

О.І. Грабар, к.т.н.
Ю.О. Кубрак, к.т.н.

Житомирський державний технологічний університет

МІКРОХІМІЧНИЙ АНАЛІЗ БІОСУМІСНОЇ ПЕРКОЛЯЦІЙНОЇ КЕРАМІКИ З ГІДРОКСИЛАПАТИТУ

В статті наведено результати дослідження мікрохімічного аналізу гідроксилапатитової перколяційної кераміки.

Вступ. Цивілізація переживає бум в сфері застосування імплантів як природного, так і штучного походження. При цьому, все більше уваги приділяється створенню нових матеріалів багатоцільового призначення. Розробка і створення перколяційної кераміки з хімічною та структурною будовою, максимально наближеною до відповідного біологічного матеріалу є дуже перспективним напрямком сучасної імплантології. Дана робота присвячена дослідженню мікрохімічного аналізу перколяційної кераміки з гідроксилапатиту.

Вихідним матеріалом для виготовлення перколяційної кераміки був гідроксилапатит $[Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2]$, що виготовлявся за декількома технологіями Центром ортопедії і медичного матеріалознавства ТНЦ СО РАМН (м. Томськ, РФ) і постачався в Лабораторію нових технологій ЖДТУ у вигляді гранульованих мікрочастинок з діапазоном розмірів від 28 до 10000 нм [1].

Аналіз публікацій і постановка завдання досліджень. При технологічних операціях пресування і спікання кераміки [2], частинки вихідного агломерату можуть мати різний ступінь зв'язків із сусідніми частинками, що має суттєвий вплив на подальші властивості композита, що формується. Відомо [2, 3], що стабільний гранульований склад вихідного порошкового матеріалу дозволяє з більшою точністю прогнозувати властивості майбутньої кераміки. Подальше пресування та спікання дозволяє отримати кераміки із заздалегідь визначеними характеристиками міцності.

Сучасний стан розвитку дискретних методів, разом із зростаючими можливостями комп'ютерного моделювання, дозволяють створювати ефективну методологію розрахунків комплексу властивостей композита, що отримала вдалу назву – “комп'ютерний дизайн матеріалу” [2].

Подальший розвиток комп'ютерного дизайну матеріалу дозволить значно розширити можливості інтелектуального матеріалознавства, основним завданням якого є забезпечення отримання матеріалів із заздалегідь заданими властивостями. Для цього велика увага приділяється реалізації методів діагностики і управління параметрами структури на різних рівнях її самоорганізації:

- мікрорівень (атомний), де контролюється хімічна чистота компонентів;
- макрорівень (кераміка в цілому) – усереднені макрохарактеристики;
- мезорівень (рівень агломерата, окремої мікрочастинки, що є проміжним між мікро- і макрорівнем і особливо легко виділяється саме в порошкових матеріалах) [2].

Важливою особливістю в розробці наукових основ технології отримання гідроксилапатитової кераміки є розробка методів мікро-мезо-макромеханіки гранульованих середовищ [2–9].

В роботі [10] запропонована нова теорія деформування гранульованого середовища за межами пружності, що враховує як пружні, так і пластичні деформації, що суттєво спрощує розв'язок пружно-пластичних задач і дозволяє дослідити кінетику процесу від пружного стану до стану граничної рівноваги.

Характерною особливістю створення багатофункціональної перколяційної кераміки з гідроксилапатиту є необхідність, згідно з технічним завданням, створити двокомпонентний матеріал типу “матриця – система пор із заданими характеристиками”.

Пористі структури характеризуються рядом параметрів, сукупність яких дає повну уяву про властивості пористого матеріалу [11]:

- пористість та її розподіл по об'єму;
- вид пористості (відкрита, закрита, напіввідкрита чи тупікова);
- просвіт, форма та звивистість пор;
- розподіл пор за розмірами;
- стан поверхні пор;
- проникність та розподіл проникності по площі фільтрації;
- в'язкий та інерційний коефіцієнти;
- фізико-механічні властивості;
- умови формування (статичне і динамічне пресування, гідродинамічне, мундштучне) та спікання.

Мікрохімічний аналіз. В процесі спікання зразків гідроксилапатиту була помічена зміна в них кольору. Колір зразків змінювався з білого на світло-зелений або голубий. Було поставлено завдання

визначити причини зміни кольору перколяційної кераміки в процесі спікання, та визначити вплив зміни кольору на використання перколяційної кераміки в біоімплантах.

