

PACS numbers: 61.43.Gt, 62.23.St, 68.37.Hk, 81.05.Rm, 81.20.Ev, 87.15.La, 87.85.jj

## **Микроволновое спекание биокерамики на основе наноструктурного биогенного гидроксиапатита**

А. Б. Товстоног, Е. Е. Сыч\*, В. В. Скороход\*

*Национальный технический университет Украины  
«Киевский политехнический институт»,  
просп. Победы, 37,  
03056 Киев, Украина*

*\*Институт проблем материаловедения НАН Украины им. И. Н. Францевича,  
ул. Кржижановского, 3,  
03142 Киев, Украина*

Работа посвящена исследованию возможности получения пористой керамики медицинского назначения на основе биогенного гидроксиапатита методом микроволнового спекания при 1100°C и изучению свойств полученных материалов в зависимости от времени выдержки при максимальной температуре. Установлено, что увеличение времени выдержки при максимальной температуре спекания от 5 до 30 минут приводит к уменьшению пористости от 37 до 33% с сохранением доли открытой пористости более 95% и, соответственно, к увеличению прочности на сжатие от 38 до 59 МПа.

Роботу присвячено дослідженню можливості одержання пористої кераміки медичного призначення на основі біогенного гідроксиапатиту методом мікрохвильового спікання при 1100°C та вивченню властивостей одержаних матеріалів залежно від витримки за максимальної температури. Встановлено, що збільшення часу витримки за максимальної температури спікання від 5 до 30 хвилин призводить до зменшення пористості від 37 до 33% зі збереженням частки відкритої пористості більше 95% і, відповідно, до збільшення міцності на стиск від 38 до 59 МПа.

A given paper is concerned with both study of the possibility of fabrication of porous ceramics by microwave sintering at 1100°C for medical application based on biogenic hydroxyapatite and investigation of properties of prepared materials, according to the maintain at the maximum temperature. As revealed, increasing of maintain time at the maximum sintering temperature from 5 to 30 minutes leads to reducing of porosity from 37 to 33% and retains open porosity more than 95%, and, correspondingly, increases the compressive strength from 38 to 59 MPa.

**Ключевые слова:** гидроксипатит, биоматериал, микроволновое спекание, пористость, прочность.

*(Получено 19 ноября 2013 г.; после доработки — 22 ноября 2013 г.)*

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Учёные многих стран, и Украины в том числе, занимаются интенсивными исследованиями и разработкой новых материалов для реконструктивно-восстановительной хирургии. Лечение переломов кости является одной из самых острых медико-социальных проблем в Украине из-за их широкого распространения среди работоспособного населения, а также тяжести таких травм и их последствий [1]. В зависимости от назначения современные имплантаты изготавливают из биоинертной или биоактивной керамики. Для биоактивной керамики наиболее часто применяют гидроксипатит биогенного и синтетического происхождения, трикальцийфосфат, биостекла и различные композиты [2–4]. В большинстве случаев изделия получают традиционными методами порошковой металлургии. В последнее время большой интерес вызывает получение биоматериалов с использованием микроволнового нагрева как перспективный и менее энергозатратный способ изготовления образцов с более высокими биологическими и механическими свойствами по сравнению с традиционным спеканием.

Поэтому целью данной работы было изучение возможности получения пористой гидроксипатитной керамики методом микроволнового спекания, а также исследование влияния микроволнового нагрева на свойства биогенного гидроксипатита.

