

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК

ЖУРНАЛ ПРИКЛАДНОЙ ХИМИИ

ТОМ 83

ВЫПУСК 5

МАЙ

2010



САНКТ-ПЕТЕРБУРГ

«НАУКА»

ЗОЛЬ-ГЕЛЬ СИНТЕЗ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ ФОСФАТА КАЛЬЦИЯ

© Н.Н.Химич, Н.Д.Эллер, Е.Н.Химич, Д.М.Данилович,
Е.В.Голикова

Институт химии силикатов им. И.В.Гребенщикова РАН, Санкт-Петербург
Санкт-Петербургский государственный технологический институт

Поступило в Редакцию 19 октября 2009 г.

Исследована возможность синтеза золь-гель методом ряда образцов трикальцийфосфата. Изучено влияние дисперсности полученного материала на физико-механические характеристики спеченной из него керамики.

Разработка и синтез новых материалов для замены поврежденных или отсутствующих фрагментов скелета, направленной регенерации костной ткани, а также изготовление матриц для тканевой инженерии являются ключевыми направлениями современного биомедицинского материаловедения [1]. По мере появления материалов с улучшенными биохимическими и биомеханическими свойствами доля искусственных заместителей костной ткани на рынке ортопедических и челюстно-лицевых имплантатов будет неуклонно увеличиваться. Основная проблема синтезируемых структур заключается в необходимости сочетания их биосовместимости с достижением определенных прочностных характеристик, требуемых для успешного функционирования костных материалов в условиях реальных механических нагрузок. Различают два основных подхода к конструированию таких имплантатов. Первый включает синтез биоинертных химически стойких керамических материалов на основе оксидов SiO_2 , ZrO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 , практически не способных к интеграции с живой тканью организма [2, 3]. Второй основан на быстрой биодеградации материала и замене его костной тканью, так называемый «регенерационный» подход, оптимальный с точки зрения биохимии живой клетки. Так как костные ткани организма состоят преимущественно из гидроксилата, используемая в настоящее время биоактивная керамика получается, как правило, спеканием порошков фосфатов кальция различного состава (гидроксилата и трикальцийфосфат). Различают твердофазный и растворные методы синтеза исходных порошков ортофосфатов кальция. Твердофазный синтез позволяет получать крупнокристаллический (агломераты до 30 мкм) материал заданной стехиометрии, но требует про-

должительного отжига при высоких температурах ($\sim 1300^\circ\text{C}$) в атмосфере водяного пара (150–250 мм рт.ст.) [4, 5].

Плохая спекаемость порошков гидроксилата приводит к низкой прочности получаемой керамики [4–6], поэтому на практике преобладают методы синтеза гидроксилата в водном растворе, которые можно подразделить на три основные группы [4–8].

1. Осаждение в растворах постоянного или переменного состава. При осаждении гидроксилата из щелочных водных растворов получают мелкокристаллические осадки гидроксилата. Как правило, образованию гидроксилата предшествует выпадение аморфного фосфата кальция [9–13]. Степень кристалличности гидроксилата, полученного осаждением, увеличивается с ростом температуры и времени состаривания осадка [7, 9]. Нестехиометрия (отклонение отношения Ca/P от 1.67) осажденного гидроксилата растет с уменьшением pH, температуры и времени синтеза [14].

2. Гидротермальный синтез. Гидротермальные методики позволяют получать достаточно совершенный кристаллический материал с отношением Ca/P , близким к стехиометрическому (отношение $\text{Ca/P} = 1.67$) [4, 5, 15]. При высоких температурах обычно получают игольчатые кристаллы гидроксилата с размерами от нескольких нанометров до миллиметров [5, 15].

3. Третий метод получения гидроксилата заключается в гидролизе плохо растворимых ортофосфатов кальция CaHPO_4 , $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\alpha, \beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{Ca}_8(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_2\text{O}$. Основными параметрами, определяющими протека-

ние процесса гидролиза, являются температура синтеза, pH среды и скорость перемешивания.

В последние годы значительный интерес привлекают тонкодисперсные порошки фосфатов кальция с контролируемой степенью дисперсности и композитные составы на их основе [16–18]. Хорошей альтернативой для получения подобных структур является золь-гель метод синтеза ортофосфатов кальция.

