

УДК 66.017 : 546.185 : 546.41 : 546.284-31 : 53.086: 620.179.16

**О.Є. Сич, Г.Б. Товстоног, Н.Д. Пінчук, Ю.Г. Безимьянний, Є.О. Козирацький, К.А. Комаров,
Я.І. Євич, І.В. Уварова**

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

**ВПЛИВ ДОБАВКИ ВИСОКОДИСПЕРСНОГО ДІОКСИДУ КРЕМНІЮ НА СТРУКТУРУ
ТА МЕХАНІЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ ГІДРОКСИАПАТИТНОЇ БІОКЕРАМІКИ**

В роботі досліджено вплив добавки високодисперсного діоксиду кремнію на структуру та механічні властивості гідроксиапатитної кераміки на основі біогенного гідроксиапатиту. Встановлено, що введення високодисперсного діоксиду кремнію не лише підвищує пористість біокераміки, а і приводить до формування більше дисперсної зеренної структури, розширюючи області розподілу пор в матеріалі. Показано, що механічні властивості гідроксиапатитної кераміки, такі як міцність на стиск та характеристики пружності зменшуються при введенні високодисперсного діоксиду кремнію до її складу.

Ключові слова: гідроксиапатит, діоксид кремнію, структура, пористість, міцність, пружність

**Е.Е. Сыч, А.Б. Товстоног, Н.Д. Пинчук, Ю.Г. Безимьянний, Е.А. Козирацкий, К.А. Комаров,
Я.И. Евич, И.В. Уварова**

Інститут проблем матеріалознавства ім. І.Н. Францевича НАН України

**ВЛИЯНИЕ ДОБАВКИ ВИСОКОДИСПЕРСНОГО ДИОКСИДА КРЕМНИЯ НА
СТРУКТУРУ И МЕХАНИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ
ГИДРОКСИАПАТИТНОЙ БИОКЕРАМИКИ**

В работе исследовано добавки высокодисперсного диоксида кремния на структуру и механические свойства гидроксиапатитной керамики на основе биогенного гидроксиапатита. Установлено, что введение высокодисперсного диоксида кремния не только повышает пористость биокерамики, но и приводит к формированию более дисперсной зеренной структуры, расширяя области распределения пор в материале. Показано, что механические свойства гидроксиапатитной керамики, такие как прочность на сжатие и характеристики упругости, уменьшаются при введении высокодисперсного диоксида кремния в её состав.

Ключевые слова: гидроксиапатит, диоксид кремния, структура, пористость, прочность, упругость

**O. Sych, H. Tovstonoh, N. Pinchuk, Yu. Bezimyanniy, E. Kozirackiy, K. Komarov, Ya. Yevych,
I. Uvarova**

Frantsevich Institute for Problems of Materials Science of NAS of Ukraine

**EFFECT OF FUMED SILICA ADDITION ON STRUCTURE AND
MECHANICAL CHARACTERISTICS OF HYDROXYAPATITE BIOCERAMICS**

In the present work the influence of fumed silica on the structure and mechanical properties of hydroxyapatite ceramics based on biogenic hydroxyapatite. Structure of the materials was studied by scanning electron microscopy (REM-106I, Ukraine) and analysed with the special material science complex program for analysis of structure images SIAMS-600 (SIAMS-Ltd, Russia). The compression strength of samples was determined by a uniaxial compression (Universal machine Ceram test system, Ukraine). Measurements of the elastic properties were performed using acoustic measurements. It was established that the introduction of fumed silica not only increases the porosity of the bioceramics, but also leads to the formation of a more dispersed grain structure, expanding the distribution region of the pores size distribution in the material. It is shown that mechanical properties hydroxyapatite ceramics, such as compressive strength and elasticity characteristics, decreasing with the addition of fumed silica in its composition.

Keywords: hydroxyapatite, silica, structure, porosity, strength, elasticity

Вступ. В сучасному біомедичному матеріалознавстві лідером серед матеріалів, що застосовують для отримання біокераміки для лікування дефектів кісткової тканини, є гідроксиапатит – основна неорганічна складова кістки людини [1, 2]. Щороку застосування синтетичних матеріалів для лікування опорно-рухового апарату збільшується, а науковці все частіше приділяють увагу модифікуванню гідроксиапатиту різними хімічними елементами, в тому числі і кремнієм, який відіграє важливу роль в процесах біомінералізації кісткової тканини [3-5].