## 2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

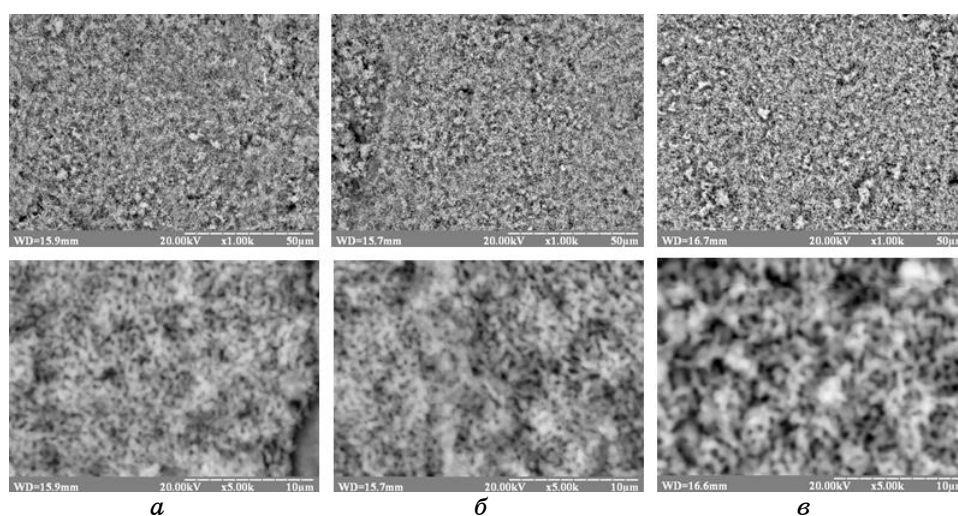
В работе был использован биогенный гидроксипатит, полученный из костей большого рогатого скота, который, как было установлено ранее, является наноструктурным с размером частиц 85–140 нм [5]. Образцы изготовлены методом двустороннего прессования при давлении 200 МПа. Полученные цилиндрические образцы (диаметр 15 мм) были спечены в высокотемпературной микроволновой муфельной печи при температуре 1100°C (частота 2,45 ГГц) со временем выдержки 5, 10, 15, 20 и 30 минут. Полученные материалы были исследованы методами растровой электронной микроскопии (РЭМ) с использованием микроскопа ОАО 'SELMI' РЭМ-106И (Украина). Анализ структур был выполнен с помощью программного обеспечения Siam PhotoLab. Для контроля фазового состава был применён рентгенофазовый анализ (РФА), который осуществляли с помощью

рентгеновского дифрактометра Ultima IV (Rigaku, Япония). Химический состав контролировали методом энергодисперсионного рентгенофлуоресцентного элементного анализа (ЭДРФА) (EXPERT 3L, Украина). Кроме того, определялись пористость, объемная усадка и потеря массы образцов при спекании. Прочность на сжатие образцов была определена в соответствии с ГОСТ 27034-86 при помощи испытательной машины Ceram test system.

### 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

На основе анализа изображений, полученных при помощи РЭМ, установлено, что независимо от времени выдержки при микроволновом спекании, БГА имеет однородную структуру с равномерным распределением пор. На рисунке 1 изображены структуры образцов, спечённых с выдержкой 5, 15 и 30 минут. На основе анализа структур, выполненного с помощью Siam PhotoLab, установлено, что минимальный размер пор и зёрен в образцах БГА составляет  $\sim 0,2$  мкм. При этом наблюдается незначительное увеличение размера пор и укрупнение зёрен при более длительной выдержке. В среднем, размер пор увеличивается от 1 до 2 мкм, а размер зёрен — от 0,8 до 1,6 мкм. Кроме того, установлено, что независимо от времени выдержки основное количество пор находится в диапазоне размеров 0,2–0,7 мкм, а зёрен — 0,3–0,8 мкм.

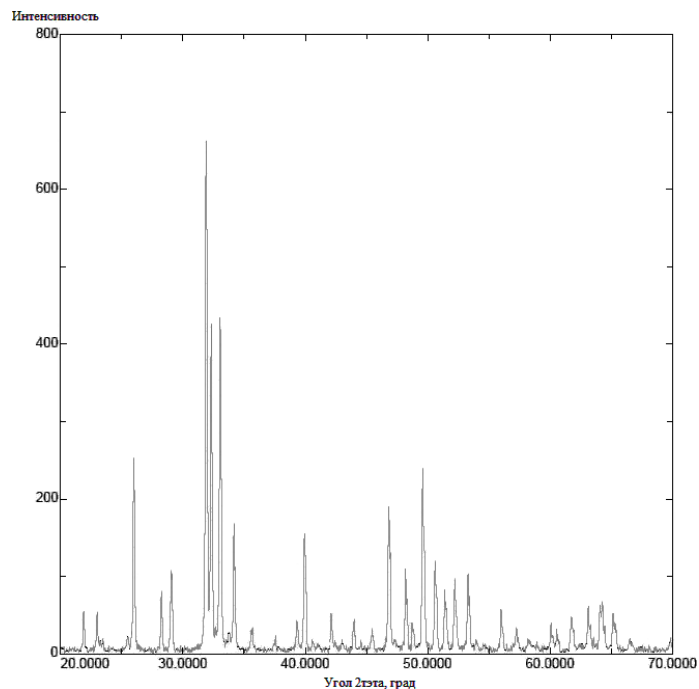
На основе РФА установлено, что независимо от времени выдержки при микроволновой обработке БГА сохраняет свой фазовый со-