Цель настоящей работы заключалась в синтезе гидроксилapatита методом золь-гель технологии, исследовании степени дисперсности синтезированных образцов и их фазового состава, а также определении технологических закономерностей получения на их основе керамики с максимально высокими прочностными свойствами.

Экспериментальная часть

Исходные материалы были получены по методике, описанной в работе [19]. В качестве гелеобразующего реагента использовали желатин. Синтез проводили при 10°C. К 200 мл 1 м. раствора $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ добавляли 200 мл концентрированного раствора аммиака и 100 мл раствора желатина заданной концентрации (2.1 и 14.3 г·л⁻¹), перемешивали 5 мин. Затем по каплям прибавляли 200 мл 0.6 м. раствора $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ в течение 10 мин. Далее вели перемешивание в течение 2 ч и оставляли на 1 сут для старения. Величину pH раствора поддерживали выше 10.5. Через 1 сут раствор отфильтровывали на воронке Бюхнера и сушили в сушильном шкафу при 120°C. Затем полученный осадок подвергали помолу в планетарной мельнице (соотношение порошок: шары=1:6) в течение 0.5 ч. Полученные порошки (образцы № 1–3) прокаливали при 900°C в муфельной печи СНОЛ в течение 1 ч. Кроме того, для сравнения исследовали коммерческий порошок трикальций фосфат фирмы «Budenheim» (образец № 4).

У всех образцов определяли размер и форму частиц с помощью электронной микроскопии на приборе ЭМ-125.

Получение керамики из порошков проводили по классической технологии: приготовление пресс-порошка, формование и спекание образцов в интервале 20–1400°C. У синтезированных керамических образцов определяли плотность ρ (г·см⁻³), пористость P (%) и средний размер зерен (растровый электронный микроскоп «Кванка 200»), твердость (по Виккерсу) H_V (ГПа), предел прочности при поперечном изгибе $\sigma_{изг}$ (МПа), линейную усадку U

(%). Модуль упругости E (ГПа) образцов измеряли резонансным методом (для этого экспериментально находили две низкие резонансные частоты изгибных колебаний образца с помощью измерителя резонансных характеристик «ЗВУК-130»). Определение коэффициента трещиностойкости или критического коэффициента интенсивности напряжений K_{Ic} (МПа·м^{1/2}) проводили методом пирамиды Виккерса.

Спекание заготовок осуществляли в воздушной печи с нагревателями из карбида кремния. Во избежание термоударов во время спекания образцы помещали в корундовый тигель и засыпали отоженным глиноземом. Рентгенограммы снимали на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3 со скоростью 4 град·мин⁻¹ с использованием $\text{CuK}\alpha$ -излучения с Ni-фильтром с точностью до 0.05°.

На рис. 1 представлены фотографии образцов № 1–4, сделанные с помощью метода электронной микроскопии. Как видно, коммерческий продукт – трикальций фосфат фирмы «Budenheim» (образец № 4) высокодисперсен, но частицы агломерированы, при этом имеет место дисперсия агрегатов по размерам. В то же время у синтезированных образцов № 1–3 зерно крупнее и лучше образовано. Интересно отметить, что добавление желатина ведет не к уменьшению, как можно было ожидать, а, напротив, к росту среднего размера частиц (рис. 1, 2).

По результатам термоанализа порошка гидроксилapatита (образец № 1) в интервале 20–900°C термоэффектов, связанных с какими-либо превращениями, не выявлено. В то же время для образца № 4 характерны две ступени потери массы, связанные с выделением воды (сорбированной из окружающей среды влаги) при 100–200°C и разложением вещества выше 1100°C, общая потеря массы образца составила около 1%.

Фазовый состав исходных порошков исследовали методом рентгенофазового анализа. Полнопрофильные пики изучаемых порошков фосфатов кальция приведены на рис. 3.

Образцы № 1–3 представлены хорошо окристаллизованными фазами, что видно по узости пиков. Очевидно, это является следствием прокаливания данных порошков после синтеза. Рентгенограмма образца № 4 представлена сильно уширенными пиками, что говорит о высоком разбросе параметров элементарной ячейки составляющих материал фаз. Видимо, это вызвано проходящей в материале гидратацией и постепенным фазовым превращением исходных соединений под действием естественных факторов.

