

Олена ХОМЕНКО, канд. техн. наук, доц.,

Дарина ФІЛОНЕНКО, студентка

Наталія НЕЧИПОРЕНКО, студентка

Державний вищий навчальний заклад «Український державний хіміко-технологічний університет», м. Дніпро, Україна, e-mail: elenahnts@ukr.net, d.filonenko032001@gmail.com, nechyporenkonatalia31@gmail.com

ДОСЛІДЖЕННЯ ФАЗОВОГО СКЛАДУ ФОСФАТНОЇ БІОКЕРАМІКИ ЗІ СКЛОЗВ'ЯЗУЮЧИМ, ОТРИМАНИМ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ

Анотація. В даній роботі запропоновано спосіб отримання кальцій фосфатної кераміки за зниженою температурою випалу. Для цього до складу кераміки на основі трикальційфосфату додатково вводиться у кількості 5...10 мас.% склозв'язуюче, отримане золь-гель способом у системі $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$. Встановлено, що введення такого зв'язуючого дозволяє інтенсифікувати спікання кальцій фосфатної кераміки та підвищити її міцність у 1,2...1,5 разів. Встановлено, що фазовий склад одержаних матеріалів представлений в основному $\text{Ca}_3\text{O}(\text{PO}_4)_2$ та $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, а при введенні склозв'язуючого – додатково містить фазу $\beta\text{-Na}_2\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_6\text{SiO}_4$ в незначній кількості. Зазначений спосіб відкриває перспективи подальшого зниження температури одержання матеріалів аналогічного призначення.

Ключові слова: кальцій фосфат, кераміка, механічна міцність, спікання, кристалічна фаза.

Актуальність дослідження. Потреба у довговічних імплантах та кісткових замінниках, що характеризуються біосумісністю, біоактивністю та механічними властивостями, без імунного відторгнення викликають значний інтерес вчених останні десятиріччя [1, 2].

У сучасному світі лікування захворювань кісткової тканини здійснюється за допомогою її регенерації за рахунок створення біорезорбованих матеріалів. Більшість таких матеріалів одержують на основі гідроксиапатиту шляхом приготування стехіометричної суміші компонентів, формування елементів заданої конфігурації та випалу при температурах 1200...1300 °С. Міцність таких матеріалів зазвичай становить, МПа: на стиск 40-0, на вигин до 10, що в багатьох випадках не є достатнім [3].

Сьогодні у виробництві гідроксиапатитової кераміки актуальними для вирішення є дві взаємопов'язані проблеми – необхідність зниження температури випалу з метою скорочення енерговитрат на виробництво, та підвищення міцності матеріалу задля розширення можливостей його застосування. Для цього використовують різні методи – застосування гарячого пресування [4] або гідростатичного пресування при надвисокому тиску [5], використання кальцій-фосфатних зв'язуючих [6] та біоактивних стекол в якості активаторів спікання [7], а також застосування золь-гель технологій для виготовлення поліоксидних сумішей шихти [8].

Застосування золь-гель технологій у виготовленні біокераміки є найбільш перспективним напрямком та відкриває широкі можливості щодо реалізації заданого композиційного складу та варіювання параметрів з метою створення оптимальних умов виробництва у кожному індивідуальному випадку. У роботах [9, 10] в якості базового гелеутворювача для виготовлення біоактивної кераміки пропонується використовувати метасилікат натрію (Na_2SiO_3) що певною мірою звужує коло композиційних складів внаслідок вже заданого співвідношення $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2$ у метасилікаті.

Тому наші подальші зусилля було спрямовано на відпрацювання оптимальних параметрів золь-гель синтезу композиційного матеріалу системи $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$, яке може бути застосоване у виготовленні біокераміки, з використанням етилсилікату ЕТС-40 в якості базового гелеутворювача і джерела кремнезему.

Мета дослідження. Метою досліджень в роботі було поставлено розробити спосіб отримання фосфатної кераміки із застосуванням склозв'язуючого, отриманого за допомогою золь-гель технології, та дослідити її властивості та фазовий склад.