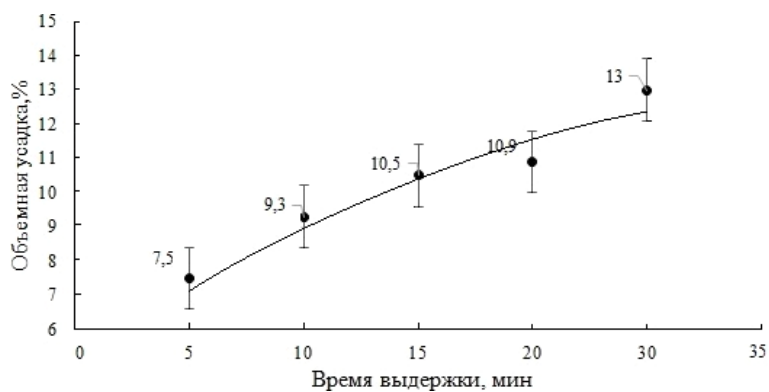
**Рис. 1.** Структура образцов БГА, полученных микроволновым спеканием при температуре 1100°C с выдержкой 5 (*a*), 15 (*б*) и 30 минут (*в*).

став, т.к. в спечённой керамике присутствует только фаза гидрок-сиапатита (hydroxapatite  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ , Card # 9-432), что под-тверждает термостабильность БГА до  $1350^\circ\text{C}$  [6–8].

На рисунке 2 представлена типичная дифрактограмма образца



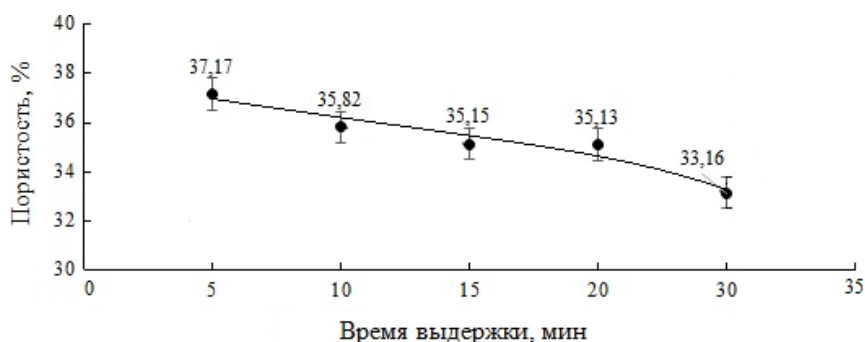
**Рис. 2.** Типичная рентгенограмма образцов БГА, полученных микроволновым спеканием при температуре  $1100^\circ\text{C}$ .



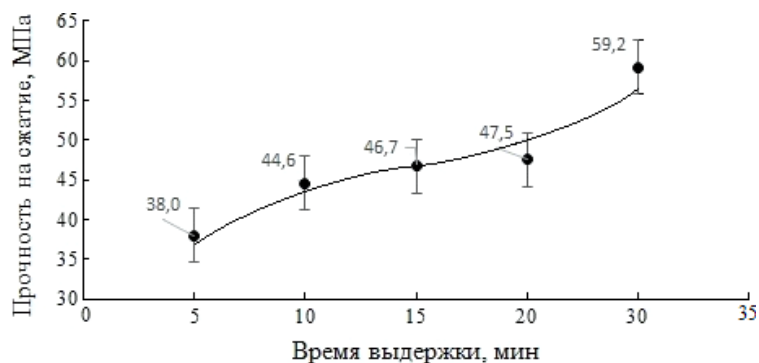
**Рис. 3.** Зависимость объёмной усадки образцов БГА при микроволновом спекании от времени выдержки при максимальной температуре ( $1100^\circ\text{C}$ ).

