

ПЕРКОЛЯЦІЙНА КЕРАМІКА З ГІДРОКСИЛАПАТИТУ ДЛЯ БІОТЕХНОЛОГІЙ, ОРТОПЕДІЇ ТА ЕКОЛОГІЇ

На основі експериментальних досліджень представлено технологію виготовлення шляхом формування кластерів механічними технологіями та використання біосумісної перколяційної кераміки з гідроксилапатиту $[Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2]$ для біотехнологій, ортопедії та екології, проведено математичне моделювання та побудовано математичну модель для визначення технологічних параметрів виготовлення необхідних характеристик міцності та пористості, отримано аналітичні залежності властивостей перколяційної кераміки від технологічних параметрів $\sigma_{руїн}$, t , $\sigma_{прес}$.

Постановка проблеми і аналіз останніх дослідження

Подальший розвиток ортопедії, стоматології, щелепно-лицьової хірургії, мікробіології, розробка сучасних технологій очистки питної води тощо ставлять перед матеріалознавством завдання розробки наукових основ конструювання, розрахунку та технологій виготовлення багатocільових біосумісних пористих керамік з наперед заданими властивостями. Найбільш перспективними серед них є біологічно активні матеріали, які поступово розчиняються у фізіологічному середовищі організму, приймають участь у його обмінних процесах та сприяють утворенню нової кісткової тканини, наприклад синтетичний гідроксилапатит (СГАп) [1–6]. Гідроксилапатит $(Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2)$, що використовується в даних імплантатах, для них є ідеальним матеріалом, що і підтверджує актуальність наших досліджень.

Мета роботи:

– провести математичне моделювання та побудувати математичну модель, що дозволить визначати технологічні параметри виготовлення

перколяційної кераміки з гідроксилапатиту необхідних характеристик міцності та пористості;

- розробити методологію і провести комплексне дослідження механічних властивостей мікрозразків перколяційної кераміки;
- провести експериментальні дослідження процесу пресування порошку гідроксилапатиту та встановити параметри, що дозволять задавати необхідну пористість кераміки;
- провести фрактографічні дослідження мікроструктури поверхні і сколу перкераміки в широкому діапазоні режимів її виготовлення та вибрати оптимальну технологію виготовлення по параметру пористості;
- запропонувати технологію виготовлення перколяційної кераміки з гідроксилапатиту з оптимальними властивостями.

Технології і методики досліджень

Технологія виготовлення зразків: серед широкого спектру можливих технологій виготовлення перкераміки перевага надана наступним:

- розрахунок залишкового об'єму пор з політропи пресування ;
- уведення компоненти, що формує кластери й згодом видаляється термообробкою;
- формування кластерів механічними технологіями.

Перші дві технології виявилися більш доступними для індустріальної технології створення необхідної структури кераміки з каналами.

Зразки виготовляли у вигляді таблеток діаметром 5 мм і висотою від 0,7 мм.

Для пресування зразків використовували схему (рис.1).

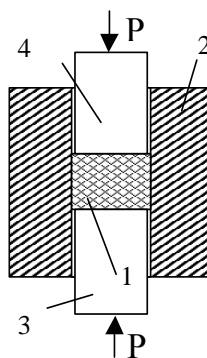


Рис.1. Схема пресування зразків перколяційної кераміки

1 – вихідна фракція (гідроксилапатит), 2 – матриця, 3, 4 – пуансони

В умовах експерименту значення тиску пресування задавали дискретно із масиву $\sigma_{прес} \in (15, 25, 50, 100, 200, 400)$ МПа.

Після завершення пресування пуансон разом зі зразком-таблеткою випресовували на цьому ж пресі. Партію зразків після контролю розмірів і ваги завантажували в піч та спікали.

Для виготовлення матриці та пуансонів використовували титановий сплав ВТ 10, що дозволило прикладати значні зусилля при пресуванні й уникати деформування матеріалу матриці й пуансонів.

Політропа деформування нанопорошку СГАп в замкненому об'ємі. Для вивчення впливу тиску пресування на пористість зразків проведено експериментальне дослідження залежності зміни об'єму вихідної фракції від тиску пресування. За експериментальними даними побудована залежність зміни об'єму вихідної фракції від тиску пресування (рис.2).

