

О.Є. Сич

Институт проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України

**ОСОБЛИВОСТІ СТРУКТУРОУТВОРЕННЯ ВИСОКОПОРИСТОЇ СКЛОКЕРАМІКИ
МЕДИЧНОГО ПРИЗНАЧЕННЯ**

В роботі досліджено вплив температури спікання на особливості формування пористої структури склокераміки на основі біогенного гідроксиапатиту та $\text{SiO}_2\text{-CaO-Na}_2\text{O}$ скла (співвідношення БГА/скло = 3/2), отриманої методом дублювання структури полімерної матриці при різних температурах спікання (900, 950, 1000 та 1100 °С). Встановлено, що для отримання високопористих зразків не рекомендується застосовувати температуру спікання > 1000 °С, оскільки це призводить до суттєвого зниження пористості матеріалу та її трансформацію з відкритої в закритую, що пов'язано з особливостями рідкофазного спікання.

Ключові слова: склокераміка, високопористий, структура, метод дублювання структури полімерної матриці, імплантат

Е.Е. Сыч

Институт проблем материаловедения им. И.Н. Францевича НАН Украины

**ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ ВИСОКОПОРИСТОЙ
СТЕКЛОКЕРАМИКИ МЕДИЦИНСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ**

В работе исследовано влияние температуры спекания на особенности формирования пористой структуры стеклокерамики на основе биогенного гидроксиапатита и $\text{SiO}_2\text{-CaO-Na}_2\text{O}$ стекла (соотношение БГА/стекло = 3/2), полученной методом дублирования структуры полимерной матрицы при различных температурах спекания (900, 950, 1000 и 1100 °С). Установлено, что для получения высокопористых образцов не рекомендуется использовать температуру > 1000 °С, поскольку это приводит к существенному снижению пористости материала и её трансформации из открытой в закрытую, что связано с особенностями жидкофазного спекания.

Ключевые слова: стеклокерамика, высокопористый, структура, метод дублирования структуры полимерной матрицы, имплантат

O. Sych

Frantsevich Institute for Problems of Materials Science of NAS of Ukraine

**ASPECTS OF THE STRUCTURE FORMATION OF HIGHLY-POROUS GLASS-CERAMICS
FOR MEDICAL APPLICATION**

In the present work the influence of sintering temperature on the peculiarities of formation of porous structure of the glass-ceramics based on biogenic hydroxyapatite and $\text{SiO}_2\text{-CaO-Na}_2\text{O}$ glass (BHA / glass ratio = 3/2) prepared using foam replication method at different sintering temperatures (900, 950, 1000 and 1100 °C). It was established that increasing the sintering temperature causes significant increase of samples shrinkage (up to 68 %), reduce pore size and narrow pore size distribution. During sintering a partial decomposition and/or interaction of hydroxyapatite with the glass phase take place, which results in forming multiphase glass-ceramics composed of reanite NaCaPO_4 , calcium silicophosphate $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_2\text{SiO}_4$, calcium pyrophosphate $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$, pectolite $\text{NaCa}_2\text{Si}_3\text{O}_8(\text{OH})$ and hydroxyapatite $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$. It was established that preparation of highly-porous samples is not recommended at sintering temperature > 1000 °C due to the significant reduction of the porosity and its transformation from open to closed that connected with the peculiarities of liquid-phase sintering.

Keywords: glass-ceramics, highly porous, structure, replication foam methods, implant

Вступ

В сучасному біомедичному матеріалознавстві одним з основних завдань є розробка матеріалів для інженерії кісткової тканини, які здатні стимулювати регенеративні механізми в організмі людини, сприяючи швидшому загоєнню та відновленню уражених ділянок кісток в ортопедії та травматології. Метод інженерії кісткової тканини полягає у розміщенні стовбурових стромальних клітин кісткового мозку, отриманих з тканин пацієнта, на підкладку (імплантат) для росту та диференціації клітин і подальшому імплантуванні в область кісткового дефекту. Перспективними для тканинної інженерії є високопористі (пористість > 70 %) проникні для біологічних рідин матеріали з достатньою механічною міцністю та подібністю до структури неорганічної складової кісткової тканини [1-4].