В наших попередніх роботах [6-8] було показано можливість модифікування іонами кремнію наноструктурного біогенного гідроксиапатиту та встановлено його позитивний вплив на властивості кераміки *in vitro*. При цьому, модифікування гідроксиапатитної кераміки високодисперсним діоксидом кремнію дозволяє досягти більш пролонгованого вивільнення антибіотиків з пористих зразків.

Відомо, що при розробці імплантаційних матеріалів важливим є контроль структурно-механічних властивостей, який разом в біохімічними та медико-лабораторними дослідженнями

дає змогу робити рекомендації щодо області застосування матеріалу для лікування певних дефектних ділянок кісток. Кожна з кісток скелету людини відрізняється за величиною, формою та механічними властивостями (таблиця 1), займаючи відповідне місце в скелеті [9]. При цьому розрізняють кортикальну та губчасту кісткову тканину, кожна з яких має певну структуру і, як наслідок, різні механічні властивості (таблиця 2) [10, 11]. Крім того, механічні властивості кістки значним чином залежать від віку людини, захворювань, індивідуальних особливостей росту, а запас механічної міцності кістки досить значний та суттєво перевищує навантаження, з якими вона зустрічається у звичайних життєвих умовах – жива кістка в 5 разів міцніша за бетон [12]. Демонстрацією механічної міцності кістки є здатність людини розбивати цеглу або бетон у східних єдиноборствах. Для біоматеріалів, що несуть механічне навантаження, важливою є відповідність механічних властивостей кістки та імплантату для уникнення руйнування кістки у випадку перевищення механічних властивостей імплантату, або, навпаки, - руйнування імплантату, коли механічні властивості кістки більші. Загалом, кістка живого організму – це динамічна структура, яка пристосовується до змін умов життя, під впливом яких і відбувається постійна перебудова її на макро- та мікроскопічному рівні.

Таблиця 1

Деякі механічні характеристики кісткової системи [9]

Тканина	Міцність на стиск, МПа	Міцність на розтяг, МПа	Модуль пружності, ГПа
Стегно	167	121	17,2
Велика гомілкорова кістка	159	140	18,1
Мала гомілкорова кістка	129	146	18,6
Плечорова кістка	132	30	17,2
Променеорова кістка	114	149	18,6
Лікторова кістка	117	148	18
Шийні хребці	10	3,1	0,23
Поперекові хребці	5	3,7	0,16
Губчорова кістка	1,9	1,2	0,09
Кістка черепа	97	25	-

Таблиця 2

Механічні властивості кісткової тканини організму [10-12]

	Міцність на стиск, МПа	Міцність на згин та розтяг, МПа	Модуль пружності, ГПа
Кортикальна кістка	100-230	50-150	7-30
Трабекулярна кістка	2-12	10-20	0.05-0.5
Сталь	552	827	207
Граніт	145	4,8	52
Дуб	59	117	11
Бетон	21	2,1	16

Метою даної роботи було провести дослідження впливу добавки високодисперсного діоксиду кремнію на структуру та механічні властивості гідроксиапатитної кераміки, отриманої на основі біогенного гідроксиапатиту.

Матеріали та методи дослідження. Для отримання зразків гідроксиапатитної біокераміки було використано біогенний гідроксиапатит (БГА) Остеоапатит керамічний® (Україна) з розміром частинок < 160 мкм та високодисперсний діоксид кремнію Aerosil® 200 (Німеччина), введений до складу зразків у кількості 2 та 5 мас. % в перерахунку на кремній. Детальна методика отримання зразків описана в наших попередніх роботах [6-8]. Температура спікання зразків становила 600 °С.

Структура гідроксиапатитної біокераміки досліджена методом скануючої електронної мікроскопії з використанням мікроскопу РЕМ-106И (Україна) та проаналізована за допомогою спеціалізованого матеріалознавчого комплексу аналізу зображень SIAMS-600 (Росія).

Визначення динамічних характеристик пружності матеріалів проводили за результатами вимірювання швидкості поширення поздовжньої пружної хвилі, параметри збудження якої обирали з урахуванням особливостей структури зразків, а швидкість визначали за часом

наскрізного проходження пружного імпульсу через зразок, що досліджувався. Вимірювання часу проходження проводили на частоті 0,6 МГц методом радіоімпульсу з дискретною затримкою при ударному збудженні перетворювача та наскрізному прозвучуванні зразків [13]. Для цього використовували апаратний комплекс для прецизійних акустичних вимірювань [14], розроблений в Інституті проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України.