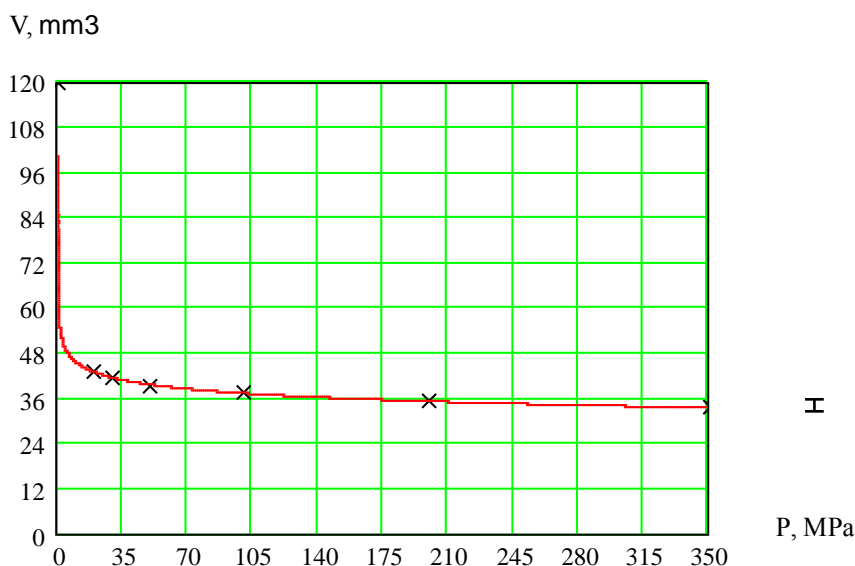


Рис.2. Залежність зміни об'єму вихідної фракції від тиску пресування

Дана залежність добре описується політропою виду:

$$P \cdot V^a = b \quad (1)$$

де a, b – константи.

Коефіцієнти a і b визначали при апроксимації методом найменших квадратів експериментальних даних:

$$P \cdot V^{11,622} = 1,84 \cdot 10^{20}, r_{1/1} = 0,9999 \quad (2)$$

де $r_{1/1}$ – коефіцієнт кореляції. Аналіз (2) показує, що для зусиль пресування $\sigma_{прес} \in [30 \dots 50] \text{ МПа}, \theta \in [40 \dots 9] \%$.

Математична модель впливу технологічних параметрів на властивості перколяційної кераміки. Для виготовлення перколяційної кераміки зі стійкими значеннями заданих характеристик необхідно

отримати аналітичні залежності параметрів перкераміки від технологічних параметрів.

Нехай в загальному вигляді об'єкт дослідження описується функцією:

$$\varphi(q_1; q_2; \dots; q_n; t)$$

де $q_1 \dots q_n$ – керуючі параметри, t – час.

У нашому випадку в якості порівняльної функції прийнято напруги руйнування при стискуванні зразків і експериментально встановлено, що

$$\sigma_{руйн_} = \varphi(\sigma_{прес}; t^0; \tau_c; W) \quad (3)$$

де $\sigma_{прес}; t^0; \tau_c; W$ – технологічні (керуючі) параметри, $\sigma_{прес}$ – тиск пресування, t^0 – температура спікання, τ_c – час спікання, W – початкова вологість нанопорошку СГАп.

При експериментальному дослідженні (3) кожен із керуючих параметрів варіювався в широкому діапазоні з дискретними значеннями:

$$\sigma_{прес} \in [25; 50; 100; 200; 350; 500; 600] \text{ МПа}$$

$$t^0 \in [400; 600; 800; 1000; 1200] \text{ } ^\circ\text{C}$$

$$\tau_c \in [1; 2; 3; 4] \text{ год}$$

$$W \in [8; 12; 16; 20] \%$$

В даних експериментах необхідно було реалізувати план $N = 7 \cdot 5 \cdot 4 \cdot 4 = 560$ комбінацій керуючих параметрів. При $n_0 = 5$ випробовувань в кожній експериментальній точці загалом необхідно було виготовити і випробувати $M_\Sigma = N \cdot n_0 = 3300$ зразків.

Зразки пресувались і спікались згідно методик, описаних в п. 1.