Біоактивна склокераміка, отримана на основі гідроксиапатиту та скла, є одним з найкращих кандидатів для створення високопористих матеріалів, забезпечуючи не лише біоактивність, але і достатні механічні властивості, а метод дублювання структури полімерної матриці дозволяє отримувати матеріал будь-якої форми та розмірів з розвинутою структурою взаємопов'язаних пор [5-7].

Тому дослідження особливостей структуроутворення зразків високопористої склокераміки, отриманої методом дублювання структури полімерної матриці, з метою покращення властивостей імплантаційних матеріалів для лікування кісткової тканини в ортопедії та травматології, є актуальним науково-практичним завданням матеріалознавства.

В попередній роботі [8] було отримано високопористу склокераміку при 900 °С з різним співвідношенням у вихідному складі біогенного гідроксиапатиту (БГА) та скла системи $\text{SiO}_2\text{-CaO-Na}_2\text{O}$. Показано, що найкращими за структурно-механічними властивостями серед отриманих матеріалів є зразки, які у вихідному складі містять 50-60 мас.% БГА. В то же час, така склокераміка оптимізує проліферацію та диференціацію остеогенних клітин-попередників кісткового мозку людини, причому ефективність клонування збільшується зі збільшенням вмісту БГА у вихідному складі [9]. Для підвищення міцності високопористих зразків в даній роботі пропонується збільшити температуру спікання з подальшим дослідженням особливостей структуроутворення в матеріалі.

Тому метою даної роботи було дослідити особливості формування пористої структури зразків склокераміки, отриманих на основі біогенного гідроксиапатиту та $\text{SiO}_2\text{-CaO-Na}_2\text{O}$ скла (співвідношення БГА/скло = 3/2) методом дублювання структури полімерної матриці при різних температурах спікання.

Матеріали та методи дослідження

Як вихідні матеріали для отримання зразків високопористої склокераміки було використано:

- БГА, отриманий шляхом термообробки кісток великої рогатої худоби при 900 °С;
- $\text{SiO}_2\text{-CaO-Na}_2\text{O}$ скло (мас. %: SiO_2 – 72,81, CaO – 4,65, Na_2O – 22,54), отримане варкою склоутворюючих компонентів при 1250 °С;
- пінополіуретан марки ST 3542, "Interfom", Україна.

Високопористі зразки отримували методом дублювання структури полімерної матриці, описаним нами в роботі [10], який включає наступні технологічні операції:

- виготовлення шлікеру з БГА, скла та води (співвідношення БГА/скло = 3/2) у кульовому млині. Вміст твердої фази у шлікері складав 60 мас.%;
- просочення заготовки пінополіуретанової матриці необхідної форми та розмірів шлікером;
- сушка та спікання зразків при температурах 900, 950, 1000 та 1100 °С.

Структура отриманих зразків високопористої склокераміки була проаналізована за допомогою спеціалізованого матеріалознавчого комплексу аналізу зображень «SIAMS-600 («SIAMS-Ltd», Росія) на основі макроструктур, отриманих за допомогою методу оптичної мікроскопії з використанням мікроскопу Bresser MicroSet 40-1024x (Німеччина). Склад матеріалів контролювали методом рентгенофазового аналізу (дифрактометр Ultima IV Rigaku (Японія)) та методом інфрачервоної (ІЧ) спектроскопії (Фур'є – спектрометр ФСМ 1202 (Росія)) в діапазоні частот 4000–400 cm^{-1} . Крім того, для отриманих зразків була визначена об'ємна усадка (зміна об'єму зразків при спіканні), а також загальна та відкрита пористість. Міцність при одновісному стисканні визначали за допомогою універсальної машина Ceram Test System (Україна).

Результати та обговорення

На рис. 1 наведено макроструктуру зразків високопористої склокераміки, отриманої на основі БГА та $\text{SiO}_2\text{-CaO-Na}_2\text{O}$ скла, при різних температурах спікання. З представлених фотографій видно, що збільшення температури спікання від 900 до 1100 °С призводить до трансформації пористості з переважно відкритої в закриту. При отриманні зразків при температурах 900-1000 °С зберігається проникна структура з взаємопов'язаною системою пор, а при підвищенні температури спікання зразків до 1100 °С спостерігаємо формування осклованої поверхні, що пов'язано з особливостями рідкофазного спікання матеріалу в присутності склофази.

