

*Канд. техн. наук О. В. Савцова, О. В. Бабіч,
Г. М. Шадріна, Д. Є. Пантус
(НТУ «Харківський політехнічний інститут»,
м. Харків, Україна)*

Вплив структури на механічні властивості склокерамічних кальційсілікофосфатних матеріалів для кісткового ендопротезування

Вступ

Склокерамічні матеріали як за хімічним складом і структурою, так і за властивостями й областями застосування посідають особливе місце серед широкого класу неорганічних матеріалів. Високі механічні, термічні, хімічні й електричні властивості визначаються складом матеріалів, їх технологічністю, дешевою сировинних матеріалів і широким розповсюдженням їх у природі, відносно низькою енергоємністю технологічних процесів та відсутністю серйозних екологічних проблем при їх виробництві [1; 2].

На сьогоднішній день розробка та використання склокерамічних матеріалів як заміників кісткової тканини є революційним етапом у розвитку людства [3—7]. Так, завдяки унікальній здатності поєднуватися з живою кістковою тканиною склокерамічні кальційфосфатні матеріали використовуються як ендопротези, що підлягають механічним навантаженням в ортопедії, травматології та щелепно-лицьовій хірургії. За міцносними характеристиками біоситали поступаються металам, сплавам та міцноспеченій корундовій кераміці, однак їх міцність перевищує таку для біостекол та гідроксіапатитової кераміки і досягає рівня параметрів натуральної кістки [2]. Тому кераміку на основі чистого гідроксіапатиту (ГАП) використовують у хірургії середнього вуха, для заповнення кісткових дефектів в зубній або ортопедичній хірургії, а також як покриття для зубних імплантатів та металевих ендопротезів [5]. Крім того, кераміка на основі ГАП характеризується достатньо низькою стійкістю до розповсюдження тріщин та великим розкидом експериментальних значень міцності від зразка до зразка [6].

Необхідною складовою успішного використання склокерамічних матеріалів для кісткових протезів в умовах змінних

навантажень організму є відповідність їх механічних властивостей відповідним властивостям кісткової тканини. У табл. 1 наведено механічні властивості кістки і кальційфосфатних матеріалів, які використовуються в кістковому ендопротезуванні [2—4].

Таблиця 1

Механічні властивості кістки і кальційфосфатних матеріалів

Найменування показника	Біоситал	Кістка (ГАП 60—70 %)	ГАП (99,2 %)	ТКФ (99,7 %)
Твердість по Моосу	5—7	—	—	—
Міцність, МПа на стиснення	1200—2600	90—170	500—1000	460—687
на вигин	120—260	120—180	115—200	140—154
Модуль Юнга, ГПа	70—100	15,5—18,0	80—110	33—90
Тріщиностійкість K_{1C} , МПа·м ^{1/2}	0,5—4,5	6,0	1	—
Твердість по Вікерсу (HV), МПа	5000—6800	400—700	3000—7000	—
Мікротвердість(H), МПа	6400—6500	—	—	—

Твердість та тріщиностійкість є досить важливими експлуатаційними властивостями склокерамічних матеріалів, що використовуються як імпланти у кістковому ендопротезуванні. Дані властивості пов'язані з міцністю матеріалу і визначають його здатність опиратися тертю, абразивному зношуванню та розповсюдженню тріщин [8].

Істотним недоліком біоситалів є їх низька тріщиностійкість, притаманна крихким матеріалам: критичний коефіцієнт інтенсивності напруг (K_{1C}), що характеризує цю властивість, не перевищує 1—2 МПа·м^{1/2}. Однак і тріщиностійкість, і механічна міцність біоситалів можуть бути значно підвищені в результаті використання низки технологічних прийомів, а саме:

— при скляній технології — шляхом спрямованої орієнтації кристалів, яка досягається в процесі кристалізації за рахунок створення градієнта температур; при цьому подовжньо орієнтовані кристали фосфату кальцію або воластоніту забезпечують збільшення міцності на вигин більш ніж на порядок (від 50 до 640 МПа) і K_{1C} — вдвічі (від 3,0 до 3,5 МПа·м^{1/2}). Відомо, що апатитволастонітові ситали характеризуються найбільшою

