for 5 min. It can significantly reduce the cost of the final material.

Keywords: hydroxyapatite, biomaterial, microwave sintering, porosity, strength.