

И.М. Гиниятуллин, студент
Д.И. Переверзев, студент
(УрФУ, г. Екатеринбург)
Е.А. Богданова, с.н.с., к.х.н.
(ИХТТ УрО РАН, г. Екатеринбург)

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ДВОЙНЫХ И ТРОЙНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ГИДРОКСИАПАТИТА И СОЕДИНЕНИЙ БИОГЕННЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Биоматериалы на основе фосфатов кальция, широко используются в медицине для замены и восстановления костной ткани: материалы для эндопротезов в травматологии и ортопедии, пломбирочные материалы в стоматологии, имплантаты в челюстно-лицевой хирургии, косметические средства. Одним из активно применяемых для заполнения дефектов и восстановления костной ткани является гидроксиапатита (ГАП). На его основе были разработаны и внедрены в клиническую практику многочисленные биоматериалы в различных формах – порошки, микрокапсулы, покрытия, керамические материалы, включающие в свой состав антибиотики, стимуляторы регенерации, антиоксиданты, препараты противовоспалительного действия [1]. Большой интерес представляет ГАП-керамика, однако, вследствие низких показателей механических свойств ее применение ограничено [2]. Повысить прочность керамики на основе ГАП можно за счет его армирования дисперсными частицами неорганических соединений [1, 3].

В настоящей работе с целью получения упрочненной биокерамики был осуществлен синтез композиционных материалов путем механохимической активации осажденного ГАП [4] с армирующей добавкой (10-30 масс.%) в вибрационной мельнице и последующим отжигом. Для упрочнения компонентов использовали Al_2O_3 и ZrO_2 , обладающие высокой механической прочностью и износостойкостью, а также SiO_2 и CaF_2 [5].

Из полученных порошковых материалов сухим прессованием были сформованы таблетки. Для прессования использовался ручной гидравлический пресс и стальная пресс-форма (прессование без выдержки с максимальным давлением в пресс-форме 20 МПа). Отжиг исследуемых образцов производили в муфельной печи Nabertherm L 9/11 в интервале температур 200–1000°C с шагом 200°C

при скорости нагрева $10^{\circ}\text{C}/\text{мин}$, охлаждение до комнатной температуры проводилось с печью. Рентгенофазовым анализом (Shimadzu XRD 700) определен фазовый состав композитов.

Для проведения сравнительных испытаний образцов в работе были использованы современные физико-химические методы анализа: сканирующая электронная микроскопия (микроскоп JEOL JSM 6390 LA); дифференциальный термический и термовесовой анализы (Thermoscan-2); метод БЭТ (анализатор площади поверхности и пористости Gemini VII 2390 V1.03, V1.03 t); дисперсионный анализ (универсальный лазерный экспресс анализатор распределения размеров частиц Horiba LA-950); оценка прочностных характеристик – микротвердомер ПМТ-3.

В ходе работы оценено влияние состава композита, количества вводимой добавки и температуры отжига на линейную усадку и микротвердость полученных материалов. Проведенные исследования позволили установить оптимальное количество армирующей добавки ZrO_2 – 10 масс.%, Al_2O_3 – 15 масс.%, SiO_2 – 15 масс.% и CaF_2 – 15 масс.% [6], обеспечивающее получение плотных и прочных двойных композиционных материалов на основе ГАП. Дальнейшее повышение прочности может быть достигнуто за счет введения третьего компонента в систему [1, 7].

На основании полученных данных по содержанию компонентов в двойных системах был осуществлен синтез тройных композиционных материалов ГАП– $\text{SiO}_2/\text{CaF}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (15 масс.%)– ZrO_2 (5-10 масс.%). Проведенные исследования показали, что прочностные характеристики тройных систем существенно превышают характеристики чистого ГАП (табл. 1). Тройные композиты в отличие от двойных систем, вследствие добавления оксида циркония, имеют более низкие температуры начала спекания и уплотнения материала. Установлено, что максимальными прочностными характеристиками в интервале температур $200\text{-}1000^{\circ}\text{C}$ обладают композиты, содержание ZrO_2 в которых не превышает 5 масс.%.

Таким образом, авторами были разработаны композиционные материалы на основе осажденного ГАП и соединений биогенных элементов, характеризующиеся повышенными прочностными характеристиками при сохранении биосовместимости, присущей ГАП. Такие материалы могут быть использованы в медицине для перманентных костных имплантатов, а результаты, полученные при изучении взаимодействия в указанных системах, происходящего при высокотемпературной обработке, выявление взаимосвязи между составом, микроструктурой и механическими свойствами позволят подобрать технологические параметры процесса их изготовления.

Таблица 1 – Микротвердость тройных композитов на основе ГАП при различных температурах

Исследуемый образец	Микротвердость, ед. тв (HV)				
	25°C	400°C	600°C	800°C	1000°C
ГАП	52	53	75	87	183
ГАП-15%Al ₂ O ₃ -5%ZrO ₂	70	87	207	191	381
ГАП-15%Al ₂ O ₃ -10%ZrO ₂	70	135	195	148	206
ГАП-15%SiO ₂ -5%ZrO ₂	48	58	133	114	328
ГАП-15%SiO ₂ -10%ZrO ₂	41	41	103	167	167
ГАП-15%CaF ₂ -5%ZrO ₂	62	118	212	339	384
ГАП-15%CaF ₂ -10%ZrO ₂	79	97	177	258	351

Работа выполнена в соответствии с государственным заданием и планами НИР ИХТТ УрО РАН.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Баринов, С.М. Биокерамика на основе фосфатов кальция / С.М. Баринов, В.С. Комлев. М.: Наука, 2006. 204 с.
- 2 Влияние термообработки на спекание и прочность керамики из нанопорошков гидроксиапатита / Н.В. Бакунова, С.М. Баринов, В.М. Иевлев, В.С. Комлев др. // Материаловедение. 2010. № 12. С. 11-15.
- 3 Уплотнение нанопорошков гидроксиапатита с применением гидростатического прессования / Н.В. Петракова, С.М. Баринов, Е.В. Евстратов, М.И. Алымов и др. // Материаловедение. 2016. № 11. С. 35-41.
- 4 Сабирзянов Н.А., Богданова Е.А., Хонина Т.Г. Способ получения суспензии гидроксиапатита: Патент РФ № 2406693. 2010.
5. Production of Hydroxyapatite Based Fluorine-containing Composite Materials / Bogdanova E.A., Skachkova O.V., Skachkov V.M., Sabirzyanov N.A // Fluorine notes. 2017. № 5 (114).
- 6 Богданова Е.А., Скачков В.М., Скачкова О.В. Биоактивный композиционный материал для замещения костных дефектов: Патент РФ № 2683255. 2019.
- 7 The Effects of MgO, ZrO₂ and TiO₂ as Additives on Microstructure and Mechanical Properties of Al₂O₃-Fap Composite / A. Guidara, K. Chaari, S. Fakhfakh, J. Bouaziz // Materials Chemistry and Physics. 2017. V. 202. P. 358-368.