довговічністю порівняно зі стеклами та гідроксіапатитовою керамікою [2];

— при керамічній технології — армуванням ситалів «вусами» або волокнами SiC, керамічними (Al_2O_3 , ZrO_2) або металевими (титан, сталь) дисперсними частками. Так, додавання діоксиду цирконію до ситалів дозволить підвищити міцність на вигин до 600—900 МПа [2].

Ефективне використання ZrO_2 в кістковому ендопротезуванні пояснюється поєднанням його унікальних властивостей: високою міцністю, тріщиностійкістю і зносостійкістю, термостійкістю, хімічною стійкістю і стабільністю до випромінювань, біологічною сумісністю [9].

Поряд з підвищенням міцносних властивостей нові підходи до одержання кісткових імплантантів пов'язані з тенденціями створення матеріалів подібних за структурою до кісткової тканини. На сьогоднішній день пористі кальційфосфатні скло-матеріали створили альтернативу матеріалам, які традиційно використовуються в кістковій хірургії і стоматології, завдяки проростанню кісткових клітин — остеобластів у пори матеріалу. Однак, пористі склокристалічні матеріали характеризуються зниженими показниками міцності порівняно з безпористими і тому можуть використовуватися для лікування незначних кісткових дефектів, які не випробовують механічних навантажень. Актуальність даної роботи визначається необхідністю одержання пористих біосумісних склокристалічних матеріалів з механічними властивостями, близькими до кістки.

Метою даної роботи є дослідження впливу структури на механічні властивості пористих склокерамічних кальційсилікофосфатних матеріалів для кісткового ендопротезування.

Експериментальна частина

Для дослідження механічних властивостей були обрані кальційсилікофосфатні склокерамічні матеріали, які було синтезовано на основі стекол системи $\text{Na}_2\text{O}—\text{CaO}—\text{ZnO}—\text{Al}_2\text{O}_3—\text{B}_2\text{O}_3—\text{TiO}_2—\text{ZrO}_2—\text{P}_2\text{O}_5—\text{SiO}_2$ з вмістом SiO_2 від 45 до 55 мол. %; P_2O_5 від 5 до 15 мол. %; CaO від 15 до 20 мол. %; B_2O_3 від 2 до 5 мол. %, Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 від 0 до 5 мол. %; ZnO від 0 до 8 мол. %. Усі дослідні стекла були зварені за однакових умов при 1400—1550 °С в корундових тиглях з наступним охолодженням на металевому листі. У дослідних стеклах вміст CaO і P_2O_5 коливався відповідно від 25 до 30 мол. % та співвідношення $\text{CaO} / \text{P}_2\text{O}_5$ — від 1,5 до 5,5.

Дослідні склокристалічні матеріали були одержані на основі цинквміщуючих кальційсилікофосфатних стекел ЦФ та на основі кальційсилікофосфатних стекел БС, які вміщують як нуклеатори оксиди титану та цирконію шляхом їх термообробки за температур від 800 до 1100 °С протягом 0,5 год. Маркування матеріалів відповідає маркуванню стекел, на основі яких вони були одержані. Пористі матеріали на основі дослідних стекел було одержано спіканням порошків скла з розміром часток від 200 до 300 мкм шляхом термообробки в вищенаведених умовах.

Наявність кристалічної фази було встановлено за допомогою рентгенофазового аналізу, який проводили на установці ДРОН-3. Петрографічні дослідження було проведено з використанням оптичного мікроскопу МІН-8. Структуру стекел вивчали з використанням ІЧ-спектроскопії за методом осаджених плівок в інтервалі коливань 4000—400 см⁻¹ на Specord 80 M.