За даними досліджень наших зразків в лабораторії Тель-Авівського університету (проф. Гіл Розенман), за допомогою XPS аналізу в зразках (29A–200–1000) було виявлено вміст магнію (Mg) (табл. 1) – 1,28 %.

Таблиця 1

Елемент	C	O	Ca	P	Mg	Ca:P	Хімічна формула
Вміст, %	19,65	51,75	16,89	10,44	1,28	1,62	$\text{Ca}_{9,7}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_{2,8}$

За допомогою скануючого електронного мікроскопа був проведений хімічний аналіз на вміст домішок в зразках гідроксиапатиту проб 24A, 29A, 31SM. Задля досягнення поставленої мети було використано електронно-зондовий рентгенівський мікроаналіз. Джерелом збудження при даному аналізі є електронний зонд. Виміри проводились за допомогою енергодисперсійного спектрометра з параметрами сканування: збільшення – 500; напруга – 20 кВ; струм зонда – $2 \cdot 10^{-9}$ А; поріг виявлення – 0,05 %; діапазон реєстрацій – від Na і вище; експозиція накопичення спектра – 1000 с; роздільна здатність – 200 еВ; локальність аналізу – 1 мкм.

Перед скануванням на зразки було напилено тонкий шар срібла (майже 10 нм) для забезпечення стікання заряду.

На рисунку 1–3 наведено приклади спектрограм зразків перколяційної кераміки.