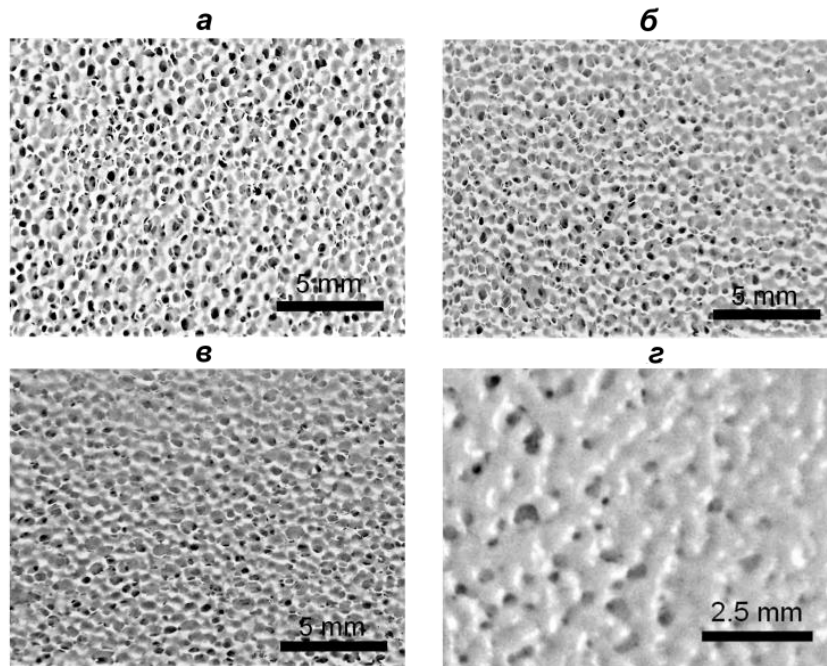


Рис. 1. Макроструктура зразків високопористої склокераміки, отриманої при різних температурах спікання: а – 900 °С; б – 950 °С; в – 1000 °С; г – 1100 °С

При спіканні зразки зазнають об'ємної усадки, яка зростає від 9 до 68 % при збільшенні температури спікання від 900 до 1100 °С (рис. 2), яка, свою чергу впливає і пористість склокераміки (рис. 3). Результати свідчать про те, що загальна пористість зменшується в 2,3 рази, стаючи для зразків, отриманих при температурі 1100 °С, переважно закритою. Суттєва об'ємна усадка зразків при спіканні, трансформація пористості з відкритої в закриту та формування закритої осклованої поверхні пов'язані з особливостями рідкофазного спікання та властивостями склофази, що входить до складу зразків.

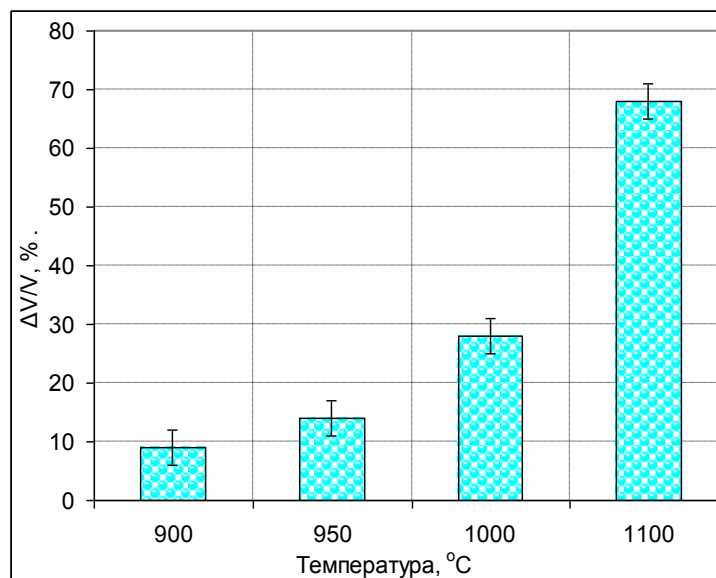


Рис. 2. Залежність об'ємної усадки зразків високопористої склокераміки від температури спікання