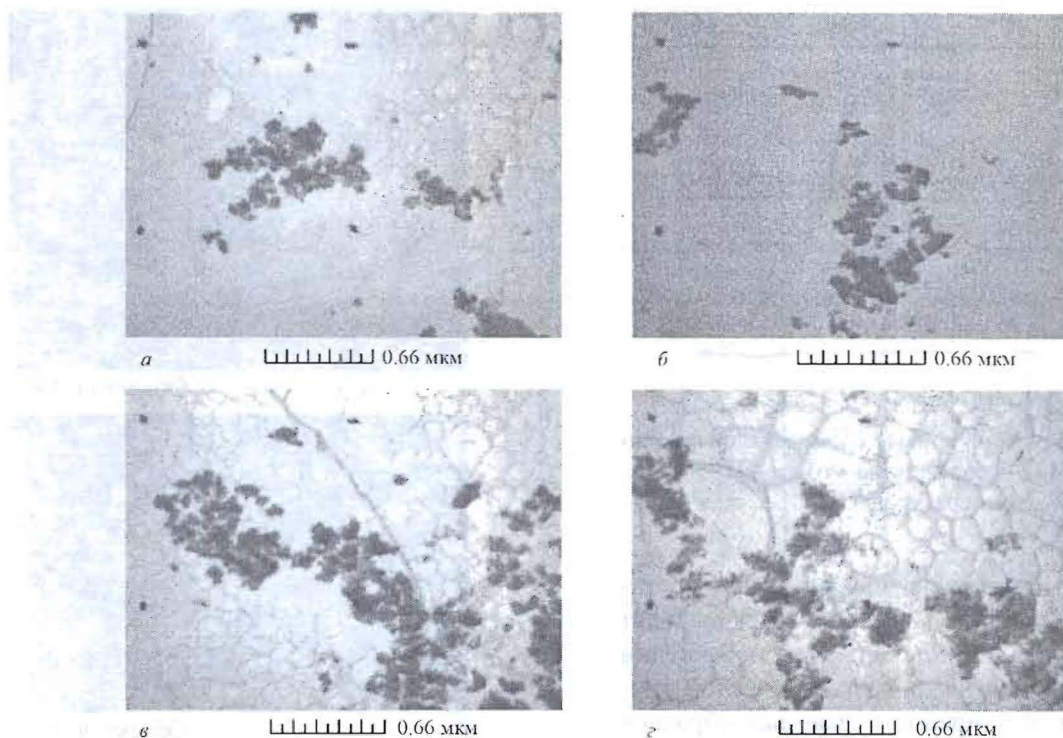


Рис. 1. Электронно-микроскопические фотографии образцов № 1-4 (а-г соответственно).

По результатам анализа фазового состава образцов № 1-3 следует, что они представляют собой трикальцийфосфат ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$). Коммерческий порошок

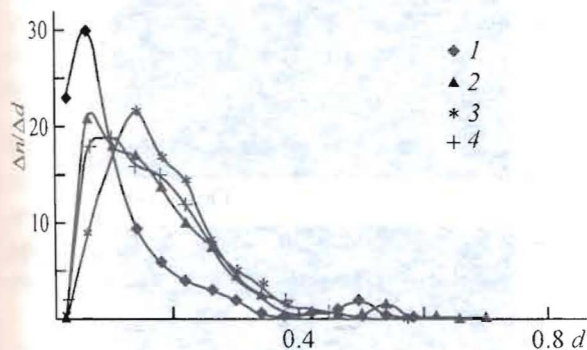


Рис. 2. Распределение частиц по размерам d (мкм). Цифры кривых – номера образцов.

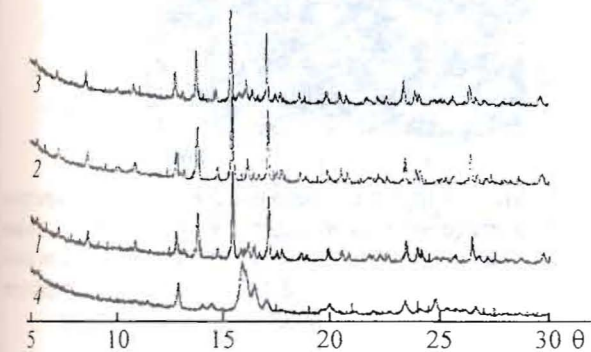


Рис. 3. Рентгенограмма исходных порошков образцов № 1-4 (1-4 соответственно). θ – угол Брэгга (град); то же для рис. 4.