Швидкість поширення поздовжньої пружної хвилі визначали за формулою:

$$c = \frac{h}{t - t_0}, \quad (1)$$

де t – вимірний час; t_0 – систематична похибка вимірювань.

Зв'язок характеристики пружності матеріалу зі швидкістю поширення пружних хвиль визначається співвідношенням [15]:

$$E = \rho \times c^2, \quad (2)$$

де ρ – густина.

Мінімізацію похибки вимірювань, зумовленої варіацією товщини контактної шару та попаданням контактної змазки в матеріал, а також збереження цілісності зразків забезпечували шляхом застосування оригінальної методики вимірювань: випромінювальний та приймальний перетворювачі в спеціальній акустичній камері розташовували співвісно зі зразком та притискали до нього через полімерну плівку нормованим навантаженням. При цьому похибка вимірювань складала 1,5 %.

Міцність на стиск визначали методом одновісного стиснення за допомогою універсальної машини Ceram test system (Україна).

Результати та обговорення. Попередній аналіз фазового складу показав, що введення Aerosil® 200 до складу гідроксиапатитної біокераміки не спричиняє зміни фазового складу та представлений лише фазою гідроксиапатиту ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$, Card # 9-432) [7].

На рис. 1 наведено структуру гідроксиапатитної біокераміки, яка свідчить про суттєвий вплив високодисперсного діоксиду кремнію на структуру отриманих зразків. В нашій попередній роботі було показано, що при додаванні Aerosil® 200 до складу зразків суттєво змінюється форма зерна в кераміці – від пластинчастої до округлої [7].

Результати аналізу зеренної структури біокераміки (рис. 2, таблиця 3) показали, що при введенні до складу гідроксиапатитної кераміки Aerosil® 200 відбувається зменшення розміру зерен – як найбільших, так і найменших за розміром. Для «чистої» біокераміки найбільш вірогідний розмір зерна становить 1,2 мкм, а основна кількість зерен (73 %) мають розмір 1,25-2,5 мкм. Введення до складу біокераміки високодисперсного Aerosil® 200 незалежно від його кількості приводить до зменшення як найбільш ймовірного розміру зерен до 0,88 мкм, так і до зменшення розмірів основної кількості зерен в матеріалі. При додаванні 2 мас. % SiO_2 до складу гідроксиапатитної кераміки 78 % зерен в структурі матеріалу мають розмір 0,75-1,5 мкм, а при додаванні 5 мас. % SiO_2 – 78 % зерен мають розмір 0,5-1,25 мкм. В той же час, введення діоксиду кремнію до складу кераміки призводить до зменшення однорідності зеренної структури (збільшення коефіцієнту варіації), що може бути пов'язано з утворення агрегатів більш дрібних частинок. Таким чином, Aerosil® 200 при додаванні до біогенного гідроксиапатиту призводить до формування більш дисперсної зеренної структури біокераміки.

Введення високодисперсного діоксиду кремнію впливає не лише на зеренну, а і на пористу структуру гідроксиапатитної біокераміки. Аналіз пористої структури біокераміки (рис. 3, таблиця 3) показав, що введення Aerosil® 200 практично не впливає на однорідність порової структури в кераміці, про що свідчить коефіцієнт варіації. Однак, при введенні високодисперсного SiO_2 до складу матеріалу незалежно від його кількості, збільшується розмір як дрібних (в 3 рази), так і великих (в 2 рази) пор. Найбільш ймовірний розмір пор зростає від 0,38 до 0,88 мкм для «чистої» та з додаванням Aerosil® 200 біокераміки, відповідно. Крім того, введення діоксиду кремнію зміщує та розширює область існування основної кількості пор: для «чистої» кераміки 81 % пор мають розмір 0,15-0,50 мкм, а для кераміки, що містить у своєму складу діоксид кремнію у кількості 2 % - 78 % пор мають розмір 0,75-2,00 мкм, а при додаванні 5% SiO_2 80 % пор мають розмір 0,5-1,5 мкм. Таким чином, Aerosil® 200 не лише збільшує розмір пор гідроксиапатитної біокераміки, але і розширює область існування пор в структурі матеріалу.

