

УДК 666.3

Студ. Д.А. Грук

Науч. рук. ассист., к.т.н. А. Н. Шиманская
(кафедра технологии стекла и керамики, БГТУ)

ПОРИСТЫЕ КЕРАМИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ МЕДИЦИНСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ

Важной медико-социальной задачей является скорейшая реабилитация пациента и возвращение его к полноценной жизни, для чего требуется расширение номенклатуры и повышение качества биоматериалов для имплантатов кости. В связи с этим продолжается активный поиск биосовместимых материалов и технологий изготовления имплантатов для травматологии и ортопедии, направленных на лечение травм и заболеваний костной ткани. Следует отметить, что в Республике Беларусь исследования в области получения керамических материалов медицинского назначения не проводились, производство подобного рода изделий отсутствует. В связи с этим разработка технологических основ получения биокерамических изделий позволит создать инновационную, ориентированную на экспорт продукцию, способствующую импортозамещению и развитию отечественных высоких технологий. Целью настоящей работы являлось разработка составов керамических масс для получения материалов медицинского назначения, обладающих требуемым комплексом физико-химических свойств и эксплуатационных характеристик.

На основании проведенного обзора литературы на первом этапе исследований в качестве сырьевых материалов исследований выбраны следующие: диоксид циркония ZrO_2 марка ЦрО 1-й сорт (ГОСТ 21907–76), гидрофосфат аммония $(NH_4)_2HPO_4$ (чда, ГОСТ 3772–74) и мука доломитовая класса 4 марки А группы 1 ((ГОСТ 14050–93, ОАО «Доломит», Республика Беларусь). Их содержание варьировало в пределах, мас. %: ZrO_2 – 60–80, $(NH_4)_2HPO_4$ – 10–30 и мука доломитовая – 10–30.

Образцы биокерамических материалов изготавливались по технологии полусухого прессования. Предварительно подготовленные и взвешенные согласно рецепта компоненты подвергались совместному сухому помолу в планетарной шаровой мельнице РМ 100 Retsch (Ritsch, Германия) в течение 20 мин до остатка на контрольном сите № 0063 в количестве не более 1–2 мас.%. Пресс-порошок готовился путем перемешивания полученной смеси сырьевых компонентов со связующим. Образцы формовались

методом полусухого прессования в виде цилиндров диаметром 12 мм на лабораторном прессе при давлении 8–12 МПа. Сушка полуфабриката проводилась в сушильном шкафу при температуре 100 ± 5 °С. Обжиг образцов производился в электрической лабораторной печи SNOL 1,6,2,5.1/13,5-Y1 при температурах $(1250–1350) \pm 10$ °С с выдержкой при максимальной температуре – 1 ч. Скорость подъема температуры составляла 250 °С/ч.

Для определения кажущейся плотности, открытой пористости и водопоглощения использовали метод насыщения и гидростатического взвешивания (ГОСТ 2409–2014); исследование механической прочности при сжатии проводилось в соответствии с ГОСТ 40711–94. Фазовый состав материалов изучался с помощью рентгеновского дифрактометра D8 Advance фирмы Bruker (Германия), а микроструктура полученных образцов – сканирующего электронного микроскопа JSM–5610 LV с системой химического анализа EDX JED–2201 JEOL (Япония).

Синтезированные образцы серии 1 характеризуются равномерной окраской белого цвета, пористой, хорошо спеченной текстурой, значения их физико-химических свойств приведены в таблице.

Таблица – Физико-химические свойства полученных материалов

Показатель	Значения физико-химических свойств образцов при термообработке, °С					
	серии 1			серии 2		
	1250	1300	1350	1250	1300	1350
Водопоглощение, %:	12,50–30,37	7,81–49,72	7,10–55,48	6,54–43,99	2,08–39,11	1,39–36,94
Открытая пористость, %	36,49–56,11	26,55–67,51	24,73–70,23	23,08–63,68	8,41–59,52	5,68–59,01
Кажущаяся плотность, кг/м ³	1843–2975	3394–1355	1263–3476	1445–3520	1519–4031	1595–4071
Механическая прочность при сжатии, МПа	3,54–33,21	7,79–34,78	6,93–39,03	1,35–31,82	1,22–76,44	2,34–58,25