18.11.2005

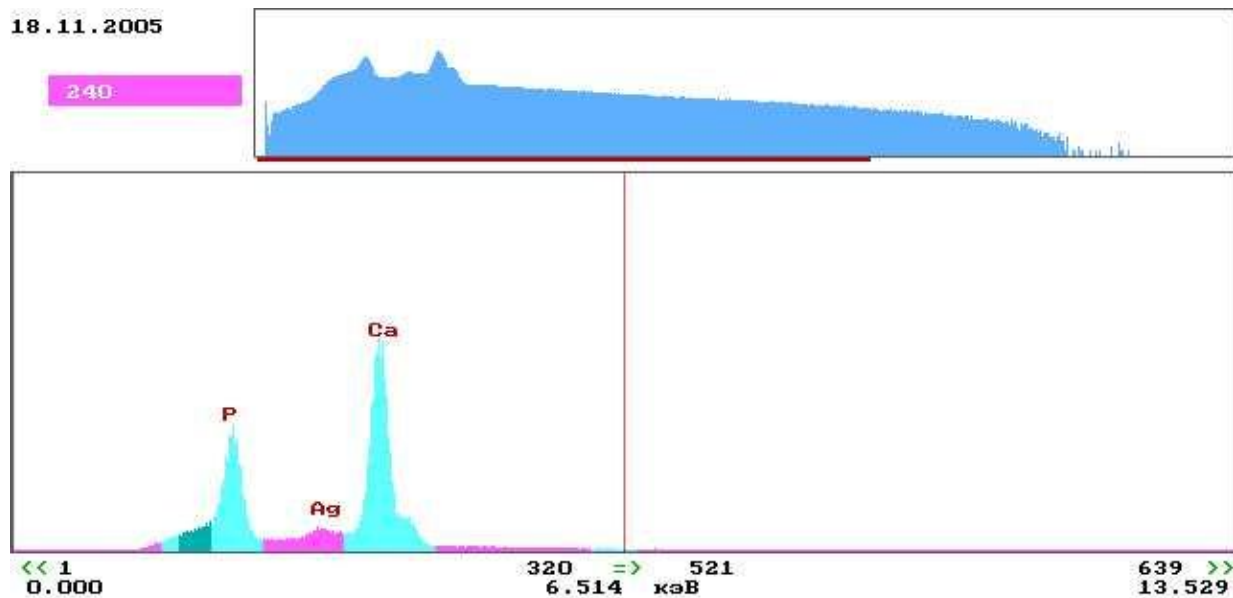


Рис. 1. Спектрограма зразка 24A–200–0

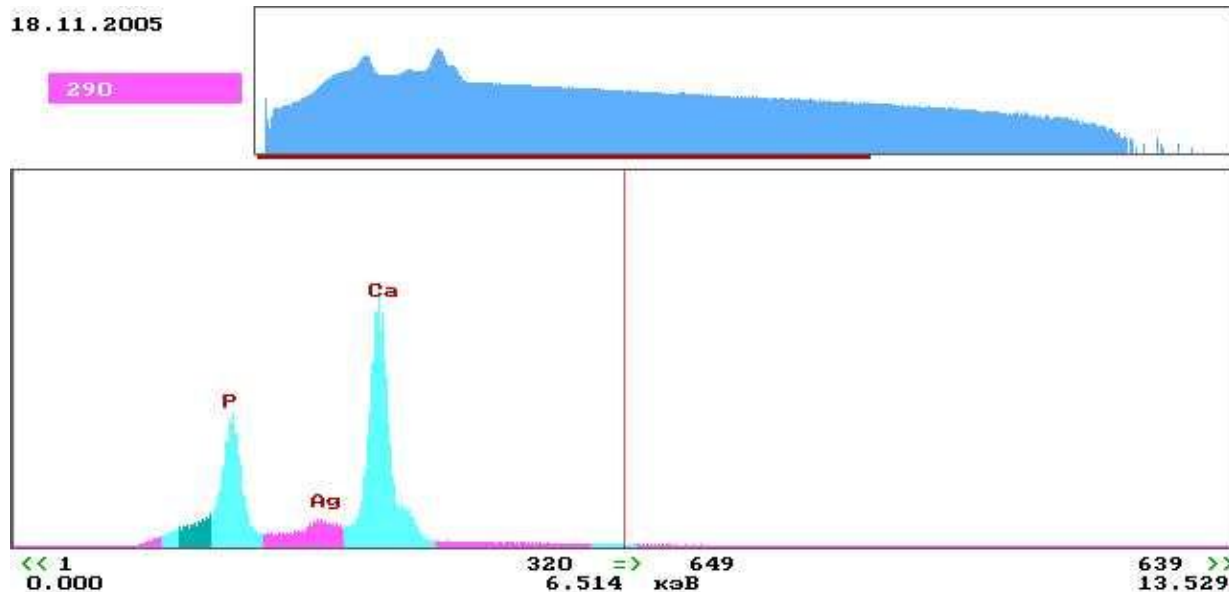


Рис. 2. Спектрограма зразка 29A-200-0

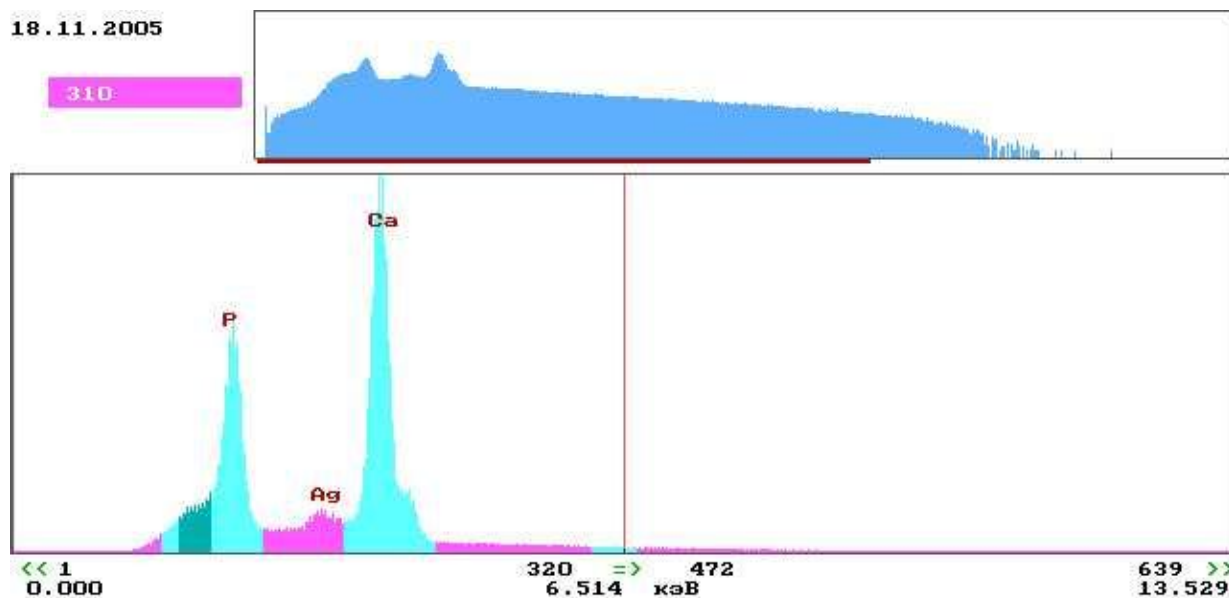


Рис. 3. Спектрограма зразка 31SM-200-0

Після обробки отриманих спектрограм було визначено кількісний вміст домішок в досліджуваних зразках (табл. 2). Магній (Mg) за даним методом визначений не був.