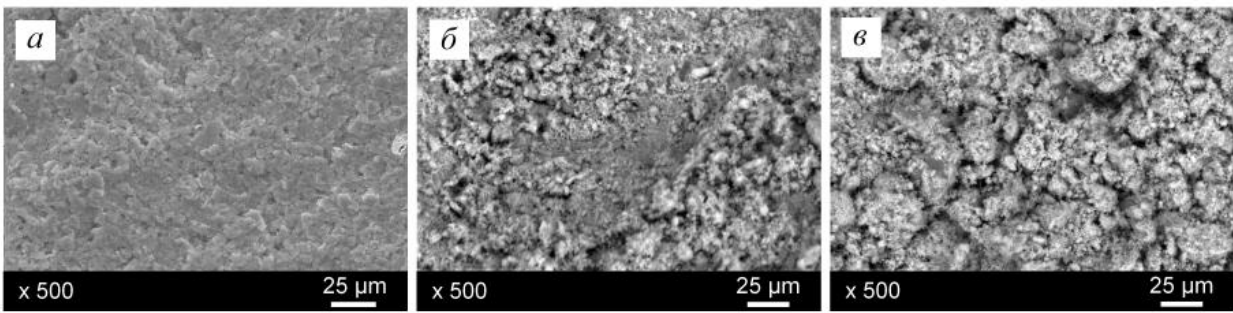


Рис. 1. - Структура зразків гідроксиапатитної біокераміки: *a* – без Aerosil® 200; *б* – 2 мас. % Aerosil® 200; *в* – 5 мас. % Aerosil® 200

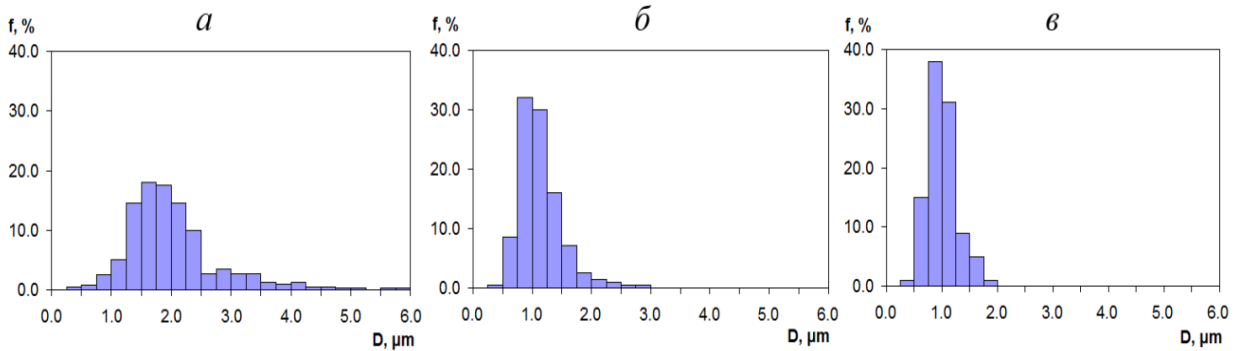


Рис. 2. - Розподіл зерен за розміром в структурі зразків гідроксиапатитної біокераміки: *a* – без Aerosil® 200; *б* – 2 мас. % Aerosil® 200; *в* – 5 мас. % Aerosil® 200

Таблиця 3

Результати аналізу структури гідроксиапатитної біокераміки

Параметри структури	Пори			Зерна		
	Вміст Aerosil® 200, мас. %			Вміст Aerosil® 200, мас. %		
	0	2	5	0	2	5
Мінімальне значення, мкм	0,15	0,46	0,46	0,64	0,45	0,31
Максимальне значення, мкм	2,23	4,46	4,59	5,87	3,55	2,57
Середнє значення, мкм	0,38	1,46	1,16	2,00	1,13	0,80
Середньоквадратичне відхилення, мкм	0,17	0,72	0,58	0,12	0,35	0,23
Коефіцієнт варіації, %	0,45	0,49	0,5	0,06	0,31	0,29

