

## **Влияние термообработки на получение композиционных материалов гидроксиапатит—стеклофаза**

Н. Д. Пинчук

*Получены композиты на основе биогенного гидроксиапатита и стеклофазы с общей пористостью в пределах 26—53%. Долю открытой пористости можно варьировать в диапазоне 0,15—0,66 направленным регулированием режима термической обработки. Определены линейные и объемные изменения композитов в зависимости от режима спекания и исследована макроструктура композитов.*

Разработка биоматериалов является одной из приоритетных задач мирового научного сообщества. В работе [1] показан очень быстрый рост публикаций по биоматериалам всех классов в последние годы. Наиболее активными в проведении исследований по биоматериалам являются ученые таких стран, как США, Япония, Германия, Англия. При этом число публикаций по биоактивным и биоразрушаемым материалам заметно превышает количество статей, посвященных биоинертным материалам.

Разработчики биоактивных материалов для замены костной ткани большое внимание уделяют получению материалов на основе гидроксиапатита, трикальцийфосфата, биостекла и некоторых других фосфатов кальция [2—8].

Изучение спекания, во время которого происходит ряд физико-химических процессов, имеет большую важность для производства биоматериалов с требуемыми свойствами. Например, в соответствии с работой [2] при спекании ортофосфатов кальция, помимо упрочнения, наблюдается следующее: 1) влага, карбонаты и все неустойчивые химические вещества, остающиеся от стадии синтеза, и любые органические соединения удаляются как газообразные продукты; 2) спекаются только порошки, удаление указанных газообразных продуктов облегчает производство плотной керамики с последующей усадкой образцов; 3) химические изменения сопровождаются увеличением размера кристаллов и уменьшением специфической площади поверхности; 4) химическое разложение всех кислотных ортофосфатов и их преобразование в другие фосфаты.

Ранее были получены композиционные материалы на основе гидроксиапатита и стеклофазы с добавками и без них, результаты клинических испытаний которых подтвердили их остеокондуктивные свойства [9—11]. К сожалению, в указанных работах основное внимание уделяется исследованию свойств полученных композитов, но недостаточно изучено влияние параметров спекания на их свойства.

Определяющую роль в процессе формирования структуры и свойств пористых композиционных материалов на основе гидроксиапатита играют режимы термообработки. Поскольку оптимальный температурный режим является одним из важнейших этапов технологии получения биокompозитов, необходим его тщательный подбор для изготовления пористых образцов композиционных материалов.

© Н. Д. Пинчук, 2009

Цель работы — изучить влияние термообработки на особенности получения композиционных материалов на основе биогенного гидроксиапатита и стеклофазы.

### Материалы и методы

В качестве исходных материалов для получения композитов использовали порошки биогенного гидроксиапатита и смеси стеклообразующих компонентов для состава стекла системы  $\text{SiO}_2\text{—Na}_2\text{O—B}_2\text{O}_3$ . Все исходные порошки имели размер частиц меньше 160 мкм. Образцы в форме цилиндров диаметром 15 мм формировались методом холодного одностороннего прессования. Массу навески для одного образца брали из расчета, что готовый образец после спекания будет иметь массу 3 г.

Для получения композитов использованы методы одно- и двухстадийного спекания в воздушной среде. В табл. 1 приведены технологические параметры получения композитов. Метод одностадийного спекания предполагал спекание образцов, спрессованных из исходной шихты, при температуре  $T_1$  (композит 1). При использовании двухстадийного спекания на первой стадии происходило свободное спекание исходной шихты при температуре  $T_1$ , которая для композитов 2—4 составляла 800 °С, измельчение полученного спека, формование образцов из спеченного материала и их окончательное спекание при  $T_2$ . Температуру окончательного спекания варьировали: 800, 1000 и 1100 °С.

После спекания фиксировали линейные и объемные изменения размера образцов полученных композитов, исследовали их макроструктуру, определяли с помощью стандартных методик относительную плотность, общую пористость и долю открытой пористости.