Попередні експерименти з впливом вологості W нанопорошку СГАп і часом спікання τ_c при фіксованих значеннях $\sigma_{прес}$ і t^0 , що відповідали серединам своїх інтервалів 350 МПа і 800° С показали, що вплив W на значення $\sigma_{руйн_}$ на рівні статистичної похибки (4 ... 6 %). Це дозволило в три рази скоротити необхідну кількість експериментальних досліджень і більше уваги приділити вивченню впливу технологічних параметрів $\sigma_{прес}; t^0; \tau_c$. На рис.4 наведені результати експериментального дослідження $\sigma_{руйн_} = f(\sigma_{прес}; t^0)$.

На основі експериментальних випробувань 990 зразків (не менше 10 на одну експериментальну точку) і апроксимації експериментальних даних отримано:

$$\sigma_{руйн_} = (0,0002 \cdot t + 0,245) \sigma_{прес}, r_{1/1} = 0,91 \quad (4)$$

Методика випробувань на міцність при стискуванні. На рис.3 наведено схему випробувань на міцність при стиску зразків перкераміки,

виготовлених при пресуванні вихідної фракції гідроксил апатиту, а на рис.4 – результати експериментальних досліджень напруг руйнування при стиску від технологічних параметрів.

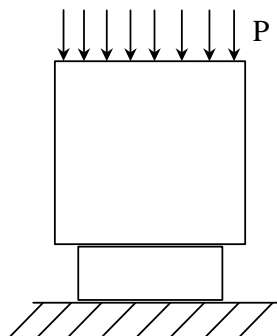


Рис.3.Схема випробувань на стиск зразків кераміки з каналами

Результати досліджень

Дослідження на міцність при стискуванні. В результаті експериментів з дослідження міцності зразків СГАп-перкераміки на стиск були отримані результати, представлені на рис. 4.

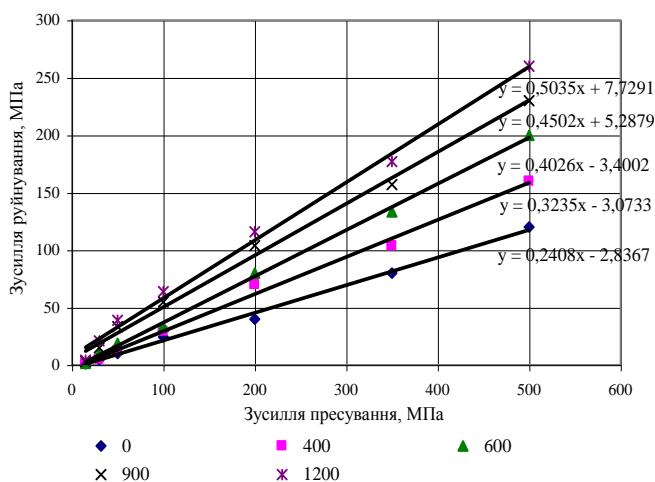


Рис.4. Залежність зусилля руйнування від зусилля пресування при різних температурах спікання

Залежність (4) дозволяє разом з політропою пресування, при заданих температурі спікання t і тиску пресування $\sigma_{\text{прес}}$, одержати кераміку необхідної міцності та заданої пористості. Запишемо систему рівнянь:

$$\begin{cases} \sigma_{прес} V_{\Sigma}^m = c \\ \sigma_{руйн_} = (0,0002t + 0,245)\sigma_{прес} \\ V_{\Sigma} = V_0 + V_{пор} \\ V_{пор} = \theta V_{\Sigma} \end{cases} \quad (5)$$

де V_0 – компактний об’єм нанопорошку, $V_{пор}$ – об’єм пор,

з (5) легко отримати функціональну залежність між пористістю θ та напругами руйнування при стискуванні $\sigma_{руйн_}$:

$$\sigma_{руйн_} = (0,0002t^0 + 0,245) \cdot c \left(\frac{1-\theta}{V_0} \right)^m \quad (6)$$

Проведені експериментальні дослідження та математичне моделювання дозволили оптимізувати технологічні режими пресування на спікання кераміки в межах $\sigma_{прес} \cong 500$ МПа, $t_{спик}^0 \cong 900...1200$ °С, що повністю забезпечило умови міцності та пористості кераміки медичного та мікробіологічного застосування.