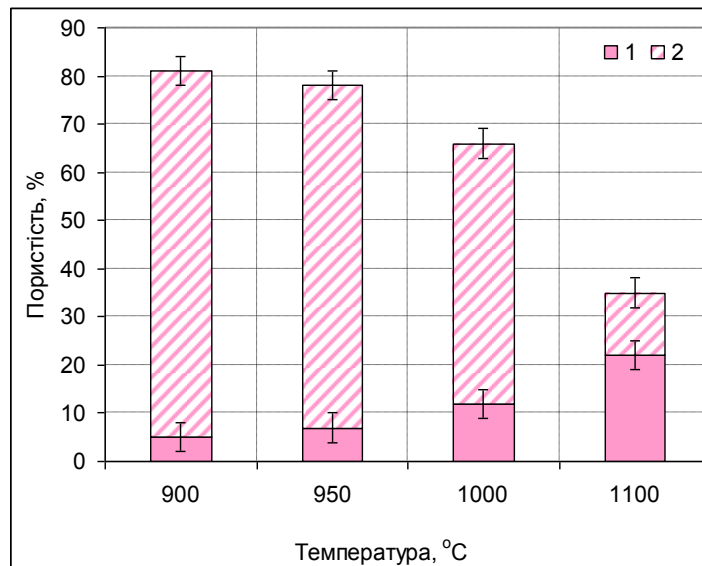


Рис. 3. Залежність пористості зразків високопористої склокераміки від температури спікання: \square - відкрита пористість, \blacksquare - закрита пористість

Результати аналізу порової структури зразків склокераміки, проведеного за допомогою спеціалізованого матеріалознавчого комплексу аналізу зображення структур «SIAMS-600», представлені на рис. 4 та в табл. 1., свідчать про те, що внаслідок підвищення температури спікання від 900 до 1100 °C відбувається «закриття» пор, звуження області розподілу пор та зменшення розміру як дрібних (мінімального розміру), так і великих (максимального розміру) пор при близьких значеннях середньоквадратичного відхилення. Для зразків, отриманих при температурі ≥ 950 °C структура стає менш однорідною, про що свідчить підвищення коефіцієнту варіації. Крім того, згідно розподілу пор за розміром (рис. 4) в структурі високопористої склокераміки, для зразків, отриманих при 900 °C основна кількість пор (75,5 %) має розмір 150-400 мкм. При підвищенні температури спікання до 950-1000 °C звужується область існування основної кількості пор в структурі зразків – 81-82 % відносно загальної кількості пор мають розмір 100-350 мкм. Найбільш ймовірний розмір пор в структурі зразків, отриманих при температурах спікання 900-1000 °C становить 275 мкм. При підвищенні температури до 1100 °C спостерігаємо стрімке зменшення розміру найбільш ймовірної кількості пор до 175 мкм, а основна кількість пор в структурі зразків високопористої склокераміки (65,5 %) має розмір 150-300 мкм. Такі зміни в пористій структурі склокераміки є результатом суттєвого збільшення усадки при спіканні зразків, що, в свою чергу, пов'язано з особливостями рідкофазного спікання матеріалу.

Результати рентгенофазового аналізу вихідного БГА та високопористої склокераміки на прикладі зразків, отриманих при температурі 900 °C, наведено на рис. 5. Як видно з наведених дебаєграм, вихідний БГА представлений кристалічною фазою гідроксиапатиту ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$ (JCPDS, Card No. 09-432)). При спіканні високопористих зразків відбувається розкладання гідроксиапатиту та / або його взаємодія зі склофазою в результаті чого формується полі фазна склокераміка, що містить у своєму складі такі кристалічні фази як ренаніт NaCaPO_4 (JCPDS, Card No. 76-1456), силікофосфат кальцію $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_2\text{SiO}_4$ (JCPDS, Card No. 21-0157), пірофосфат кальцію $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ (JCPDS, Card No. 33-0297), пектоліт $\text{NaCa}_2\text{Si}_3\text{O}_8\text{OH}$ (JCPDS, Card No. 02-0759) та гідроксиапатит $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$ (JCPDS, Card No. 09-432) [8].

Результати РФА підтверджуються також результатами ІЧ – спектроскопії. ІЧ-спектри вихідного БГА та високопористої склокераміки на прикладі зразків, отриманих при температурі 900 °C, наведено на рис. 6. Спектри вихідного БГА мають характерні смуги поглинання кристалічного ГА, пов'язані з коливаннями основних структурних компонентів, таких як PO_4^{3-} ($\nu \sim 1090, 1050, 961, 604, 572, 473 \text{ см}^{-1}$) та OH ($\nu \sim 3574, 3440, 1630, 634 \text{ см}^{-1}$) [11].