Мікротвердість H та твердість за Вікерсом HV визначали шляхом вдавлювання піраміди Вікерса при навантаженні на піраміду відповідно 1,961 Н за 10 вимірами та 49 Н за 5 вимірами з використанням приладів ПМТ-3 і ТМВ-1000 та розраховували за формулою (1):

$$H, HV = \frac{1854P}{a^2}, \quad (1)$$

де a — напівдіагональ відбитку, мкм; P — навантаження на індентор, г.

Тріщиностійкість K_{1C} визначали при шляхом вдавлювання піраміди Вікерса при навантаженні на піраміду 49 Н за 5 вимірами на ТМВ-1000 та розраховували за напівемпіричною залежністю Ніхари [10] за формулою (2):

$$K_{1C} = \frac{0,094P}{c^{3/2}}, \quad (2)$$

де c — довжина радіальної тріщини від середини відбитку, мкм.

Мікроміцність ММ [11] або мікротвердість [12] розраховували за формулою (3):

$$MM = \frac{4,8P(1+2\mu)}{4d^2 + l^2}, \quad (3)$$

де d — діагональ відбитку, мкм; l — довжина тріщини з врахуванням діагоналі, мкм; μ — коефіцієнт Пуассона, який для біостекел складає від 0,21 до 0,24 [13].

Результати та їх обговорення

З метою встановлення впливу структури на механічні властивості було обрано дослідні пористі склокерамічні кальційсилікофосфатні матеріали БС-1, БС-11 та цинквміщуючі склокерамічні кальційсилікофосфатні матеріали ЦФ-1, ЦФ-2, ЦФ-3 та ЦФ-4 зі співвідношенням $\text{CaO} / \text{P}_2\text{O}_5$ від 1,5 до 4, які характеризуються різним вмістом кристалічних фаз фосфатів кальцію та пористістю від 10 до 20 %.

За даними рентгенофазового аналізу для матеріалу БС-1 з вмістом SiO_2 50 мол. % спостерігається значна кількість кристалічних фаз ГАП, кварцу та кристобаліту та незначний вміст кристалічних фаз рутилу та анатазу. Кальційсилікофосфатний склокерамічний матеріал БС-11 зі вмістом SiO_2 55 мол. % також відзначається високим вмістом ГАП і незначним вмістом рутилу та кварцу. За результатами проведених петрографічних досліджень у дослідних матеріалах спостерігається об'ємна тонкодисперсна кристалізація ГАП з розміром кристалів близько 3 мкм та його поодиноких кристалів 8 мкм. У дослідних матеріалах БС вміст кристалічних фаз ГАП кварцу та кристобаліту складає від 50 до 60 %.

Для склокристалічних матеріалів ЦФ-1, ЦФ-2, ЦФ-3 та ЦФ-4 спостерігається наявність ГАП та карбонат апатиту (КАП), кристобаліту та кварцу в різній кількості. Так, найвищим вмістом ГАП характеризується склокристалічний матеріал ЦФ-1 зі співвідношенням $\text{CaO} / \text{P}_2\text{O}_5 = 4$ в складі дослідного скла. Зменшення співвідношення $\text{CaO} / \text{P}_2\text{O}_5$ до 1,5 та підвищення вмісту ZnO до 8 мол. % для ЦФ-2 та ЦФ-3 позначається на зниженні кристалізаційної здатності дослідних стекел з вмістом SiO_2 50 та 47 мол. % відповідно. Зниження вмісту ZnO до 5 мол. % при збереженні співвідношення $\text{CaO} / \text{P}_2\text{O}_5 = 1,5$ сприяє підвищенню кристалізаційної здатності склокристалічного матеріалу ЦФ-4 з виділенням КАП та ГАП. За результатами петрографічного аналізу встановлено, що дослідні склокристалічні матеріали ЦФ характеризуються об'ємною тонкодисперсною кристалізацією КАП та ГАП з розміром зерен ≤ 3 мкм, їх вмістом від 30 до 50 % та вмістом кварцу близько 2 %.