Таблиця 2

Зразок	Вміст сполук, %				
	P	Ca	Cr	Fe	Разом
29-200-0	28,870	71,130	0,000	0,000	100,000
24-200-0	31,040	68,960	0,000	0,000	100,000
31-200-0	32,663	67,337	0,000	0,000	100,000
29-200-1000	44,481	54,929	0,238	0,351	100,000
24-200-1000	31,984	68,016	0,000	0,000	100,000
31-200-1000	36,067	63,933	0,000	0,000	100,000
29-200-1200	33,191	66,727	0,068	0,013	100,000
24-200-1200	32,136	67,850	0,000	0,014	100,000

В першу чергу на це впливає низька (200 eV) роздільна здатність спектрометра. Оскільки елемент Магній (Mg) знаходиться на шкалі поряд з фосфором (P), то шлейф піка фосфору (рис. 1–3) може не дозволити виявити низьку концентрацію Mg. Але в зразках, що спікались при температурах 1000–1200 °С, було виявлено наявність елементів Хрому (Cr) та Заліза (Fe), що свідчить про можливість забруднення зразків перколяційної кераміки при спіканні. Оскільки нагрівальні спіралі багатьох печей містять дані елементи, то виникає необхідність екранування нагрівальних спіралей або спікання зразків у герметично закритих резервуарах.

Задля визначення вмісту магнію було використано більш чутливий метод аналізу з використанням кристал-дифракційного спектрографа. Для даного методу було на порядок збільшено струм зонда – до $20 \cdot 10^{-9}$ А. Інші параметри залишилися такі ж, як і при вимірах за допомогою енергодисперсійного спектрометра. За даним методом визначається вміст конкретної сполуки відносно інших. Таким чином, було досліджено окремо вміст елементів Mg, P та Ca. Після обробки даних було отримано співвідношення елементів Mg, порівняно з P та Ca. Результати наведені в таблиці 3.

Таблиця 3

Зразок	Вміст сполук, %			
	P	Ca	Mg	разом
29–200–0	40,760	59,184	0,056	100,000
29–1200–0	28,372	71,527	0,101	100,000

Наявність елементу Магнію (Mg) в зразках, як до спікання, так і після, може свідчити про можливість потрапляння до зразків його незначної кількості при синтезі перколяційної кераміки.

В організмі людини елемент Магній (Mg) в такій кількості присутній. Так, найбільше магнію знаходиться в кістках і м'язах: у кістках вміст фосфорнокислого магнію – 1,5 %, в емалі зубів – 0,75 % (у каріозних зубах – 0,83–1,88 %).

Для ще більш точного визначення кількості домішок було проведено атомно-абсорбційну спектрометрію на визначення найбільш “підозрілих” елементів.

Для проведення даних дослідів було підготовлено проби за наступним алгоритмом:

1. Зразки були розтерті в ступці до однорідного стану.
2. Зважено по 0,01 г зразків (29A–200–0 і 29A–200–1000).
3. Додано 0,5 мл концентрованої соляної кислоти.
4. Отриманий порошок повністю розчинився.
5. Було доведено об'єм проби до 10 мл.

Результати досліджень наведені в таблиці 4.

Таблиця 4

Код	29A–200–0		29A-200-1000	
	конц. мг/кг	%	конц. мг/кг	%
Cr	34,7	0,00347	50,6	0,00506
Cu	30,9	0,00309	12,8	0,00128
Fe	387,6	0,03876	316,1	0,03161
Mg	1,86	0,00019	1,84	0,00018
Mn	111,4	0,01114	124,3	0,01243
Ni	62,2	0,00622	62,1	0,00621

Висновок. Незначні зміни мікрохімічного складу зразків перколяційної кераміки з гідроксилпатиту до- та після спікання свідчать про наявність мікродомішок таких елементів, як Mg, Cr, Fe, Mn, Ni, Cu у вихідному матеріалі.