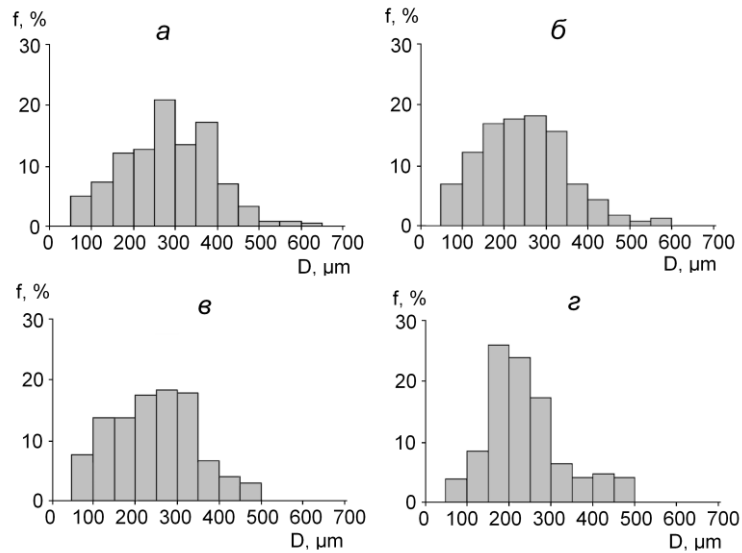


Рис. 4. Розподіл пор за розміром в структурі зразків високопористої склокераміки, отриманої при різних температурах спікання: а – 900 °С; б – 950 °С; в – 1000 °С; г – 1100 °С

Таблиця 1

Результати аналізу пористої структури зразків високопористої склокераміки в залежності від температури спікання

Параметри пор	Температури спікання, °С			
	900	950	1000	1100
Мінімальний розмір, мкм	60	60	55	50
Максимальний розмір, мкм	630	590	490	460
Середній розмір, мкм	280	250	250	240
Середньоквадратичне відхилення, мкм	100	100	100	90
Коефіцієнт варіації	0,35	0,40	0,40	0,38

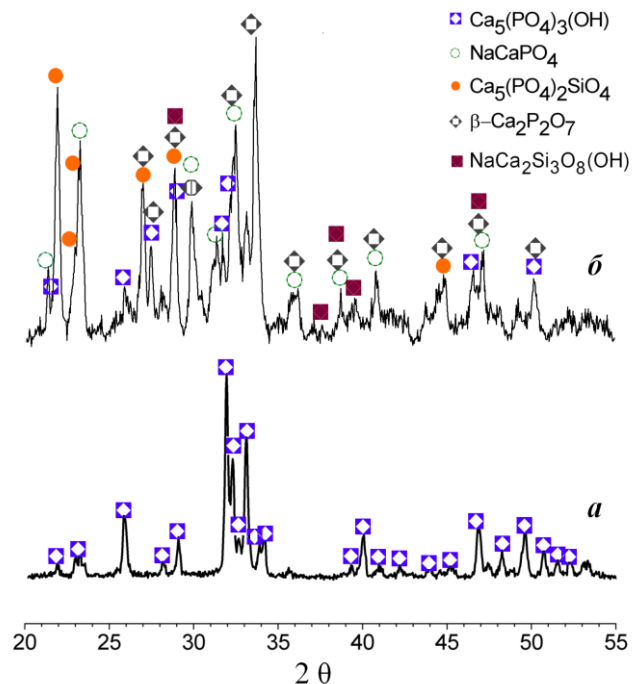


Рис. 5. Дебаграмми вихідного БГА (а) та високопористої склокераміки (б) на прикладі зразків, отриманих при 900 °С [8]

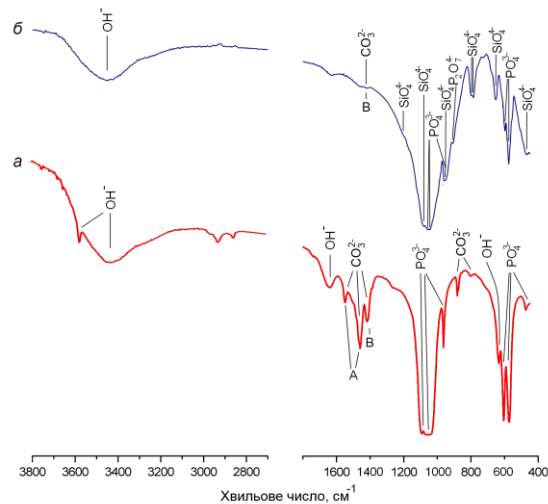


Рис. 6. ІЧ спектри вихідного БГА (а) та високопористої склокераміки (б) на прикладі зразків, отриманих при 900 °С [8, 11]