Основні матеріали досліджень. Для введення натрій та кальцій оксидів у композицію склов'язуючого використовували нітрогенвміщуючі солі відповідних елементів, які мають високу розчинність у воді, г/100 мл: $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ – 121,2; NaNO_2 – 84,8, при чому дуже важливо застосовувати саме безводні нітрогенвміщуючі солі, оскільки в протилежному випадку в системі надто збільшується вміст води, що уповільнює процес гідролізу.

Кількість солей та етилсилікату було перераховано таким чином, щоб забезпечити співвідношення оксидів, мас. %: Na_2O – 10,5; CaO – 28,5; SiO_2 – 61,0. Дане співвідношення було обрано з метою спрощення подальшого поєднання розробленого зв'язуючого із трикальційфосфатом при одержанні кінцевого біокерамічного продукту. Гідроліз здійснюється при надлишку води у системі, тому час гідролізу системи становив 3...4 годин у паралельних дослідах при постійному перемішуванні і до 24 годин витримки до повного гелеутворення.

Для стабілізації одержаної композиції її піддавали прожарюванню при 800 °С. При даній температурі закінчуються процеси деструкції гелю і остаточно формується стійка до адсорбції вологи композиція, котра й використовувалась у подальшому в якості склоподібного активатора спікання фосфатного керамічного матеріалу.

Отримане зв'язуюче змішували з трикальцій фосфатом у співвідношенні 5:95 і 10:90, формували дослідні зразки методом пресування й випалювали при температурі 1100 °С. Результати визначення водопоглинання і механічної міцності зразків на стиск наведені в табл. 1.

Таблиця 1

Основні властивості дослідних зразків після випалу при 1150 °С

Найменування показника	Номер складу		
	1 (базовий)	2	3
Вміст склов'язуючого, мас. %	–	5	10
Водопоглинання, %	40	37	32
Механічна міцність на стиск, МПа	62	78	88

Із отриманих видно, що введення склов'язуючого до складу фосфатної кераміки дозволяє збільшити її міцність в 1,3...1,5 разів. Це відбувається за рахунок ущільнення мікроструктури при інтенсифікації рідкофазного спікання і збільшення кристалічної фази кальцій фосфату, про що свідчать відповідні дифракційні максимуми на рентгенограмі зразка № 3 (рис. 1).

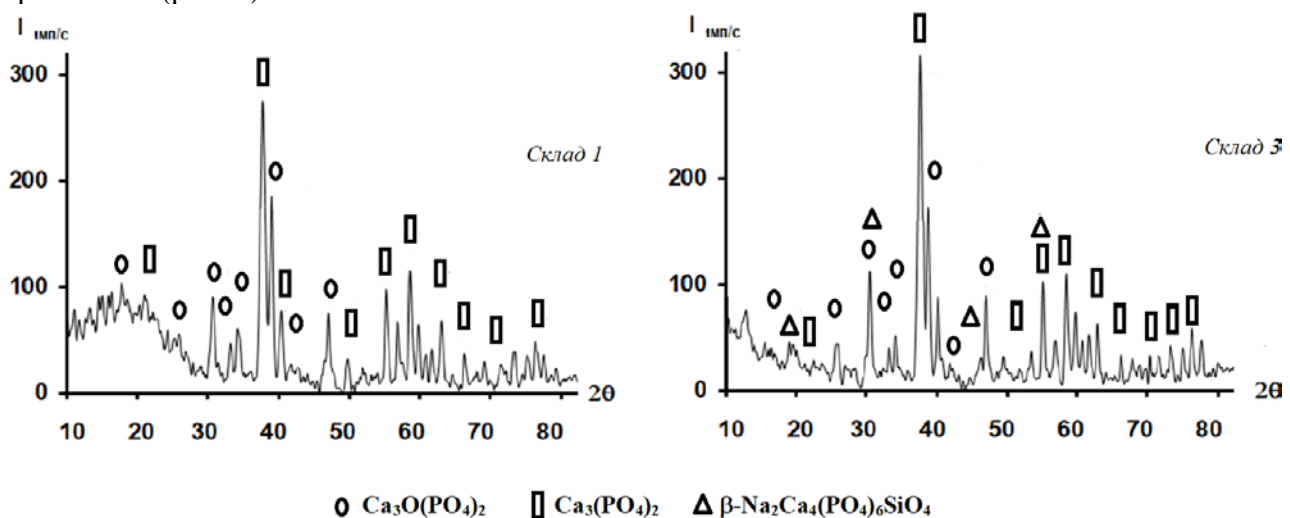


Рис. 1. Рентгенограми дослідних зразків

Фазовий склад зразків представлений переважно двома кристалічними фазами $\text{Ca}_3\text{O}(\text{PO}_4)_2$ з дифракційними максимумами $d=5,85; 4,04; 3,42; 3,16; 3,04; 2,8; 2,7; 2,18$ Å та

