

Гидроксиапатитовая керамика с пониженной температурой спекания

В. В. Смирнов, А. С. Фомин, Л. И. Шворнева, С. В. Куцев, С. М. Барин

Изучено влияние спекающих добавок в системе K_2CO_3/Li_2CO_3 на спекание и прочность гидроксиапатитовой (ГА) керамики. Показано возможность понижения температуры спекания керамики до 600 – 750°C. Наилучший результат по прочности при изгибе (118 МПа) получен для образца керамики из порошка с удельной площадью поверхности (УПП) 110 м²/г со спекающей добавкой состава 67 мол.% K_2CO_3 – 33 мол.% Li_2CO_3 , вводимой в количестве 7 масс.%.

Ключевые слова: гидроксиапатит, биокерамика, спекающие добавки.

The results on sintering of hydroxyapatite ceramics in the presence of sintering additives based on K_2CO_3/Li_2CO_3 system presented. It is shown that sintering temperature of hydroxyapatite ceramics may be decreased up to 600 – 750°C. Highest bending strength value (118 MPa) was obtained for hydroxyapatite ceramics sample made of hydroxyapatite with 110 m²/g BET surface area with 7 wt.% of sintering additive K_2CO_3 — 67 mol. %, Li_2CO_3 — 33 mol.%.

Keywords: hydroxyapatite, bioceramics, sintering additives.

Введение

В качестве материала для ортопедии может быть использована керамика на основе фосфатов кальция, в частности, ГА [1, 2]. По сравнению с традиционно используемыми металлическими имплантатами, керамика из фосфатов кальция характеризуется биосовместимостью и остеокондуктивностью, поскольку её химический и фазовый составы близки к минеральному составу костной ткани человека [1, 3]. Недостатком такой керамики является невысокая прочность и хрупкость. ГА-керамику спекают обычно при температурах 1250 – 1300°C, при которых происходит собирательная рекристаллизация, увеличение размера зерна и снижение прочности [1].

Цель работы — исследование возможности понижения температуры спекания ГА-керамики и соответствующего улучшения показателей её механических свойств с помощью спекающих добавок.

Материалы и методы

Для синтеза порошков и спекающей добавки были использованы химические реактивы квалифи-

кации ХЧ. Порошок ГА синтезировали осаждением из водного раствора, содержащего крахмал [4]. Фазовый состав определяли с помощью дифрактометра Shimadzu XRD-6000. УПП порошка измеряли методом БЭТ (Брунауэра, Эммета, Тейлора) низкотемпературной адсорбции азота (анализатор Tristar Micromeritics). Прессовки в форме балочек размером 40 × 10 × 10 мм получали методом одноосного прессования с помощью электро-гидравлического пресса (МС-100) при давлении прессования 100 МПа. Исходный порошок ГА с различными значениями УПП смешивали с добавками разных составов (таблица), концентрацией: 0, 2, 5 и 7 масс. %. Синтезировали три типа порошка со значениями УПП: 10, 70, 110 м²/г. Обжиг образцов проводили в печи с силитовыми нагревателями при температурах до 750°C. Открытую пористость образцов определяли

Таблица

Составы спекающих добавок в системе K_2CO_3/Li_2CO_3

| № п/п | Состав спекающей добавки | Температура плавления добавки, °С |
|-------|--|-----------------------------------|
| 1 | 33 мол. % K_2CO_3 – 67 мол. % Li_2CO_3 | 492 |
| 2 | 40 мол. % K_2CO_3 – 60 мол. % Li_2CO_3 | 500 |
| 3 | 50 мол. % K_2CO_3 – 50 мол. % Li_2CO_3 | 515 |

методом гидростатического взвешивания в дистиллированной воде. Микроструктуру керамики изучали с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на микроскопе LEO 1420, оснащённым энергодисперсионным спектрометром INCA Energy 300. Прочность керамики при изгибе измеряли на испытательной машине UTS-100 (Testsysteme GmbH) с жесткой системой нагружения, при скорости деформирования 0,5 мм/мин, согласно стандартам ASTM C 1161 и DIN 51110.