Для дослідних матеріалів твердість по Вікерсу HV та мікротвердість H знаходяться в межах 4000—4800 МПа та 5630—6290 МПа (табл. 2) і є декілька нижчими порівняно з безпоруватими біоситами (табл. 1), що пов'язано зі зниженням міцносних властивостей для пористих структур. Значення HV для дослідних матеріалів знаходяться в межах значень HV для

кістки, що є важливим для збереження цілісності конструкції імплантат — кістка при механічних навантаженнях. Найвищими показниками HV характеризуються матеріали ЦФ-1, БС-11 з найвищим ступенем закристалізованості серед дослідних матеріалів. Високі міцносні характеристики дослідних біоситалів обумовлені їх тонкодисперсною структурою [2] та наявністю лужноземельного металу Zn^{2+} з малим іонним радіусом та знаходженням бору та алюмінію в четвертій координації [12].

Таблиця 2

Механічні властивості дослідних склокерамічних матеріалів

Матеріал	H , МПа	c , мкм	K_{1C} , МПа·м ^{1/2}	HV , МПа	ММ, МПа	$\sigma_{ст}$, МПа
ЦФ-1	6290	216	1,48	4800	3407,1	120
ЦФ-2	6220	242	1,25	4550	3320,7	90
ЦФ-3	5720	213	1,51	4660	3449,5	60
ЦФ-4	5630	194	1,74	4320	3061,11	100
БС-11	6290	165	2,22	4000	2264,94	100
ЦФ-1 + ZrO ₂	7820	142	2,78	5090	3603,7	140
БС-11 + ZrO ₂	7350	155	2,44	6200	3115,7	160

Зниження мікротвердості та твердості для дослідного склокерамічного матеріалу ЦФ-4 пов'язано зі збільшенням в його складі Na₂O до 15 мол. %, причиною чого є руйнування зв'язків Si—O та утворення немісткових іонів кисню, до яких приєднуються іони лужних металів [12]. Також причиною зниження мікротвердості, обумовленої введенням лужних металів, є підвищення поляризованості кисневого іону O²⁻, причому дія посилюється у ряді: калій, натрій, літій.

Зниження показників твердості за Вікерсом матеріалу БС-11 пов'язано зі збільшенням пористості матеріалу до 20 % порівняно з матеріалами ЦФ-1 та ЦФ-2 з пористістю 10 та 12 % відповідно. Мікроміцність дослідних матеріалів знаходиться в межах від 2264,94 до 3407,1 МПа і є найвищою для цинквміщуючого склокристалічного матеріалу ЦФ-1 з вмістом ZnO 5 мол. %.

Міцність на стиснення дослідних пористих матеріалів знаходиться в межах від 60 до 160 МПа. Збільшення показника $\sigma_{ст}$ для дослідних матеріалів ЦФ-1 та ЦФ-4 пов'язано з наявністю в їх структурі значної кількості фосфатів кальцію. У даному випадку зміцнення певною мірою відбувається за рахунок наявності кристалів з ТКЛР вищим, аніж ТКЛР склофази. Так, напруги стиснення, які виникають за визначених умов у скловидній

фазі, є найбільш слабкою ланкою в ситалі, приводять до збільшення його міцності і тим самим можуть сприятливо впливати на міцність ситалу загалом [14].

Тріщиностійкість K_{1C} дослідних матеріалів знаходиться в межах 1,25—2,22 і є найвищою для матеріалу БС-11 (табл. 2), що пов'язано зі структурними характеристиками даного матеріалу, а саме — з блокуванням мікротріщин порами та кристалічною фазою. На рис. 1 спостерігається істотне зменшення розкиду довжин мікротріщин для усіх дослідних матеріалів, що є наслідком принципової зміни структури матеріалів у процесі ситалізації. Відзначений ефект так само, як і значне збільшення K_{1C} , пов'язаний з підвищенням порівняно зі стеклами стійкості поверхні ситалів до ушкоджень [10].