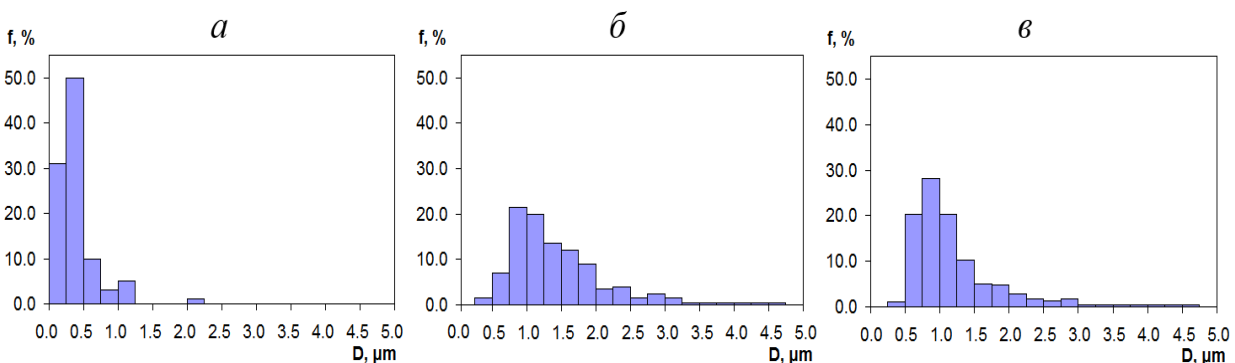


Рис. 3. - Розподіл пор за розміром в структурі зразків гідроксиапатитної біокераміки: *a* – без Aerosil® 200; *б* – 2 мас. % Aerosil® 200; *в* – 5 мас. % Aerosil® 200

Загальна пористість зразків гідроксиапатитної біокераміки при введенні до її складу високодисперсного діоксиду кремнію зростає від 43 до 45 та 48,5 % (2 та 5 мас. % Aerosil® 200, відповідно), залишаючись при цьому переважно відкритою [7, 8]. На рис. 4 представлено результати атестації механічних властивостей зразків, з яких видно, що міцність на стиск та

характеристика пружності біокераміки зменшуються при введенні до її складу високодисперсного SiO_2 , при цьому чим більший вміст Aerosil® 200, тим нижчі механічні показники, що, в свою чергу, пов'язано з пористістю, яка збільшується з введенням до складу гідроксиапатитної біокераміки високодисперсного кремнезему. З наведених результатів можна побачити, що отримані дані по

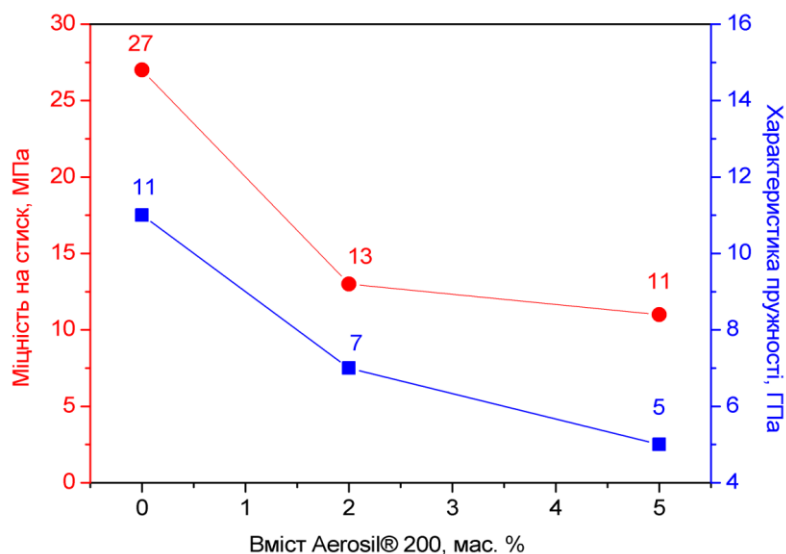


Рис. 4. - Вплив Aerosil® 200 на міцність на стиск [7] та модуль пружності зразків гідроксиапатитної біокераміки

визначенню міцності на стиск (метод одновісного стиснення) та по визначенню характеристики пружності матеріалу (метод вимірювання швидкості поширення пружних хвиль) корелюють між собою, що дає підставу для подальшого використання зазначених методів для визначення механічних характеристик біоактивної кераміки на основі гідроксиапатиту.