Вплив часу спікання на властивості кераміки. Для визначення залежності впливу тривалості спікання на $\sigma_{руйн_}$ пористої перкераміки проведено серію експериментів, у яких досліджувався вплив тривалості спікання на механічні властивості кераміки. Час спікання варіював на рівні 1, 2, і 3 години.

Було виготовлено 36 партій по 10 зразків при зусиллях пресування 15, 30, 50, 100, 200, 350 МПа. 180 зразків спікали при температурі 400 °С, ще 180 – при 600 °С. Дані зразки спікали протягом 1, 2 і 3 годин.

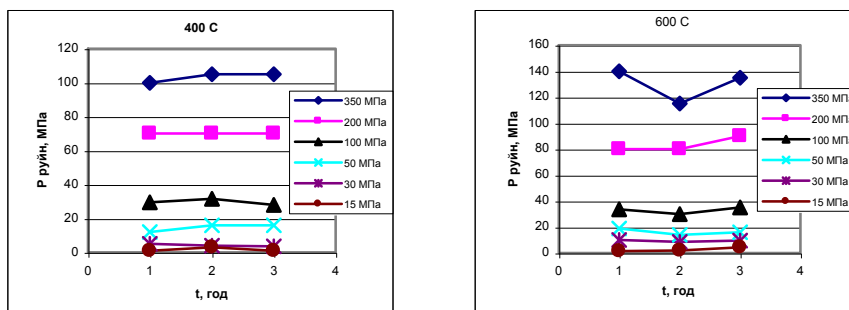


Рис.5. Дослідження впливу часу спікання зразків на міцність при температурі спікання $t=400$ С та при $t=600$ С

На рис 5 показано залежність $\sigma_{руйн_}$ при стиску від тривалості спікання. Кожна точка на графіку відповідає усередненому значенню випробувань 5...10 зразків. Як видно з рис.5, тривалість спікання мало

впливає на зміну механічних властивостей, що дозволило нам обмежитися часом спікання $t = 1$ год.

Випробовування зразків зі СГАп-перкераміки на розтяг. Більшість керамік – крихкі матеріали, тобто руйнуються без помітних пластичних деформацій, практично в пружній області. При цьому в більшості випадків напруги руйнування при розтягу σ_{B+} значно менші напруг руйнування при стиску σ_{B-} :

$$\sigma_{B+} \ll \sigma_{B-}$$

Крім цього, експериментальні дослідження σ_{B+} на невеликих зразках дозволяють отримати багату інформацією про формування сил взаємодії між наночастинками СГАп при пресуванні та спіканні зразків.

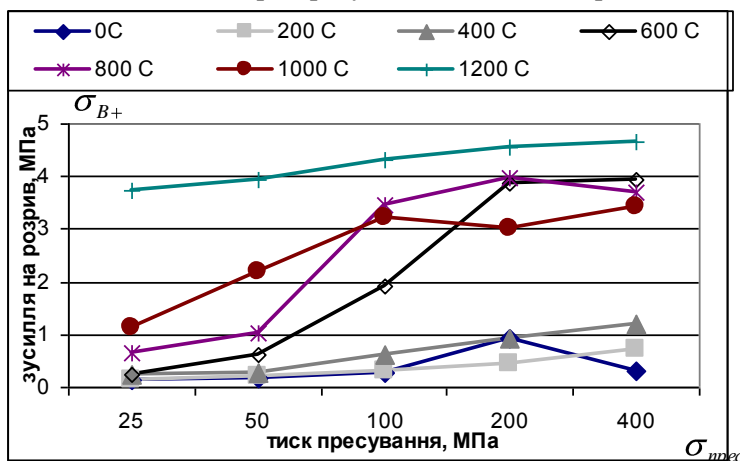


Рис.6. Залежності напруг на розтяг σ_{B+} мікразразків від тиску пресування $\sigma_{прес}$