Аналіз ІЧ-спектрів високопористої склокераміки показав, що для зразків характерна присутність коливань груп PO_4^{3-} та SiO_4^{4-} в інтервалі частот $\nu \sim 1250 - 450 \text{ см}^{-1}$, а ширина смуг поглинання збільшується у вказаному діапазоні у порівнянні з вихідним БГА. В області $\nu \sim 810-780 \text{ см}^{-1}$ проявляється характерний для коливань кремній-кисневих тетраедрів дублет, який вказує на присутність в структурі склофази кілець, які складаються з шести SiO_4 -тетраедрів $[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$ [12]. Смуги поглинання в області $\nu \sim 1040-900 \text{ см}^{-1}$ характеризують утворення воластонітових структур типу пектоліту $\text{NaCa}_2\text{Si}_3\text{O}_8\text{OH}$. На зміну фазового складу, пов'язаного з утворенням силікофосфату та пірофосфату кальцію вказують зміна частот в діапазоні $\nu \sim 1200-900$ та $700-450 \text{ см}^{-1}$. В структурі присутні також смуги валентних ($\nu \sim 3600 - 3400 \text{ см}^{-1}$) та деформаційних ($\nu \sim 1630 \text{ см}^{-1}$) коливань OH^- [8].

Крім того, в ІЧ-спектрах вихідного БГА та високопористої склокераміки характерно проявляються коливання карбонатної групи CO_3^{2-} , причому карбонат-іони в структурі вихідного БГА знаходяться як в А-положенні ($\nu \sim 1550$ та 1459 см^{-1}), заміщуючи групи OH^- , так і в В-положенні ($\nu \sim 1418 \text{ см}^{-1}$), заміщуючи групи PO_4^{3-} , а у випадку склокераміки – карбонат-іони фіксується лише в В-положенні ($\nu \sim 1420 \text{ см}^{-1}$).

Для високопористих біоматеріалів не висувають надто високих вимог щодо механічних властивостей, але такі матеріали повинні мати достатню міцність, необхідну для їх імплантування в область кісткового дефекту без руйнування. На рис. 7 представлено залежність міцності на стиск отриманих зразків високопористої склокераміки від температури спікання. З рисунку видно, що міцність зростає від 0,9 до 8 МПа зі збільшенням температури спікання, що пов'язано зі структурою пористості отриманих зразків - формуванням закритої пористості та осклованої поверхні.

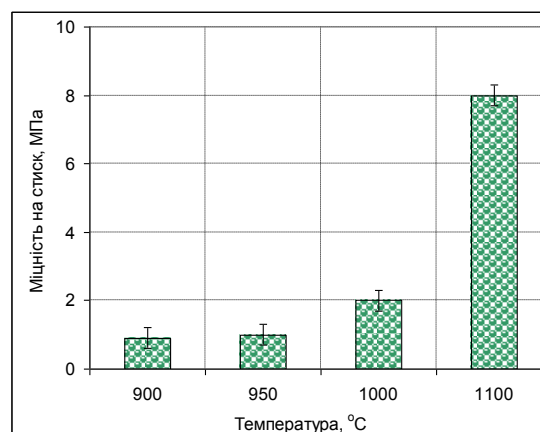


Рис. 7. Залежність міцності на стиск зразків високопористої склокераміки від температури спікання

Висновки

В роботі досліджено особливості формування пористої структури склокераміки на основі біогенного гідроксиапатиту та $\text{SiO}_2\text{-CaO-Na}_2\text{O}$ скла (співвідношення БГА/скло = 3/2), отриманої методом дублювання структури полімерної матриці при різних температурах спікання в інтервалі температур 900-1100 °С. Показано, що підвищення температури спікання призводить до суттєвого збільшення усадки зразків, зменшення розміру пор та звуження області розподілу пор за розміром. Встановлено, що для отримання високопористих зразків не рекомендується застосовувати температуру спікання > 1000 °С, оскільки це призводить до суттєвого зниження пористості матеріалу та її трансформацію з відкритої в закрити, що пов'язано з особливостями рідкофазного спікання.