Результаты и их обсуждение

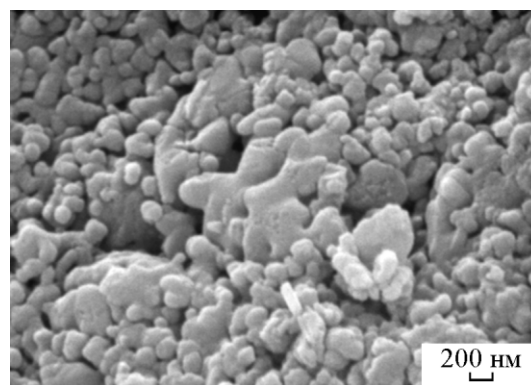
По фазовому составу все образцы однофазны; единственная фаза — ГА (JSPDS № 09-432).

Зависимости пористости и линейной усадки образцов от температуры согласуются. С увеличением концентрации добавок и УПП исходных порошков достигается наименьшая пористость в образцах (около 0,5 – 2 %) при температуре обжига 600°C. Образцы ГА без добавки не спекаются в температурном интервале 600 – 750°C.

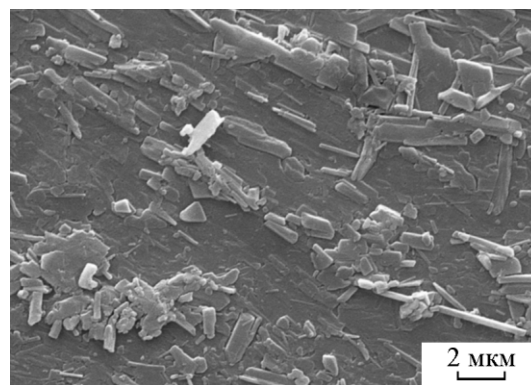
Прочность при изгибе изменяли в пределах 1 – 118 МПа в зависимости от дисперсности порошка, состава и содержания добавки. Максимальное значение прочности 118 МПа получено при использовании добавки с содержанием K_2CO_3 33 мол.% (№1) для образца с наибольшим значением УПП исходного порошка.

Прочность материалов, спечённых из порошка с УПП 110 м²/г, превосходит прочность керамики, спечённой из порошка с УПП 10 м²/г при той же температуре и при одинаковом количестве введённой добавки (для всех составов, перечисленных в таблице). При содержании 2 масс.% введённой добавки различия в значениях прочности достигают 4 – 6 раз. С повышением содержания добавки эти различия снижаются. Как показали результаты исследования микроструктуры, такая тенденция может быть объяснена процессами вторичной кристаллизации ГА с участием расплава добавки.

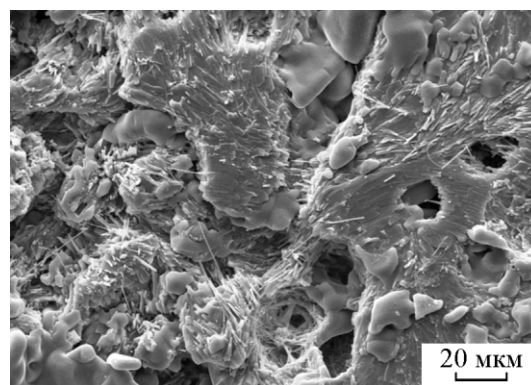
На рис. 1а представлена СЭМ керамики, спеченной из порошка с УПП 10 м²/г без введения добавки при температуре обжига 700°C, а на рис. 1б — спеченной из того же порошка и при той же температуре, но с добавкой № 3 в количестве 7 масс. %. В первом случае керамика не спечена, ее пористость больше 50%, прочность не превышает 1 МПа. Введение добавки приводит к формированию плотной структуры спеченного материала, вероятны процессы вторичной кристаллизации ГА, происходящей, по видимому, с участием расплава, образующегося при плавлении добавки. Образование жидкой фазы при



а



б



в

Рис. 1. СЭМ структуры керамики из порошка с УПП 10 м²/г после спекания при 700°C: а — без добавки, б — добавка №3 7 масс.%, в — добавка №3 5 масс.%.

спекании подтверждается характерным оплавленным видом участков микроструктуры (рис. 1в). Вторичные кристаллы ГА имеют стержнеобразную морфологию, характерную для процессов кристаллизации из расплавов. Открытая пористость материала снижается до 2,5%, прочность возрастает до 90 МПа.