Результати експериментальних досліджень σ_{B+} , виконаних для коротких ($h=1,7$ мм) циліндричних зразків ($D=5$ мм) показані на рис.6. Можна говорити, що $\sigma_{B+} \in [1...4,5]$ МПа, що є у 30...50 разів менше, ніж σ_{B-} (рис.4), тобто і для СГАп-перкераміки, як крихкого матеріалу, $\sigma_{B+} \ll \sigma_{B-}$. При цьому на рис.6 можна чітко виділити три групи залежностей $\sigma_{B+}(\sigma_{прес})$:

I – $t_{спік}^0 = 0...400^0 C$ – $\sigma_{прес}$ мало впливає на σ_{B+} ;

II – $t_{спік}^0 = 600...1000^0 C$ – $\sigma_{B+} \approx \frac{\sigma_{прес}}{100}$;

III – $t_{cник}^0 > 1000^0 C$ – $\sigma_{прес}$ мало впливає на σ_{B+} .

Ці результати також вказують на те, що діапазон оптимальних температур спікання СГАп-перкераміки знаходиться в межах 600 ... 1000 C. З іншого боку, дані рис.6 не дозволяють отримати гарні кореляційні залежності $\sigma_{B+} = f(\sigma_{прес}; t_{cник}^0)$.

Фрактографічні дослідження пористості СГАп-перкераміки. Для контролю структури і розмірів пористості та мікрохімічного складу СГАп-перкераміки, що виготовляли за технологією, необхідно було провести фрактографічні та електронно-зондові рентгенівські дослідження. Дані дослідження проводили в лабораторіях наших партнерів за грантом ЄС № strp 504937-1 PERCERAMICS – університетах Тель-Авіва (Ізраїль) та Латвії, а також Інституту мікробіології та біотехнологій (Латвія) і Сумського державного університету.

На фрактограмах поверхні та свіжого сколу (рис.7) для зразків СГАп-перкераміки, виготовленої з нанопорошку при різних технологічних режимах, досліджували розміри і структуру пор.

Дослідження проводили за двома методиками:

– безпосередніми замірами пор на екрані скануючого електронного мікроскопу;

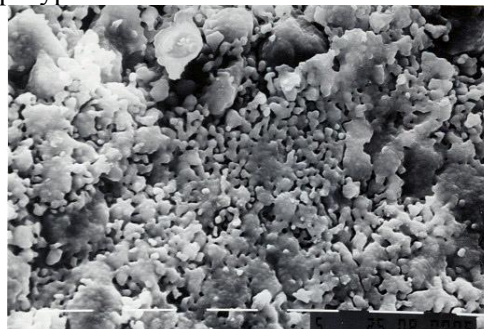
– в автоматизованому РЕМ-аналізі фрактограмми на комп'ютері.

Розмір досягнутих пор кераміки з каналами перебуває в межах 1...10 μm . Необхідно одержати кераміку з розмірами пор як 1...10 μm , так і 20...100 μm . Для збільшення пористості кераміки як складові, до складу вихідної фракції вводили різні компоненти, які після спікання виводяться з кераміки під впливом високих температур.



29A-100-800 (surface)

Поверхня зразка після пресування
при $\sigma_{прес} = 100 MPa, t_{cник}^0 = 800^0 C$
x3000



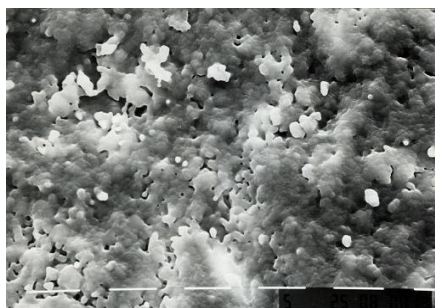
29A-100-1200 (surface)

Поверхня зразка після пресування
при $\sigma_{прес} = 100 MPa, t_{cник}^0 = 1200^0 C$
x3000



29A-200-800 (surface)

Поверхня зразка після пресування
при $\sigma_{прес} = 200 \text{ МПа}, t_{сник}^0 = 800^{\circ} \text{C}$
x3000



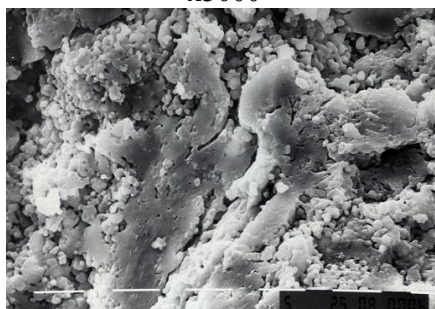
29A-200-1200 (surface)