Проведенные исследования показали, что при увеличении содержания доломитовой муки и гидрофосфата аммония в керамических массах серии 1 отмечается закономерное повышение значений открытой пористости и водопоглощения, а также снижение кажущейся плотности и механической прочности при сжатии полученных образцов биокерамики. Поскольку имплантаты, как показал анализ литературы, должны обладать одновременно высокой прочностью и пористостью, на основании проведенных исследований в качестве оптимального выбран состав, который включает ZrO_2 – 65 мас.%, $(NH_4)_2HPO_4$ – 20 мас.% и муку доломитовую – 15 мас.% и в температурном интервале обжига 1250–1350 °С обладает следующим комплексом физико-химических свойств: водопоглощение 12,50–16,28 %; открытая пористость 24,73–44,30 %;

кажущаяся плотность 2716–3477 кг/м³; механическая прочность при сжатии – 29,18–39,03 МПа.

На втором этапе исследования диоксид циркония частично заменен на оксид алюминия (чда, ТУ 6–09–426–75) в составе сырьевой композиции оптимального состава серии 1, поскольку в последнее время многими исследователями отмечается перспективность получения биокерамических материалов из смеси Al₂O₃ и ZrO₂. Кроме того, вместо доломитовой муки применялись химические реактивы CaCO₃ (хч, ГОСТ 4530–76) и MgCO₃ (чда, ГОСТ 6419–78), так как они содержат меньшее количество примесей. Результаты определения физико-химических свойств полученных изделий (таблица, рисунок 1) свидетельствуют о том, что в заданном температурном интервале обжига образцов серии 2 добавки оксида алюминия оказывают негативное влияние на физико-химические свойства.