трикальцийфосфата (образец № 4) очевидно состоит из смеси продуктов гидролиза трикальцийфосфата с преобладанием наименее растворимой формы – гидроксилapatита.

Рентгенофазовый анализ исходного образца № 4 и образца после термической обработки при 1400°C (4а) представлен на рис. 4. Для образца № 4а можно видеть рефлексы, относящиеся к различным формам гидроксилapatита.

В результате проведения дилатометрического исследования спексаемости исходных порошков были получены кривые усадки в интервале $20-1400^\circ\text{C}$ (рис. 5). Активная усадка образцов № 1-3 начинается после 900°C , в интервале температур $900-$

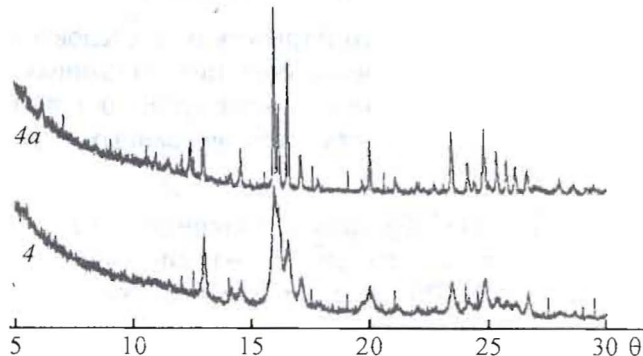


Рис. 4. Данные рентгенофазового анализа исходного образца № 4 и образца № 4а, спеченного при 1400°C .

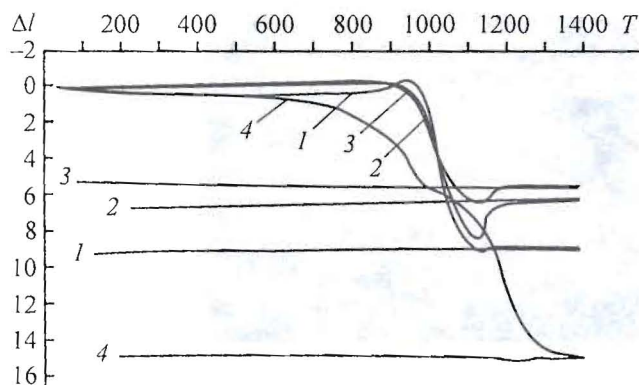


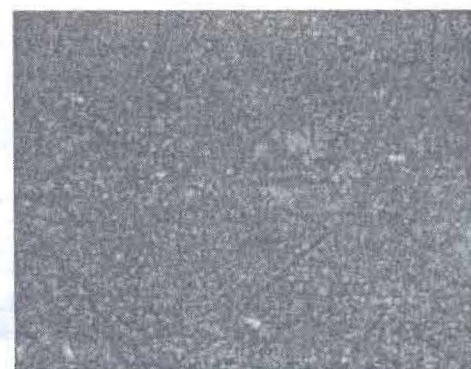
Рис. 5. Дилатометрические кривые спекания спрессованных образцов № 1–4 (1–4 соответственно). Δl – усадка (%), T – температура ($^{\circ}\text{C}$).

1120 $^{\circ}\text{C}$ происходит плавное спекание, при достижении температуры $T \sim 1120^{\circ}\text{C}$ образцы выходят «на полку спекания». При дальнейшем повышении температуры спекания на дилатометрической кривой фиксируется расширение спекаемых образцов (0.3% для образца № 1, 2.3% – № 2, 1% – № 3), связанное, видимо, с переходом $\beta\text{-}[\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2] \rightarrow \alpha\text{-}[\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2]$. Для образца № 1 этот переход происходит в интервале 1120–1140 $^{\circ}\text{C}$, № 2 – 1130–1250 $^{\circ}\text{C}$, № 3 – 1130–1170 $^{\circ}\text{C}$. При охлаждении спеченных образцов обратного перехода $\alpha \rightarrow \beta$ не наблюдается.