Висновки. На основі проведеного дослідження впливу високодисперсного діоксиду кремнію на структуру та механічні властивості, такі як міцність на стиск та характеристика пружності, зразків біокераміки, отриманої на основі біогенного гідроксиапатиту, встановлено, що введення високодисперсного діоксиду кремнію підвищує пористість матеріалу та приводить до формування більше дисперсної зернової структури, розширюючи область розподілу пор в матеріалі. Показано, що за допомогою добавки високодисперсного діоксиду кремнію можна корегувати пористу структуру та механічні властивості зразків та рекомендувати використання такого матеріалу для заповнення дефектів кісткової тканини в реконструктивній хірургії.

Список використаних джерел:

1. Zhou H. Nanoscale hydroxyapatite particles for bone tissue engineering / H. Zhou, J. Lee // Acta Biomater. – 2011. – Vol. 7, Issue 7. – P. 2769-2781.
2. Sadat-Shojai M. Synthesis methods for nanosized hydroxyapatite with diverse structures / M. Sadat-Shojai, M. T. Khorasani, E. Dinpanah-Khoshdargi, A. Jamshidi // Acta Biomater. – 2013. – Vol. 9, Issue 8. – P. 7591–7621.
3. Carlisle E. M. Silicon: a possible factor in bone calcification / E. M. Carlisle // Science. – 1970. – Vol. 167, Issue 3916. – P. 279–280.
4. Ning C. Q. Effects of silica on the bioactivity of calcium phosphate composites in vitro / C. Q. Ning, J. Mehta, A. El-Ghannam // J. Mater. Sci. Mater. Med. – 2005. – Vol. 16, Issue 4. – P. 355–360.
5. Wang S. Bioactive and biodegradable silica biomaterial for bone regeneration / S. Wang, X. Wang, F. G. Draenert et al. // Bone. – 2014. – Vol. 67. – P. 292-304.
6. Сыч Е. Е. Синтез и свойства Si-модифицированной керамики на основе биогенного гидроксиапатита / Е. Е. Сыч, Н. Д. Пинчук, В. П. Клименко [и др.] // Порошковая металлургия. – 2015. – № 1/2. – С. 83-90.
7. Сыч Е. Е. Влияние пирогенного диоксида кремния на структуру и свойства биокерамики на основе гидроксиапатита / Е. Е. Сыч // Стекло и керамика. – 2015. – № 3. – С. 36-39.
8. Sych O. Si-modified BHA bioceramics as a drug delivery system: Effect of modification method on structure and Rifampicin release / O.Sych, N. Pinchuk, V. Klymenko, I. Uvarova, O. Budilina, L. Procenko // Processing and Application of Ceramics. – 2015. – Vol. 9, Issue 3. – P. 125-129.

9. Керамические и стеклокристаллические материалы для медицины: учебник / [В.И. Верещагин, Т.А. Хабас, Е.А. Кулинич, В.П. Игнатов]. – Томск.: Издательствл ТПУ, 2008. - 151 с.
10. Наноматеріали медичного призначення / [Уварова І.В., Горбик П.П., Горобець С.В и др.]; за ред. В.В. Скорохода. – К.: «Наукова думка», 2014. - 414 с.
11. Hench L. Biomaterials, Artificial Organs and Tissue Engineering / L. Hench and J. Jones. – Cambridge: Woodhead Publishing Limited. – 2005.
12. Джея Б. Механические свойства костной ткани [Электронный ресурс] – Режим доступа к публикации: <https://www.scienceforum.ru/2017/pdf/36380.pdf>
13. Безымянный Ю. Г. Акустическое отображение материалов с развитой мезоструктурой / Ю. Г. Безымянный // Акустичний вісник. – 2006. – Т. 9, № 2.– С. 3–16.
14. Безымянный Ю. Г. Сравнение динамических методов при определении упругих характеристик разных материалов / Ю. Г. Безымянный, Е. А. Козирацкий, А. Н. Колесников, Л. О. Тесленко // Вісник націон. технічн. університету «ХПІ». Зб. наук. праць. Серія: Електроенергетика та перетворювальна техніка. – 2014. – № 19 (1062). – С. 15–22.
15. Шутилов В. А. Основы физики ультразвука / В. А. Шутилов.– Л.: Изд-во Ленинградского ун-та.– 1980.– 280 с.

Рецензенти статті:

Бошицька Наталія Віталіївна, провідний науковий співробітник Інституту проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України, доктор технічних наук, старший науковий співробітник

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 27.04.2017.