БГА, полученного микроволновым спеканием при  $1100^{\circ}\text{C}$  с выдержкой 30 мин. Кроме того, на основе ЭДРФА подтверждено соотношение  $\text{Ca/P} = 1,67$ , что соответствует стехиометрическому ГА.

На рисунке 3 представлена зависимость объёмной усадки образцов БГА, полученных микроволновым спеканием, от времени выдержки при максимальной температуре. Установлено, что с увеличением времени выдержки объёмная усадка увеличивается от 7,5 до 13%, в то время как потеря массы не зависит от времени выдержки и составляет 2,2%. На рисунке 4 показана зависимость пористости полученных образцов от времени выдержки при максимальной температуре спекания. Пористость спечённых образцов с увеличением времени выдержки уменьшается от 37 до 33%. В интервале времени выдержки 10–20 минут пористость практически не изменяется. И лишь при длительной выдержке (30 минут) про-



**Рис. 4.** Зависимость пористости образцов БГА, полученных микроволновым спеканием, от времени выдержки при максимальной температуре ( $1100^{\circ}\text{C}$ ).



**Рис. 5.** Зависимость прочности на сжатие образцов БГА, полученных микроволновым спеканием, от времени выдержки при максимальной температуре ( $1100^{\circ}\text{C}$ ).

исходит заметное падение пористости, что, можно объяснить более полным протеканием объёмных диффузионных процессов при увеличении времени выдержки. Доля открытой пористости независимо от длительности выдержки составляет более 95% от общей, что является положительным фактором для материалов, применяемых в качестве имплантатов, т.к. для регенерации костной ткани нужна хорошая проницаемость, которая должна обеспечить циркуляцию жидкостей организма и более быстрое заживление.

На основе испытания образцов на прочность установлено, что для БГА характерным является хрупкое разрушение образцов. Кроме того, прочность на сжатие коррелирует с пористостью, возрастая с 38 до 59 МПа (рис. 5) с увеличением времени выдержки при максимальной температуре спекания. Такие величины прочности сопоставимы с прочностью губчатой костной ткани человека [9].

#### 4. ВЫВОДЫ

Таким образом, в работе показано, что микроволновое спекание позволяет получить образцы со структурными и механическими свойствами близкими к природной кости на малых временах выдержки, что сулит значительный экономический эффект при внедрении такого способа спекания в промышленность.

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Н. А. Корж, С. И. Герасименко, В. Г. Климовицкий, А. Е. Лоскутов, К. К. Романенко, А. С. Герасименко, Е. Н. Коломиец, *Ортопедия, травматология и протезирование*, № 3: 5 (2010).
2. U. Heise, J. F. Osborn, and F. Duwe, *International Orthopaedics*, **14**, No. 3: 1429 (1990).
3. S. V. Dorozhkin, *Biomaterials*, **31**, No. 7: 1465 (2010).
4. J. R. Jones, *Acta Biomaterialia*, **9**, No. 1: 4457 (2013).
5. O. Sych, N. Pinchuk, A. Parkhomey, A. Kuda, L. Ivanchenko, V. Skorokhod, O. Vasylykiv, O. Getman, and Y. Sakka, *Functional Materials*, **14**, No. 4: 430 (2007).
6. J. H. G. Rocha, A. F. Lemos, S. Agathopoulos, P. Valério, S. Kannan, F. N. Oktar, and J. M. F. Ferreira, *Bone*, **37**, No. 6: 850 (2005).
7. F. N. Oktar, *Ceramics International*, **33**, No. 7: 1309 (2007).
8. G. Gergely, F. Wéber, I. Lukács, A. L. Tóth, Z. E. Horváth, J. Mihály, and C. Balázs, *Ceramics International*, **36**, No. 2: 803 (2010).
9. S. A. Goldstein, *J. Biomechanics*, **20**, Nos. 11–12: 1055 (1987).