Для образца № 4 начало усадки наблюдается при температуре около 600 $^{\circ}\text{C}$. Сама усадка, судя по дилатометрической кривой, проходит в две стадии: первая до $T \sim 975^{\circ}\text{C}$ и вторая выше этой температуры. Окончательное спекание данного материала происходит при температурах, близких к 1400 $^{\circ}\text{C}$, показывая максимальную усадку среди исследованных порошков. На стадии охлаждения спеченные образцы трикальцийфосфата, так же как и предыдущие материалы, показывают изменение линейных размеров исключительно за счет КТР.

По результатам дилатометрических исследований был выбран ряд режимов спекания, указанных в таблице. Там же приведены характеристики физико-механических свойств синтезированных образцов.

Микроструктуру образцов характеризуют рис. 6–8. Микроструктура образцов № 1–3, спеченных при температуре 1110 $^{\circ}\text{C}$ достаточно однородна. На рис. 6, а в качестве примера представлена микроструктура образца № 3. Повышение температуры до 1160 $^{\circ}\text{C}$ приводит к неконтролируемому росту зерна и появлению неоднородности (рис. 6, б–г).



а

Объектив: 100х



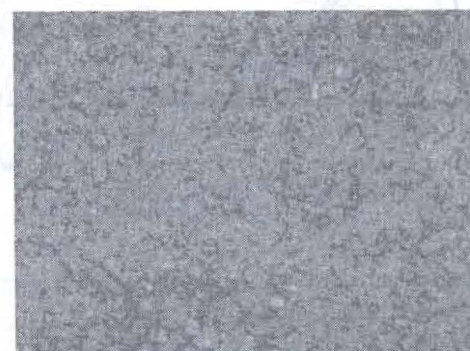
б

Объектив: 100х



в

Объектив: 100х



г

Объектив: 100х

Рис. 6. Микроструктура образца № 3 при температуре 1110 $^{\circ}\text{C}$ и изотермической выдержке 40 мин (а), а также микроструктура и распределение зерен по размерам спеченных образцов № 1 (б), 2 (в), 3 (г) при температуре 1160 $^{\circ}\text{C}$ и изотермической выдержке 60 мин.

При спекании образца № 4 при вышеуказанных режимах образывались вздутия, связанные ско

Физико-механические свойства спеченных материалов

№ образца	Режим спекания	ρ , г·см ⁻³	П, % (микр.)	Δm , %	У, %	$\sigma_{изг}$, МПа	E, ГПа	H _V , ГПа	K ₁ , МПа·м ^{1/2}
1	1160°C, 60 мин	2.82	5	3.2	6.7	49	110	2.5	0.6
2	1160°C, 60 мин	2.84	4	2.3	6.3	73	81	2.5	0.6
	1110°C, 40 мин	3.07	2	2.4	8.3	119	110	2.5	0.7
3	1160°C, 60 мин	2.84	4	2.8	6.4	43	69	2.5	0.7
	1110°C, 40 мин	3.09	1	2.8	8.8	134	112	2.5	0.8
4	1400°C, 60 мин	2.70	15	6.6	8.8	—	—	2.5	0.6
	1350°C, 40 мин	2.64	16	8.9	9.3	39	—	2.5	0.7
	1300°C, 40 мин	2.60	18	4.4	9.0	37	52	2.3	0.6

рее всего с разложением материала при температуре, превышающей 1000°C, что согласуется с результатами термогравиметрического анализа. Спекание образца № 4 требует более высоких температур по сравнению с образцами № 1–3. При этом, как показано на рис. 7, микроструктура образцов в меньшей степени зависит от температуры спекания.