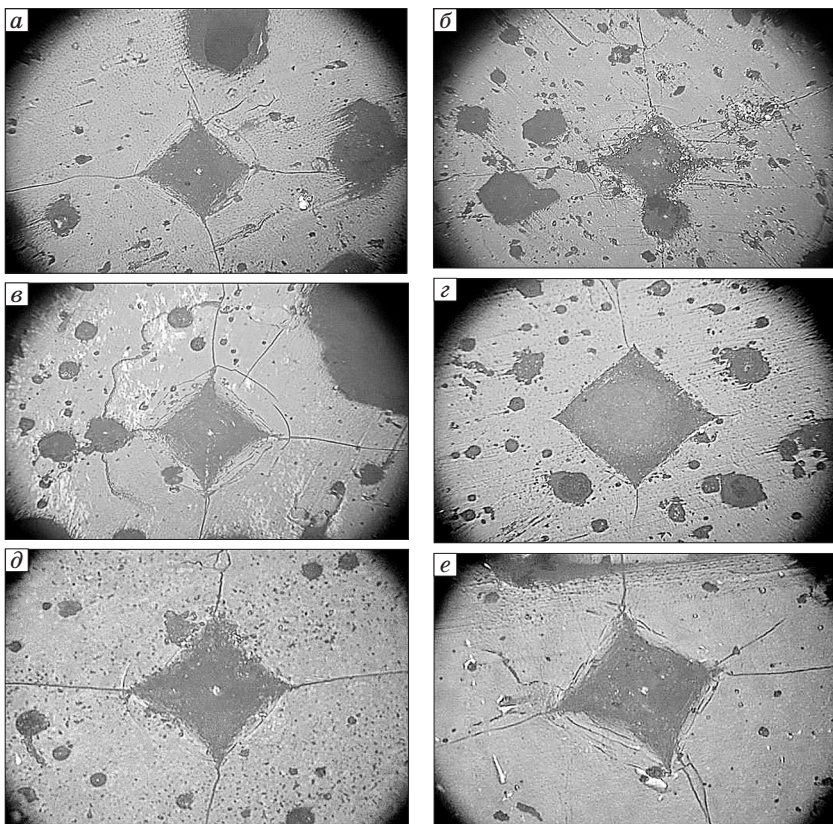


Рис. 1. Мікрофотографії відбитків піраміди Вікерса на дослідних зразках: а — ЦФ-1; б — ЦФ-2; в — ЦФ-4; г — БС-11; д — БС-11 + ZrO_2 , е — ЦФ-1 + ZrO_2

Підвищення тріщиностійкості та наближення даного показника до K_{1C} кістки було реалізовано за керамічною технологією шляхом введення до складу дослідних склокерамічних матеріалів БС-11 та ЦФ-1 діоксиду цирконію, стабілізованого ітрієм, у кількості від 5 мас. ч. Загальне підвищення міцносних показників при введенні ZrO_2 до складу дослідних матеріалів пояснюється тим, що, у разі виникнення в каркасі тріщини, стабілізовані ітрієм тетрагональні частки ZrO_2 перетворюються на моноклінні, що призводить до збільшення їх об'єму (табл. 2). Завдяки подібному фазовому перетворенню в склокераміці виникає напруга стиснення, яка призводить до припинення прогресування тріщини. Цей процес визначають як трансформаційне посилення, або «ефект подушки безпеки», діоксиду цирконію [15].

Мікротвердість дослідних зміцнених склокристалічних матеріалів є наближеною до даного показника для високоміцних зносостійких ситалів [2], що дозволяє використовувати дослідні біоситали в умовах значних навантажень та абразивного зношування. Найвищим показником мікротвердості та мікроміцності серед дослідних зміцнених матеріалів характеризується склокерамічний матеріал ЦФ-1, зміцнений діоксином цирконію. Забезпечення показнику мікроміцності для даного матеріалу, яка є наближеною до мікроміцності зміцнених стекол, дозволяє одержати міцний кальційфосфатний шар на контакті матеріалу з кісткою в умовах *in vivo*. Підвищення твердості за Вікерсом за рахунок зміцнення для склокристалічного матеріалу БС-11 + ZrO_2 забезпечує наближення даного показника до HV натуральної кістки і створює сприятливі умови для зрощування біоситалу з кісткою в умовах змінних навантажень.