Поверхня зразка після пресування
при $\sigma_{прес} = 200 \text{ МПа}, t_{сник}^0 = 1200^{\circ} \text{C}$
x3000



29A-100-800 (chip)

Скол зразка після пресування
при $\sigma_{прес} = 100 \text{ МПа}, t_{сник}^0 = 800^{\circ} \text{C}$
x3000



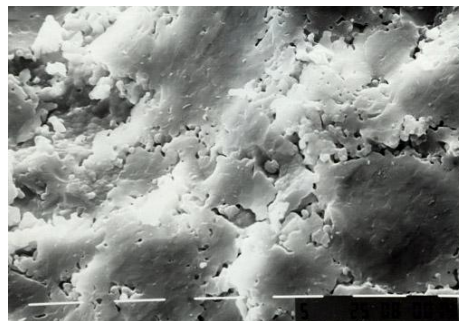
29A-100-1200 (chip)

Скол зразка після пресування
при $\sigma_{прес} = 100 \text{ МПа}, t_{сник}^0 = 1200^{\circ} \text{C}$
x3000



29A-200-800 (chip)

Скол зразка після пресування при
 $\sigma_{прес} = 200 \text{ МПа}, t_{сник}^0 = 800^{\circ} \text{C}$
x3000



29A-200-1200 (chip)

Скол зразка після пресування при
 $\sigma_{прес} = 200 \text{ МПа}, t_{сник}^0 = 1200^{\circ} \text{C}$
x3000

Рис.7. Результати фактографічних досліджень ГАП-перкераміки, x3000

Експеримент підтвердив дані теорії перколяції про можливість просочування рідини через мережу каналів при ймовірності існування з'єднуючого кластера з порожнеч $P = 100\%$ при даній пористості зразків.

Після оптимізації властивостей отриманої перкераміки за допомогою експериментів і математичної моделі було встановлено, що технологічні режими $\sigma_{\text{прес}} = 500$ МПа й температура спікання $t 900 \dots 1200^{\circ}$ забезпечують необхідну міцність і пористість.

Конструювання і виготовлення експериментальних установок і оснастки для виготовлення і випробовування зразків із СГАп-перкераміки. Для проведення комплексу досліджень щодо оптимізації технології виготовлення та дослідження механічних характеристик (границі міцності на стиск, розтяг, зріз, згин, кручення, характеристик тріщиностійкості), максимально можливих точних вимірів впливу технологічних параметрів (тиску пресування, температури спікання), деформативних характеристик нанопорошку СГАп – для прогнозування характеристик пористості перкераміки, а також проведення комплексу досліджень стійкості перкераміки в агресивному середовищі, включаючи гідростатичне і гідродинамічне навантаження із заданими рівняннями прискорень – необхідно було сконструювати, розрахувати, виготовити та налагодити ряд оригінальних пристроїв та установок. Серед них:

- одномісна матриця для пресування зразків СГАп;
- гамма захватів для кріплення мікроразривів СГАп;
- мікропрес для пресування зразків з точністю виміру зусилля пресувань $\pm 0,1$ Н ;
- універсальна мікророзривна машина УММ-10 з діапазоном зусиль руйнування 0 ... 10 Н, точністю реєстрації зусилля $\approx 10^{-4}$ Н , діапазоном швидкостей навантаження $10^{-2} \dots 10^4$ Н / год .

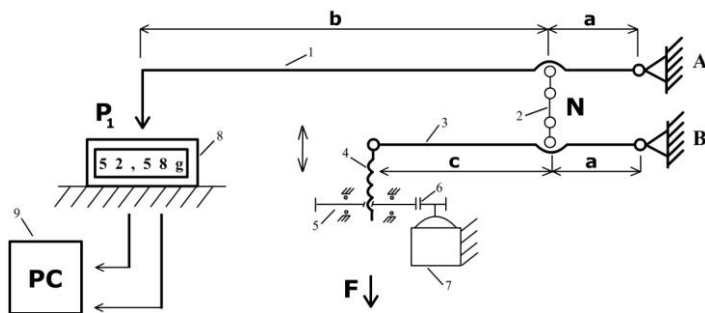


Рис.8. Кінематична схема УММ-10

1,3 – важелі; 2 – зразок у захватах; 4 – гвинт; 5,6 – зубчата пара;
7 – двигун СД-54; 8 – силовимірювач Axis AD-1000; 9 – комп'ютер