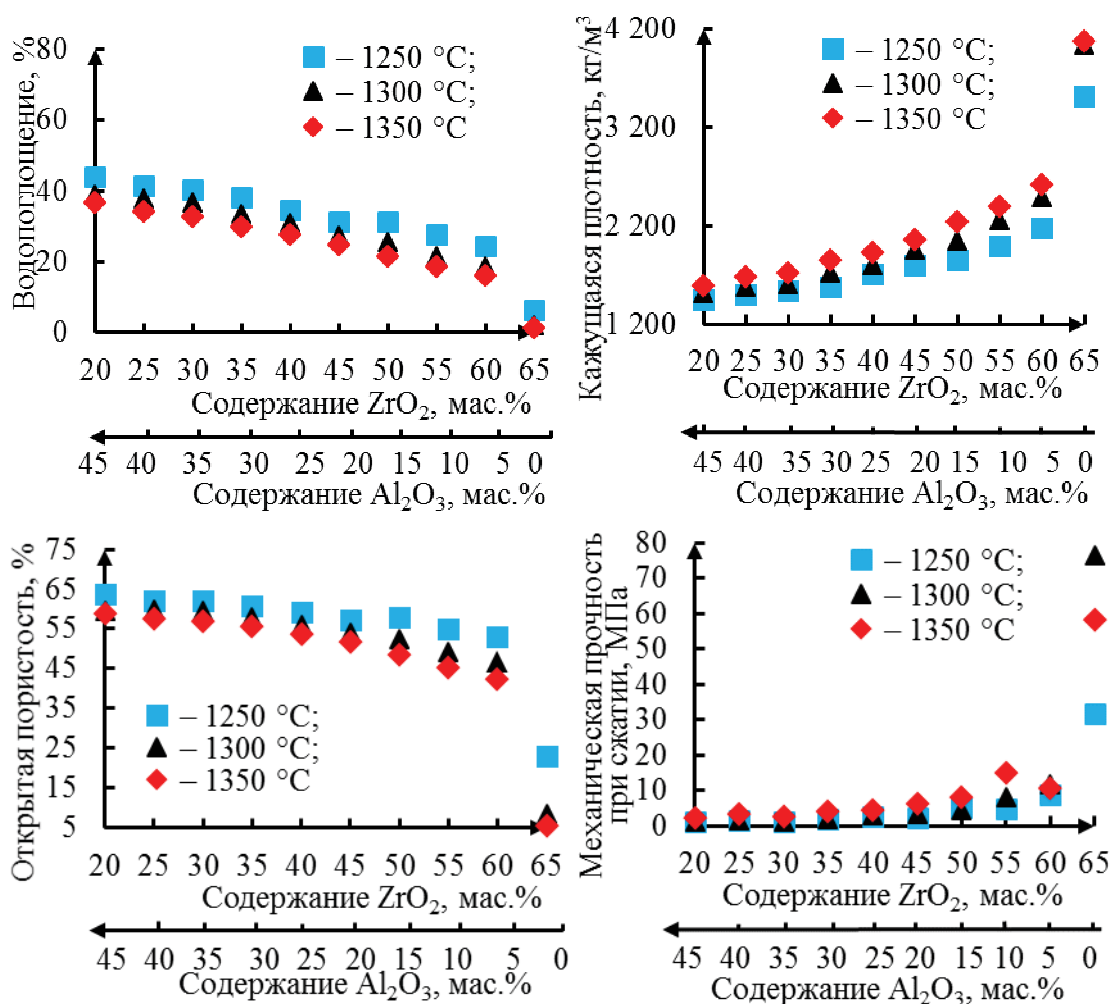


Рисунок 1 – Графики зависимостей физико-химических свойств синтезированных образцов от соотношения диоксида циркония и оксида алюминия в составе керамической массы

В частности, вызывают снижение механической прочности при сжатии, кажущейся плотности, повышение водопоглощения изделий и открытой пористости. По нашему мнению, это объясняется недостаточно высокими температурами обжига для спекания Al_2O_3 .

Рентгенофазовый анализ позволил установить присутствие двух кристаллических фаз: бадделеита (ZrO_2), фосфата кальция и магния ($(\text{Ca}_{2,589}\text{Mg}_{0,411})(\text{PO}_4)_2$) в материалах серии 1, а также бадделеита, корунда (Al_2O_3) и фосфата кальция и магния в биокерамике серии 2. Результаты исследования с использованием сканирующей электронной микроскопии показали, что поверхность материала состоит, преимущественно, из кристаллов диоксида циркония, микрондовый анализ подтвердил присутствие $(\text{Ca}_{2,589}\text{Mg}_{0,411})(\text{PO}_4)_2$. Выявлено, что использование в качестве порообразующей добавки доломитовой муки, в отличие от гидрофосфата аммония, приводит к образованию мелких пор размером до 10 мкм, что затрудняет прорастание костной ткани в имплантат.

На основании проведенных исследований в качестве оптимального выбран состав, содержащий компоненты в следующем соотношении, мас. %: карбонат кальция – 9,5; карбонат магния – 5,5; диоксид циркония – 65; гидрофосфат аммония – 20. Полученные образцы в температурном интервале термообработки 1250–1350 °С обладают следующими физико-химическими свойствами: водопоглощение – 1,39–16,26 %; открытая пористость – 5,68–23,08 %; кажущаяся плотность – 3520–4071 кг/м³; механическая прочность при сжатии – 31,82–76,44 МПа. Фазовый состав представлен диоксидом циркония (ZrO_2) с кристаллической решеткой кубической формы размером 5–10 мкм и фосфатом кальция и магния ($(\text{Ca}_{2,589}\text{Mg}_{0,411})(\text{PO}_4)_2$) (рисунок 2).

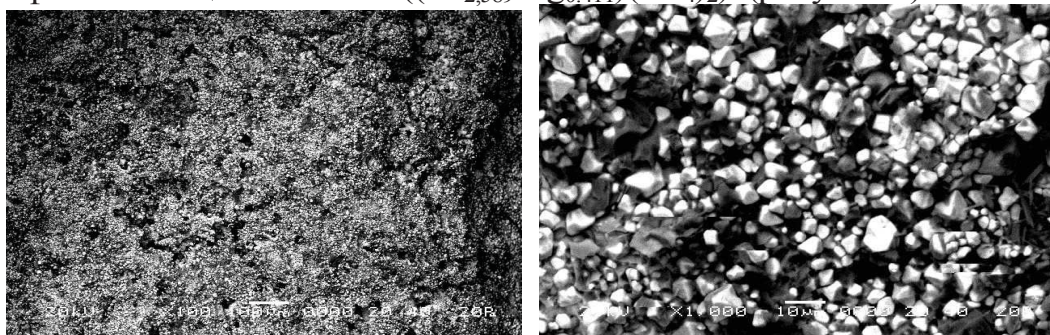


Рисунок 2 – Электронно-микроскопические снимки биоматериала оптимального состава при температуре обжига 1350 °С

Наличие развитой пористой структуры материала оптимального состава с размером пор 50–100 мкм, а также кристаллов фосфата кальция и магния, мольное соотношения элементов $\text{Ca} : \text{P}$, в котором составляет 1,3, свидетельствует о возможности прорастания костной ткани в имплантат и биоактивности керамики.