Висновки

Встановлено, що забезпечення механічних властивостей склокристалічних цинквміщуючих кальційсилікофосфатних матеріалів, наближених до натуральної кістки, поряд із забезпеченням поруватої структури та тонкодисперсної об'ємної кристалізації фосфатів кальцію розміром до 3 мкм є важливою умовою при одержанні кісткових ендопротезів для щелепно-лицьової хірургії. Підвищення твердості за Вікерсом від 4800 до 6200 МПа, мікротвердості від 6290 до 7820 МПа та тріщиностійкості від 2,22 до 2,78 МПа·м^{1/2} та міцності на стиснення від 120 до 160 МПа для дослідних матеріалів реалізовано

за рахунок їх армування частками діоксиду цирконію, стабілізованого ітрієм.

Бібліографічний список

1. *Саркісов П. Д.* Склокристалічні матеріали в структурі сучасного матеріалознавства / Саркісов П. Д., Михайленко Н. Ю., Орлова Л. А. // Скло і кераміка. — 2003. — № 3. — С. 8—13.

2. *Саркісов П. Д.* Направленная кристаллизация стекла — основа получения многофункциональных стеклокристаллических материалов. — М. : РХТУ им. Д. И. Менделеева, 1997. — 218 с.

3. *Hench L. L.* Biomaterials: A Forecast for the Future / Hench L. L. // Biomaterials. — 1998. — Vol. 19. — P. 1419—1423.

4. *Шпак А. П.* Апатиты / Шпак А. П., Карбовский В. Л., Трачевский В. В. — К. : Академперіодика, 2002. — 414 с.

5. *Дорожкин С. В.* Биокерамика на основе ортофосфатов кальция / Дорожкин С. В. // Стекло и керамика. — 2007. — № 12. — С. 26—31.

6. *Путляев В. Н.* Современные керамические материалы / Путляев В. Н. // Соросовский образовательный журн. — 2004. — Т. 8, № 1. — С. 44—50.

7. *Арипова М. Х.* Биосовместимая стеклокерамика / М. Х. Арипова, З. А. Бабаханова // Стекло и керамика. — 1998. — № 10. — С. 28—29.

8. *Павлушкин Н. М.* Основы технологии ситаллов / Павлушкин Н. М. — М. : Стройиздат, 1983. — 431 с.

9. *Лашнева В. В.* Биокерамика на основе диоксида циркония / Лашнева В. В., Шевченко А. В., Дудник Е. В. // Стекло и керамика. — 2009. — № 4. — С. 25—28.

10. Трещиностойкость технических стекол и ситаллов / [Райхель А. М., Непомнящий О. А., Ивченко Л. Г., Трушина Н. Л.] // Стекло и керамика. — 1991. — № 10. — С. 18—19.

11. *Бутаев А. М.* Прочность стекла. Ионнообменное упрочнение / А. М. Бутаев. — Махачкала, 1997. — 226 с.

12. *Бокин П. Я.* Механические свойства силикатных стекол / Бокин П. Я. — Л. : Наука, 1970. — С. 63—65.

13. *Canter C. B.* Ceramic materials / C. Barry Canter, M. Grant Norton Springer // Science and engineering. — 2007. — P. 635—651.

14. *Павлушкин Н. М.* Практикум по технологии стекла и ситаллов : учеб. пособие / Павлушкин Н. М., Сентюрин Г. Г., Ходаковская Р. Я. — М. : Стройиздат, 1970. — 509 с.

15. *Зырянов В. В.* Оксид циркония / В. В. Зырянов, В. Г. Костровский // Неорганические материалы. — 2008. — № 12. — С. 1467—1470.

Рецензент к. т. н. Мішньова Ю. Є.