Наиболее оптимальным из опробованных режимов спекания образцов № 1–3 является режим с температурой спекания 1110°C и изотермической выдержкой 40 мин. Спеченные по данному режиму материалы обладают наибольшей прочностью, наи-

меньшими пористостью и средними размерами зерна (1–2 мкм), значениями модуля Юнга на уровне максимальных значений указанных в литературных источниках. При этом режиме спекания также происходит частичный фазовый переход трикальций-фосфата. Образующийся α -[Ca₃(PO₄)₂] менее стоек к действию кислот, и при травлении материала разбавленными кислотами можно было ожидать различия в микрорельефе образцов в зависимости от соотношения в них α - и β - фаз. Из рис. 6–8 видно, что если для образцов № 1–3 при травлении их разбавленными минеральными кислотами границы зерна практически не проявляются, то для образца № 4 структура отчетливо видна. Это связано с тем,

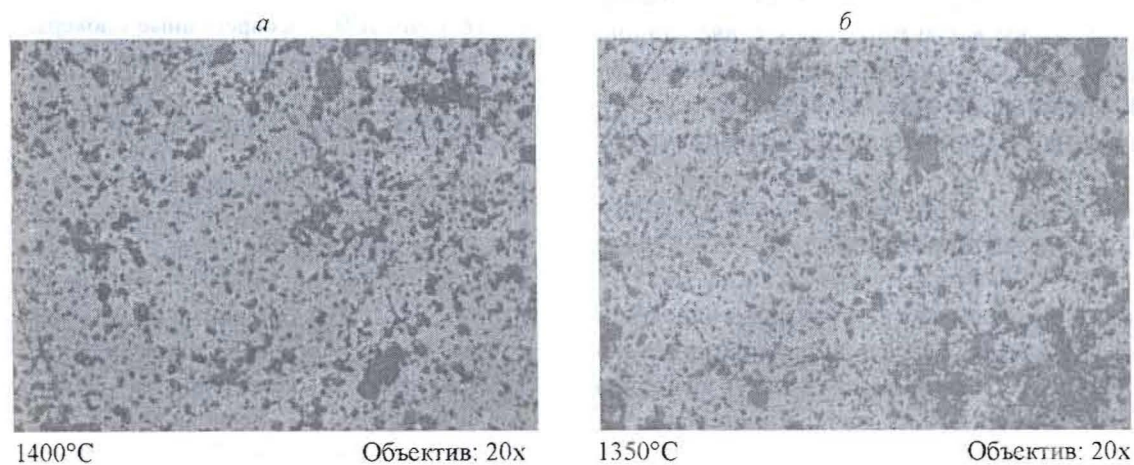


Рис. 7. Микроструктура образца № 4, спеченного при различных режимах. Режим спекания: а – 1400°C, 60 мин; б – 1350°C, 40 мин.

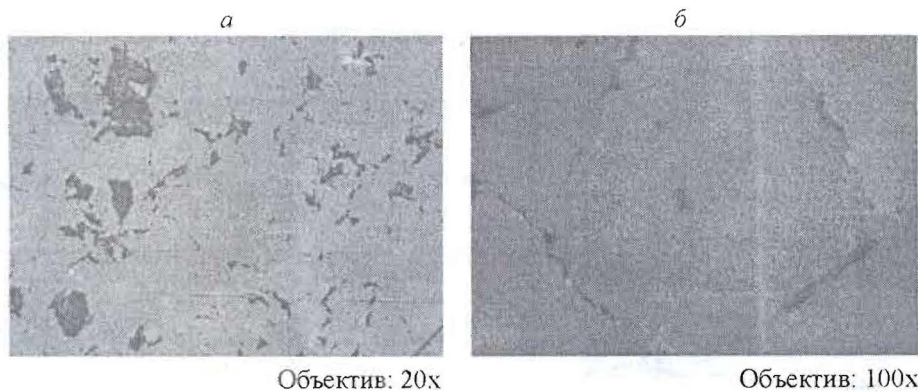


Рис. 8. Образование трещин и блочной структуры в спеченных образцах № 1, 2 при температуре спекания 1160°C и изотермической выдержке 60 мин.

что содержание α -фазы в этом образце значительно выше.

При более высоких температурах спекания в материале интенсивно происходит изменение объема, связанное с фазовым переходом β -[Ca₃(PO₄)₂] → α -[Ca₃(PO₄)₂], приводящим к расширению уже спеченного материала ($\rho_{\alpha\text{-[Ca}_3\text{(PO}_4\text{)}_2\text{]}}=3.07$, $\rho_{\beta\text{-[Ca}_3\text{(PO}_4\text{)}_2\text{]}}=2.86$, $\Delta\rho\approx 7\%$), что приводит к образованию напряжений и трещин в материале.