### Результаты и их обсуждение

Полученные образцы композиционных материалов на основе биогенного гидроксиапатита имели одинаковый однородный белый цвет, но отличались макроструктурой внешней поверхности и небольшим изменением исходной правильной формы цилиндра (рис. 1). Установлено, что правильную форму сохранили только композиты 1 и 2, температура термической обработки которых не превышала 800 °С, несмотря на тот факт, что указанные образцы были получены разными методами — одно- и двухстадийным спеканием. Все остальные образцы (композиты 3 и 4) имели неоднородную, но визуально плотную поверхность, что можно объяснить высокой температурой их окончательного спекания ( $T_2 \geq 1000$  °С).

**Т а б л и ц а 1. Технологические параметры получения композитов**

Композит	Содержание гидроксиапатита, % (мас.)	Спекание	$T_1$ , °С	$T_2$ , °С
1	60	Одностадийное	—	800
2	60	Двухстадийное	800	800
3	60	Двухстадийное	800	1000
4	60	Двухстадийное	800	1100

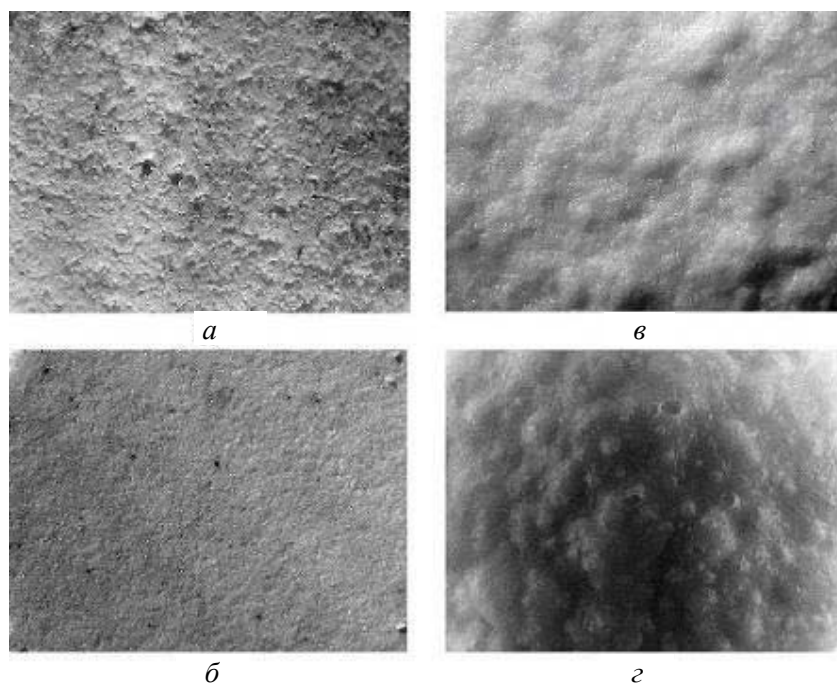


Рис. 1. Макроструктура поверхности полученных образцов композитов 1—4 (*a—г* соответственно),  $\times 10$ .

При исследовании макроструктуры образцов установлено, что они имеют плотную поверхность и пористую внутреннюю часть, при этом размер пор возрастает с увеличением температуры. Например, для образцов композита 4, полученных при температуре окончательного спекания  $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ , макроструктура характеризуется наличием частиц биогенного гидроксиапатита, равномерно распределенных в пористой стекломатрице, в которой присутствуют поры разных формы и размеров. Среди пор особенно много крупных со средним диаметром  $1\text{—}3\text{ мм}$ .

Указанные изменения можно объяснить тем, что спекание композитов можно охарактеризовать как процесс получения пенокерамики, усложненный присутствием большого количества твердой фазы — гидроксиапатита, то есть спекание композитов происходит с участием твердой, жидкой и газовой фаз. При этом интенсивность его протекания зависит от режима термообработки, которая влияет на вязкость и поверхностное натяжение стекла. В результате спекания газообразная фаза в конечном материале диспергирована в твердой фазе, которая представляет собой стекломатрицу с внедренными частицами гидроксиапатита.