При спекании порошка с УПП 110 м²/г с содержанием добавки №1 в количестве 7 масс.% возникают необычные микроструктурные состояния: наночастицы порошка формируют некоторую наноструктуру

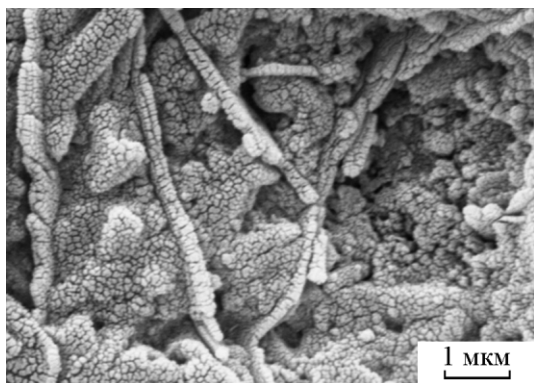


Рис. 2. СЭМ материала, полученного спеканием при 700°C порошка с площадью УПП 110 м²/г при введении 7 масс.% добавки №1.

рированную матрицу, объединяются в гексагональные или более сложные образования, в матрице присутствуют отдельные стрержнеобразные кристаллы — продукты вторичной кристаллизации. Происходит самоармирование материала. В ряде случаев отмечено формирование слоистой структуры с гексагональными границами слоев (рис. 2).

При открытой пористости такого материала около 10% его прочность достигает 118 МПа. Столь высокие значения прочности, по-видимому, обусловлены наноструктурированностью матрицы и ее самоармированием.

Выводы

Рассмотрено влияние состава спекающей добавки для ГА керамики в системе K₂CO₃ – Li₂CO₃.

Показано, что температура спекания ГА-керамики может быть понижена до 600 – 750°C (в зависимости от УПП порошка) за счет организации процесса спекания с участием жидкой фазы. Прочность керамики при изгибе возрастает от 1 до 118 МПа для образца керамики с добавкой состава 33 % мол. K₂CO₃ – 67 мол.% Li₂CO₃, вводимой в количестве 7 масс.%.

Исследование выполнено в рамках ФЦП “Научные и научно-педагогические кадры инновационной России” на 2009 – 2013 годы (Государственное соглашение № 14.А18.21.0103 по обобщенной теме “Современные методы исследования специальных сталей и сплавов”) на оборудовании Центра коллективного пользования “Диагностика структуры свойств наноматериалов” НИУ “БелГУ” и при поддержке проекта РФФИ № 11-03-12127-офи-м.

Литература

1. Баринов С.М., Комлев В.С. Биокерамика на основе фосфатов кальция. М.: Наука, 2005, 185 с.
2. Вересов А.Г., Путляев В.И., Третьяков Ю.Д. Достижения в области кальций-фосфатных биоматериалов. Рос. хим. ж., 2000, т. 44, № 36, с. 32 – 46.
3. Dorozhkin S.V. Bioceramics of calcium orthophosphates. Biomaterials, 2010, v. 31, p. 1465 – 1485.
4. Фомин А.С., Плохих Н.В., Фадеева И.В., Баринов С.М., Иевлев В.М., Солдатенко С.А. Синтез наногидроксиапатита осаждением в растворе крахмала. Доклады Академии Наук, 2010, т. 435, № 5, с. 643 – 646.

Статья поступила в редакцию 29.08.2012 г.

Смирнов Валерий Вячеславович — Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, кандидат технических наук, ведущий научный сотрудник. Специалист в области биоматериалов. E-mail: smirnov2007@mail.ru.

Фомин Александр Сергеевич — Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, кандидат технических наук, старший научный сотрудник. Специалист в области биоматериалов. E-mail: alex_f81@mail.ru.

Шворнева Людмила Ивановна — Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, кандидат физико-математических наук, ведущий научный сотрудник. Специалист в области рентгеновского фазового анализа. E-mail: lshvorneva@mail.ru

Куцев Сергей Владимирович — Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник. Специалист в области исследования материалов, E-mail: kusev@mail.ru.

Баринов Сергей Миронович — Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, член-корреспондент РАН, заместитель директора. Специалист в области биоматериалов, механики разрушения. E-mail: barinov_s@mail.ru.