$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ з дифракційними максимумами $d=5,2; 2,86; 2,6; 2,06; 1,93; 1,8; 1,72; 1,63$ Å. Окрім того, у складі зразків № 3 встановлена наявність в незначній кількості кристалічної фази $\beta\text{-Na}_2\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_6\text{SiO}_4$ ($d=5,42; 3,42; 2,22; 1,93$ Å), яка утворюється внаслідок хімічної взаємодії склозв'язуючого з керамічним тілом основного складу.

Висновок

Розроблений склад фосфатної біокераміки та спосіб її виготовлення потенційно може бути застосований у виготовленні пористих блоків, пластин, гранул та порошків різної дисперсності у щелепно-лицьовій хірургії, стоматології, нейрохірургії та травматології для усунення дефектів та деформацій вродженого та набутого характеру кісткового скелета людини після видалення доброякісних пухлин на різних кістках, а також вогнепальних поранень та остеомієліту після проведення додаткових досліджень біосумісності з біологічними об'єктами.

Література

1. Szczeń A., Hołysz L., Chibowski E. Synthesis of hydroxyapatite for biomedical applications // *Advances in Colloid and Interface Science*. 2017. Vol. 249. P. 321–330. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2017.04.007>
2. Ezerskyte-Miseviciene A., Kareiva A. Everything old is new again: a reinspection of solid-state method for the fabrication of high-quality calcium hydroxyapatite bioceramics // *Mendelevov Communications*. 2019. Vol. 29. Issue 3. P. 273–275. <https://doi.org/10.1016/j.mencom.2019.05.010>
3. Путляев В.И. Современные биокерамические материалы // *Соросовский образовательный журнал*. 2004. Т. 8. № 1. С. 44–50.
4. Дорожкин С.В. Биокерамика на основе ортофосфатов кальция // *Стекло и керамика*. 2007. № 12. С. 26–31.
5. Лукин Е.С., Макаров Н.А., Козлов А.И. и др. Современная оксидная керамика и области ее применения // *Конструкции из композитных материалов*. 2007. № 1. С. 3–13.
6. Полутина Е.С., Чебышева А.С., Шевырёва А.А. и др. Композиционные керамические материалы на основе фосфатов кальция с пониженной температурой спекания // *Успехи химии и химической технологии*. 2013. № 4. С. 69–73
7. Fiume E., Barberi J., Verné E., Bairo F. Bioactive Glasses: From Parent 45S5 Composition to Scaffold-Assisted Tissue-Healing Therapies // *J. Funct. Biomater.* 2018. No. 9. P. 24. <https://doi.org/10.3390/jfb9010024>
8. Yuan X., Xu Y., Lu T. et al. Enhancing the bioactivity of hydroxyapatite bioceramic via encapsulating with silica-based bioactive glass sol // *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*. 2022. Vol. 128, 105104 <https://doi.org/10.1016/j.jmbbm.2022.105104>
9. Essien E., Adams L., Shaibu R., Oki, A. Sol-gel bioceramic material from bentonite clay // *Journal of Biomedical Science and Engineering*. 2013. No. 6. P. 258–264. <https://doi.org/10.4236/jbise.2013.63032>
10. Adams L., Essien E., Shaibu R., Oki A. Sol-Gel Synthesis of $\text{SiO}_2\text{-CaO-Na}_2\text{O-P}_2\text{O}_5$ Bioactive Glass Ceramic from Sodium Metasilicate // *New Journal of Glass and Ceramics*. 2013. Vol. 3 No. 1. P. 11–15. <https://doi.org/10.4236/njgc.2013.3100>