Автор висловлює щире подяку кандидату технічних наук, старшому викладачу кафедри хімічної технології кераміки та скла Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського» Яценку Артему Павловичу за допомогу в отриманні зразків, кандидату фізико-математичних наук, науковому співробітнику Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України Євичу Яну Івановичу за проведення механічних випробувань зразків, а також молодшому науковому співробітнику Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України Товстоног Ганні Богданівні за обробку структур за допомогою програмного забезпечення «SIAMS-600 («SIAMS-Ltd», Росія).

Список використаних джерел:

1. Karageorgiou V. Porosity of 3D biomaterial scaffolds and osteogenesis / V. Karageorgiou, D. Kaplan // Biomaterials. – 2005. – Vol. 26, Issue 27. – P. 5474-5491.
2. Tripathi G. A porous hydroxyapatite scaffold for bone tissue engineering: Physico-mechanical and biological evaluations / G. Tripathi, B. Basu // Ceram. Int. – 2012. – Vol. 38, Issue 1. – P. 341-349.
3. Hammel E. C. Processing and properties of advanced porous ceramics: An application based review / E. C. Hammel, O. L.-R. Ighodaro, O. I. Okoli // Ceram. Int.. – 2014. – Vol. 40, Issue 10. – P. 15351-15370.
4. Tang D. Biofabrication of bone tissue: approaches, challenges and translation for bone regeneration / D. Tang, R. S. Tare, L.-Yo Yang, et al. // Biomaterials. – 2016. – Vol. 83. – P. 363-382.
5. Belyakov A. V. Porous materials made from calcium phosphates (Review) / A. V. Belyakov, E. S. Lukin, T.V. Safronova et al. // Glass Ceram. – 2008. – Vol. 65, Issue 9-10. – P. 337-339.
6. Gerhardt L.-C. Bioactive glass and glass-ceramic scaffolds for bone tissue engineering / L.-C. Gerhardt, A. R. Voccaccini // Materials // Materials. – 2010. – Vol. 3. – P. 3867-3910.
7. Гузман И. Я. Некоторые принципы образования пористых керамических структур. Свойства и применение (обзор) / И. Я. Гузман // Стекло и керамика. 2003. – № 9. – С. 28-31.
8. Sych E. E. Structure and properties of permeable highly porous glass-ceramics for orthopedics and traumatic surgery // E. E. Sych, A. P. Yatsenko, T. V. Tomila, et al. // Powder. Metall. Met. Ceram. – 2016. – Vol. 55, Issue 5. – P. 319-327.
9. Панченко Л. М. Эффективность клонирования стволовых стромальных клеток костного мозга человека в присутствии высокопористой стеклокерамики и её растворимости ex vivo // Л. М. Панченко, Е. Е. Сыч, А. П. Яценко // Вісник ортопедії, травматології та протезування. – 2014. – № 4. – С. 50-55.
10. Пат. на корисну модель № 97215 Україна, МПК (2014.01) C04B 35/571, A61P 19/00, A61K 33/00 Спосіб виготовлення високопористого комірчастого кальційфосфатного біоматеріалу / Яценко А. П., Сич О. Є.; заявник і патентовласник Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут». – u 2014 06982; заявл. 20.06.2014; опуб. 10.03.2015, Бюл. № 5. - 3. с.
11. Товстоног А. Б. Исследование биогенного гидроксипатита после микроволнового и традиционного спекания по данным ИК-спектроскопии / А. Б. Товстоног, Е. Е. Сыч, Т. В. Томила и др. // Труды Института проблем материаловедения им. И.Н. Францевича НАН Украины «Современные проблемы физического материаловедения». Серия «Физико-химические основы технологии порошковых материалов». – 2014. – Выпуск 23. – С. 64-69.
12. Плюснина И. И. Инфракрасные спектры силикатов / И И. Плюснина. – М.: МГУ, 1967. – 190 с.

Рецензенти статті

Уварова Ірина Володимирівна, завідувач відділу Інституту проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України, доктор технічних наук, професор

Плем'яніков Микола Миколайович, професор кафедри хімічної технології кераміки та скла Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського», кандидат технічних наук, доцент

Стаття надійшла до редакції 30.11.2016.