ЛІТЕРАТУРА:

1. *Грабар І.Г.* Моделювання властивостей і технології виготовлення перколяційно-фрактальної кераміки з гідроксилапатиту / *І.Г. Грабар, Ю.О. Кубрак, О.І. Грабар* // Процеси механічної обробки в машинобудуванні. – Вип. 2. – Житомир: ЖДТУ, 2005. – С. 11–18.
2. *Семенова Т.В.* Мезомеханический анализ гранулированных материалов при контактном нагружении (обзор) / *Т.В. Семенова, С.В. Шилько, В.А. Ковтун* // Механика композиционных материалов и конструкций (МКМ и К). – 2001. – Т. 7, № 2. – С. 189–205.
3. *Скорород В.В.* Теория нелинейно-вязкого и пластического поведения пористых материалов / *В.В. Скорород, М.Б. Штерн, И.Ф. Мартинова* // Порошковая металлургия. – 1987. – № 8. – С. 23–30.
4. *Головчак В.Г.* Модельные задачи в геологической теории спекания / *В.Г. Головчак* // Порошковая металлургия. – 1999. – № 1–2. – С. 20–26.
5. *Григорьев А.К.* Математическая модель упруго-пластического деформирования пористых спеченных материалов. Сообщение 1 / *А.К. Григорьев, А.И. Рудской, А.В. Колесников* // Порошковая металлургия. – 1992. – № 11. – С. 32–38.
6. Физическое мезомеханическое и компьютерное конструирование материалов // Под ред. *В.Е. Панина*. – Т. 1. – Новосибирск: Наука, 1995. – 298 с.
7. *Кадушиников Р.М.* Компьютерное моделирование эволюции микроструктуры двухфазных полидисперсных материалов при спекании / *Р.М. Кадушиников, В.В. Скорород, О.Б. Лыков* // Порошковая металлургия. – 1993. – № 4. – С. 13–20.
8. *Паринов И.А.* Критерии пластичности и законы течения для процесса уплотнения ВТСП порошкообразных прекурсоров / *И.А. Паринов* // МКМ и К. – 2002. – Т. 8, № 2. – С. 172–182.
9. *Черноус Д.А.* Упрощенные модели деформирования изотропных пористых материалов / *Д.А. Черноус, С.В. Шилько* // МКМ и К. – 2002. – Т. 8, № 3. – С. 437–446.
10. *Ширко Н.В.* Деформационная теория в механике гранулированных сред / *Н.В. Ширко, Д.С. Кондратьев, П.В. Стеценко* // МКМ и К. – 2002. – Т. 8, № 4. – С. 555–569.
11. *Сидняев Н.И.* Численное моделирование получения проницаемых порошковых материалов, формирующихся при спекании / *Н.И. Сидняев* // МКМ и К. – 2004. – Т. 10, № 2. – С. 93–108.

Робота виконана за підтримки проекту Євросоюзу ЄС № FP6-504937-1.

КУБРАК Юрій Олександрович – кандидат технічних наук, доцент кафедри автомобілів і механіки технічних систем Житомирського державного технологічного університету.

Наукові інтереси:

- перколяційні процеси;
- синергетика;
- нанотехнології.

ГРАБАР Ольга Іванівна – кандидат технічних наук, доцент кафедри економіки Житомирського державного технологічного університету.

Наукові інтереси:

- біотехнології;
- синергетика;
- нові технології.

Подано 01.10.2010

Грабар О.І., Кубрак Ю.О. Мікрохімічний аналіз біосумісної перколяційної кераміки з гідроксилапатиту
Грабар О.И., Кубрак Ю.А. Микрохимический анализ биосовместимой перколяционной керамики из гидроксилapatита
Grabar O.I., Kubrak Y.A. Microchemical analyses of bio percolation hydroxyapatite ceramics

УДК 539.3

Микрохимический анализ биосовместимой перколяционной керамики из гидроксилapatита / О.И. Грабар, Ю.А. Кубрак

В статье приведены результаты исследования микрохимического анализа перколяционной керамики в процессе спекания.

УДК 539.3

Microchemical analyses of bio percolation hydroxyapatite ceramics / O.I. Grabar, Y.A. Kubrak

In article results of microchemical analyses of hydroxyapatite perceramics are mentioned.