В табл. 2 представлены результаты по изучению изменения массы, линейных и объемных параметров, относительной плотности образцов композитов вследствие спекания. Наибольшая потеря массы наблюдалась для композита 1, что объясняется применением для его получения метода одностадийного спекания и, как следствие, одновременным протеканием нескольких процессов, среди которых можно выделить образование и удаление газообразных продуктов, возникающих при формировании стеклофазы. Для композитов, полученных двухстадийным спеканием,

**Т а б л и ц а 2. Изменение параметров образцов композитов вследствие спекания**

Композит	Изменение массы $\Delta m$ , %	Линейная усадка, %		Объемная усадка $\Delta V/V$ , %	Изменение относительной плотности $\Delta \rho/\rho$ , %
		$\Delta d/d$	$\Delta h/h$		
1	18,46	5,3	6,9	16,5	2,30
2	0,254	4,2	4,7	12,6	-14,09
3	0,838	0,3	-14,0	-13,7	12,78
4	1,014	-0,5	-36,0	-37,4	27,96

изменения массы не превышают 1% для максимальной температуры окончательного спекания (1100 °С), поскольку основное количество газообразных продуктов было удалено на первой стадии получения композитов. Хотя в этом случае все же наблюдается некоторая тенденция к увеличению потери массы с повышением температуры окончательного спекания.

Наибольшая радиальная усадка композитов не превышала 5% и была установлена для композитов 1, полученных одностадийным спеканием, которое усложнено процессами газообразования и их выделения. В то же время указанная величина близка к таковому параметру композита 2, полученного двухстадийным спеканием. Для остальных образцов радиальная усадка уменьшается с увеличением температуры окончательного спекания, а для композита 4 ( $T_2 = 1100$  °С) зафиксировано отрицательное значение, то есть рост образца в диаметре. Подобная зависимость от методики получения и температуры окончательного спекания наблюдалась также для усадки образцов по высоте, но с той лишь разницей, что отрицательные значения появляются уже при  $T_2 = 1000$  °С, при этом для композита 4 указанная величина уже достигает 36%.

Объемная усадка композитов находится в достаточно широком диапазоне значений: от 16,5% для композита 1 до -37,4% для композита 4. Наличие указанного диапазона значений объясняется также различной температурой окончательного спекания, при которой происходит процесс поризации композитов. Наибольшая объемная усадка композита 1 также обусловлена образованием и удалением газообразных продуктов, при котором потеря массы достигает 18%.

Изменение относительной плотности композитов в процессе спекания также имеет широкий диапазон значений, при этом минимальное присуще композиту 1, полученному одностадийным спеканием.

Все указанные факты обусловлены эффектом вспенивания стеклофазы в процессе спекания и, как следствие, поризацией композитов. При этом степень поризации зависит от температуры термообработки, которая, в свою очередь, влияет на состояние стеклофазы во время спекания. Несмотря на то, что газообразная фаза в конечном продукте диспергирована в твердой фазе, образование пенокомпозита протекает между газообразной, жидкой и твердой фазами. При этом структура

**Т а б л и ц а 3. Плотность и пористость образцов композитов**

Композит	Относительная плотность, г/см <sup>3</sup>	Общая пористость, %	Доля пористости	
			закрытой	открытой
1	1,538	45,1	0,64	0,36
2	2,07	26,2	0,34	0,66
3	1,59	43,1	0,80	0,20
4	1,31	53,1	0,85	0,15

Рис. 2. Диаграмма общей пористости (■ — закрытая, □ — открытая) композитов.

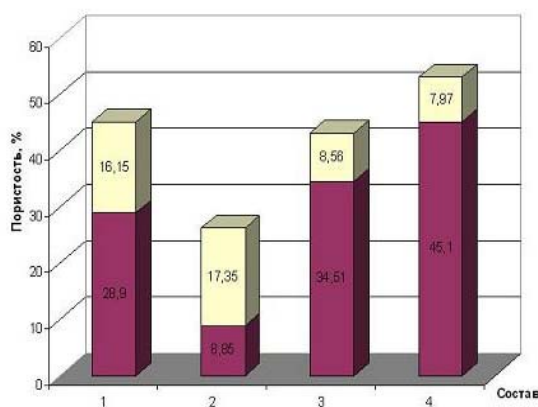
стекольной пены стабилизируется без видимых изменений под влиянием быстрого возрастания вязкости стекла [12].

Общая пористость полученных композитов находится в пределах 26—53% (табл. 3).

Наибольшая общая пористость 53% установлена для композита 4, который имеет максимальную температуру окончательного спекания. В целом, общая пористость композитов, полученных двухстадийным спеканием, зависит от температуры окончательного спекания и увеличивается с повышением  $T_2$ . Пористость композита 1, полученного одностадийным спеканием, близка к таковой для композита 3 с  $T_2 = 1000$  °С.