Ухудшение физико-химических параметров образцов № 1–3 при повышении температуры спекания до 1160°C происходит за счет фазового перехода β -[Ca₃(PO₄)₂] → α -[Ca₃(PO₄)₂].

Общая пористость материала, полученного на основе образца № 4 при выбранных режимах спекания составила не менее 15%. Получение плотноспеченной керамики из данного порошка в дальнейшем должно скорее всего проходить в две стадии: первоначальный отжиг порошка при высоких температурах для удаления всех газообразных продуктов разложения и окончательное спекание керамики.

Выводы

1. Определен фазовый состав образцов гидроксилapatита № 1–3 и коммерческого трикальцийфосфата № 4. Определен интервал температур спекания керамических материалов из данных порошков.
2. Исследованы структурные и физико-механические свойства спеченных материалов, выбран режим спекания, приводящий к получению материа-

лов с максимальными физико-механическими свойствами [$\rho_{\text{сп}}\approx 99\%$ (теор.), $\sigma_{\text{изг}}=120\text{--}130$ МПа, $E\approx 110$ ГПа]. Показано негативное влияние перехода β -[Ca₃(PO₄)₂] → α -[Ca₃(PO₄)₂] на свойства спеченных материалов.

3. Показано, что керамика на основе синтезированных образцов трикальцийфосфата по своим свойствам не уступает биокерамике на основе гидроксилapatита.

Список литературы

- [1] Patick Jr.C., Mikos A.G., McIntire L.V. *Frontiers in Tissue Engineering*. New York, USA: Elsevier Sci. 1998. 107 p.
- [2] Holliger J.O., Brekke J., Gruskin E., Lee D. // *Critical orthopaedics and related Research*. 1996. N 324. P. 55–65.
- [3] Путляев В.И. // *Современные биокерамические материалы*. Соровский образоват. журн. 2004. Т. 8. № 1. С. 44–50.
- [4] Suchanek W., Yoshimura M. // *J. Mater. Res.* 1998. V. 13. N 1. P. 94–117.
- [5] Орловский В.П., Суханова Г.Е., Ежова Ж.А., Родичева Г.В. // *ЖВХО им. Д.И.Менделеева*. 1991. Т. 36. № 6. С. 683–690.
- [6] Doremus R.H. // *J. Mater. Sci.* 1992. V. 27. P. 285–297.
- [7] Каназава Т. *Неорганические фосфатные материалы* / Пер. с япон. Наук. думка. 1998. С. 17–109. 297.
- [8] Родичева Г.В., Орловский В.П., Романова Н.М. // *ЖНХ*. 2000. Т. 45. № 12. С. 1970–1972.
- [9] Liu C., Huang Y., Shen W., Cui J. // *Biomaterials*. 2001. V. 22. P. 301–306.
- [10] Орловский В.П., Комлев В.С., Баринев С.М. // *Неорг. материалы*. 2002. Т. 38. № 10. С. 973–984.

- [11] Abbona F., Franchini-Angela M. // J. Crystal Growth. 1990. V. 104. P. 661–671.
- [12] Christoffersen J., Christoffersen M.R., Kibalczyk W., Andersen F.A. // J. Crystal Growth. 1989. V. 94. P. 767–777.
- [13] Christoffersen M.R., Christoffersen J., Kibalczyk W. // J. Crystal Growth. 1990. V. 106. P. 349–354.
- [14] Rodriguez-Lorenzo L.M., Vallet-Regi M. // Chem. Mater. 2000. V. 12. P. 2460–2465.
- [15] Yoshimura M., Suda H. // Hydroxyapatite and related materials / Eds P.W.Brown, B.Constantz. Boca Raton: CRC Press Inc., 1994. P. 48–71.
- [16] Satio M., Maruoka A., Mori T. // Biomaterials. 1994. V. 15. P. 156–159.
- [17] Huang J., Di Sivio L., Wang M. et al. // Mater. Med. 1997. V. 8. P. 775–779.
- [18] Воложсин А.И., Кариков А.Г., Суханов Ю.П. // Стоматология. 1998. Т. 77. № 4. С. 4–8.
- [19] Фомин А.С., Баринов С.М., Иевлев В.М. и др. // ДАН. 2006. Т. 411. № 3. С. 348–351.