Для проведення комплексу випробувань характеристик міцності мікроразривів СГАп-перкераміки на розтяг, стиск, кручення, зріз, згин, а також статичну тріщиностійкість з особливо високою точністю

вимірювання зусилля руйнування, нами сконструйована та виготовлена універсальна мікророзривна машина УММ-10, кінематична схема якої показана на рис.8. На рис.9 і 10 показані захвати для випробовувань мікророзривів на зріз та розтяг.



Рис.9. Схема кріплення зразків до захватів при випробовуванні на зріз
а) до випробування; б) після випробування



Рис.10. Схема кріплення зразків до захватів при випробовуванні на розтяг
а) до випробування; б) після випробування

Висновки

1. У результаті математичного моделювання та експериментальних досліджень запропоновано залежність $\sigma_{\text{стиск}} = (0,0002 \cdot t + 0,245) \cdot \sigma_{\text{прес}}$ з коефіцієнтом кореляції не менше 0,91, що дозволяє для заданих характеристик міцності визначити технологічні параметри виготовлення кераміки.

2. Експериментально отримано, що в ГАП-кераміці напруги на розтяг значно менші (приблизно в 30...50 разів), ніж напруги на стиск $\sigma_{B+} \ll \sigma_{B-}$

3. Встановлено, що час спікання кераміки суттєво впливає на механічні властивості тільки в діапазоні 0...1 години. Подальше збільшення часу спікання впливає лише на структуру пористості і практично не впливає на механічні властивості;

4. Вперше розроблено методологію і проведено комплексне дослідження механічних властивостей мікророзривів перкераміки на стиск, кручення, розтяг, згин, зріз, циклічний згин, тріщиностійкість, тривалу міцність.

5. Проведені фрактографічні дослідження мікроструктури поверхні і сколу перкераміки в широкому діапазоні режимів її виготовлення ($\sigma_{\text{прес}} = 200, 400, 600$ Мпа, $T = 800, 1000, 1200$ С), що дозволило вибрати оптимальну технологію параметру пористості.

Перспективи подальших досліджень слід зосередити в напрямку подальшого вивчення та аналізу властивостей перколяційно-фрактальної кераміки, виготовленої з гідроксиапатиту. Широкий спектр застосування такої біосумісної кераміки дозволить в перспективі створити сучасні фільтри для надтонкої очистки питної води від важких металів, а також плівок для біотехнологій та виготовлення новітніх імплантів для ортопедії та стоматології.

Література

1. *Т. Каназава*. Неорганические фосфатные материалы. Пер. с англ. – Киев: Наукова думка, 1998. – С.208–240.
2. *Лонгинова Н.М., Козырев Н.А., Липочкин С.В.* Физико-химические свойства гидроксиапатита, полученного методом осаждения // *Стекло и керамика*. – 2000.– № 5.– С. 24–25.
3. *Комлев В.С., Баринов С.М., Орловский В.П., Курдюмов С.Г.* Пористые керамические гранулы из гидроксиапатита // *Огнеупоры и техническая керамика*. – 2001.– № 5. – С.18–20.
4. *Грабар І.Г.* Самоподібність в закономірностях жорсткості та пружності фрактальних та фрактально-перколяційних систем. // *Вісник ЖІТІ*. – 1996.–№ 3, – С.38–44.
5. *Ivan Grabar, Yuri Kubrak, Olga Grabar*, Control of percolation–fractal structure and modelling of properties of biocompatible ceramics. // *The materials of 18th international Scientific Conference*. – Mittweida, Germany. – 9–11 of November. – 2006. – P.45–48.
6. *Грабар І.Г., Грабар О.І., Гутніченко О.А., Кубрак Ю.О.* Перколяційно-фрактальні матеріали: властивості, технології, застосування. – Житомир: ЖДТУ. – 2007. – 354 с.