Общая пористость композитов в зависимости от режимов термообработки представлена в графическом виде на рис. 2. Установлено, что при температуре окончательного спекания выше 1100 °С, несмотря на достаточно большую общую пористость, которая превышает 50%, доля открытой пористости очень низкая и ее абсолютная величина не превышает 0,15. В то же время хотя образцы композита 2 ( $T_2 = 800$  °С) характеризуются наименьшей пористостью в целом, им присуща наибольшая абсолютная открытая пористость. При этом доля открытой пористости в 2 раза больше доли закрытой.

Для разработки биоактивных материалов наиболее перспективными могут быть композиты 1 и 2, имеющие абсолютную открытую пористость выше 16%, которая будет способствовать процессу биорезорбции материала.



## Выводы

Исследовано формирование структуры поризованных биокомпозитов и установлено, что направленным регулированием режима термической обработки могут быть получены композиты с общей пористостью в пределах 26—53%. При этом доля открытой пористости может варьироваться в пределах 0,15—0,66. Определение линейных и объемных изменений композитов в ходе спекания и исследование их макроструктуры указывают на повышение поризации композитов с увеличением температуры спекания.

Автор выражает благодарность д-ру физ.-мат. наук Л. А. Иванченко и д-ру техн. наук С. М. Солонину за консультации в обсуждении результатов.

1. *Тихоновский М. А., Шепелев А. Г., Кутный К. В., Немашколо О. В.* Биоматериалы: анализ современных тенденций развития на основе данных об информационных потоках // Вопросы атомной науки и техники. — 2008. — № 1. Серия: Вакуум, чистые материалы, сверхпроводники (17). — С. 166—172.
2. *Dorozhkin S. V.* Bioceramics of calciumorthophosphates // *Biomaterials*. — 2010. — **31**. — P. 1465—1485.
3. *Rodriguez R., Estevez M., Vargas S. et al.* Synthesis and characterization of HA-based porous materials // *Mater. Lett.* — 2009. — **63**, Issue 17. — P. 1558—1561.
4. *Hench L. L.* Genetic design of bioactive glass // *J. of the European Ceram. Soc.* — 2009. — **29**, Issue 7. — P. 1257—1265.
5. *Dias A. G., Gibson I. R., Santos J. D., Lopes M. A.* Physicochemical degradation studies of calcium phosphate glass ceramic in the CaO—P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>—MgO—TiO<sub>2</sub> system // *Acta Biomaterialia*. — 2007. — **3**, Issue 2. — P. 263—269.
6. *Hatzistavrou E., Chatzistavrou X., Papadopoulou L. et al.* Characterisation of the bioactive behaviour of sol-gel hydroxyapatite-CaO and hydroxyapatite-CaO-bioactive glass composites // *Mater. Science & Engineering C*. — 2010, doi: 10.1016/j.msec.2010.01.009.
7. *Скорород В. В., Солонин С. М., Дубок В. А. и др.* Особенности прессования и спекания нанодисперсных порошков гидроксиапатита // Порошковая металлургия. — 2008. — № 9/10. — С. 21—30.
8. *Белецкий Б. И., Свентская Н. В.* Кремнеземсодержащие стекла и имплантационные материалы на основе фосфатов кальция // Техника и технология силикатов. — 2008. — **15**, № 3. — С. 27—32.
9. *Ivanchenko L. A., Pinchuk N. D., Krupa A. A., Fal'kovskaya T. I.* Structure and properties of composite materials based on hydroxylapatite // *Glass and Ceramics*. — 2003. — **60**, No. 5—6. — P. 193—194.
10. *Kuda O., Pinchuk N., Ivanchenko L. et al.* Effect of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Fe and Cu doping on magnetic properties and behaviour in physiological solution of biological hydroxyapatite/glass composites // *J. of Mater. Proc. Technology*. — 2009. — **209**, Issue 4. — P. 1960—1964.
11. *Ивченко Д. В., Ивченко В. К., Лузин В. И. и др.* Некоторые свойства и результаты клинических испытаний композитного материала “Остеоапатит керамичний”, легированного селеном // Ортопедия, травматология и протезирование. — 2008. — № 4. — С. 15—12.
12. *Шилл Ф.* Пеностекло (производство и применение). — М., 1965. — С. 43—87.