

УДК 546.41:546.185:617:666.3:666.1:666.9

В.И. ПУТЛЯЕВ*, П.В. ЕВДОКИМОВ*, А.В. ГАРШЕВ*, Д.В. ПРОСВИРИН**,
Е.С. КЛИМАШИНА*, Т.В. САФРОНОВА*, В.К. ИВАНОВ***

ПРОЧНОСТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ РЕЗОРБИРУЕМОЙ ОСТЕОКОНДУКТИВНОЙ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ ДВОЙНЫХ ФОСФАТОВ КАЛЬЦИЯ И ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ¹

Исследование прочностных характеристик керамик на основе двойных фосфатов $\text{Ca}_{(3-x)}\text{M}_{2x}(\text{PO}_4)_2$ ($x = 0-1$, $\text{M} = \text{Na}, \text{K}$) свидетельствует об упрочнении составов в области $x = 0,6-0,8$, содержащих наибольшее количество переохлажденной высокотемпературной модификации α - CaMPO_4 . Методом высокотемпературной рентгенографии изучено термическое расширение ренанитных фаз CaMPO_4 .

Ключевые слова: прочность, трещиностойкость, термическое расширение, керамика, фосфаты кальция, фазовый переход, двойникование.

Введение

Синтетические биоматериалы широко применяются в качестве имплантатов для восстановления поврежденных тканей человека. Их биосовместимость (как химическая, так и физическая ее составляющие) является основным объектом исследования в настоящее время. Получение материалов с естественными свойствами частей тела человека является главным направлением в создании биоматериалов [1].

Кость представляет собой биокompозит с многоуровневой организацией, она выполняет множество функций, в том числе и опорную [2]. Несмотря на свою плотность ($\sim 2 \text{ г/см}^3$), кость обладает отличными механическими характеристиками (высокая прочность, значительная трещиностойкость).

Фосфаты кальция являются одним из наиболее важных биоматериалов для замены костной ткани. В настоящее время широко применяют биоматериалы на основе гидроксиапатита ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$), а также более растворимого трикальциевого фосфата ($\text{ТКФ}-\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$) [3, 4], однако даже ТКФ не удовлетворяет всем требованиям, которыми должны обладать биоматериалы (биорастворимость, прочность, трещиностойкость и т.д.). Предложено использовать двойные фосфаты кальция и щелочных металлов общей формулой $\text{Ca}_{(3-x)}\text{M}_{2x}(\text{PO}_4)_2$ ($x = 0-1$, $\text{M} = \text{Na}, \text{K}$) со структурой β -ТКФ (при $x < 0,15$) и глазеритоподобных фаз CaMPO_4 («ренанит» при $x = 1$) в качестве компонентов керамики или многофазных композитов, предназначенных для замены костных тканей, обладающих повышенным уровнем растворимости и лучшими механическими характеристиками по сравнению с ГА и ТКФ.

Фазовые соотношения в указанных системах характеризуются достаточно сложным полиморфизмом и наличием промежуточных соединений (рис. 1) [5]. Получение керамических компо-

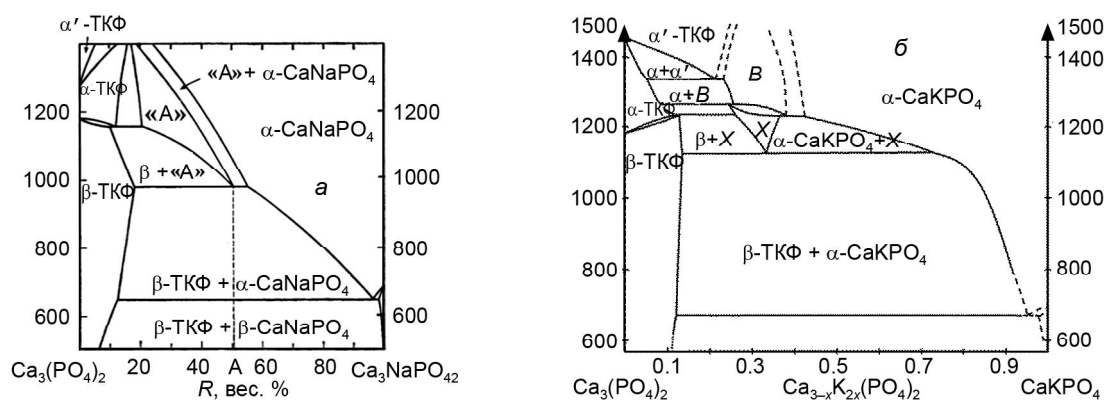


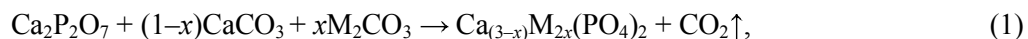
Рис. 1. Фазовые диаграммы $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 - \text{CaNaPO}_4$ (а) и $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 - \text{CaKPO}_4$ (б)

¹ Работа выполнена с использованием оборудования, приобретённого за счет средств Программы развития Московского университета. Проведенные исследования поддержаны грантами РФФИ № 12-03-01025, 12-08-00681, 12-08-33125 мол_а_вед, 13-08-12236 офн_м, 13-08-01056.

зитов в данных системах предполагает знание зависимости прочностных характеристик от состава. Кроме того, анизотропное термическое расширение низкосимметричных глазеритных фаз способно вызвать растрескивание керамики. Между тем исследования термического расширения ренанитов CaMPO_4 отсутствуют до настоящего времени. Перечисленные выше аспекты создания биокерамики на основе двойных фосфатов и стали предметом данной работы.

Объекты и методы исследования

Для получения двойных фосфатов кальция и щелочных металлов была выбрана следующая схема синтеза:



где $\text{M} = \text{Na}, \text{K}$; $x = 0-1$. Помол шихты проводили в шаровой мельнице планетарного типа Pulverisette (Fritsch, Германия) в среде ацетона. Измельченную шихту протирали через полиэфирное сито Saatilene HiTech™ с размером ячеек ~ 200 мкм, засыпали в алундовый тигель и обжигали в интервале температур $800-1100$ °С (продолжительность до 12 ч). В полученные после обжига дезагрегированные порошки вводили пластификатор (парафин, 10 % по массе порошка). Из полученного пресс-порошка формовали балки путем одноосного одностороннего прессования на ручном прессе Carver C (США) при давлении ~ 2 МПа. Полученные балки спекали при температуре 1200 °С.

Рентгенографические эксперименты при температурах от 50 до 1250 °С проводили *in situ* с использованием приставки HT-1500 на дифрактометре с вращающимся анодом Rigaku D/MAX 2500 («Rigaku», Япония). Анализ проводили в платиновой кювете. Съёмка велась в режиме на отражение (геометрия Брегга – Брентано) с использованием CuK_{α} -излучения (длина волны $\lambda = 1,54183$ Å). Параметры работы генератора: ускоряющее напряжение 40 кВ, ток трубки 200 мА. Съёмка велась в платиновой кювете. Профильный анализ спектров и определение значений параметров решётки проводили с помощью программы WinXPOW (Stoe GmbH).

Испытания на сжатие образцов при комнатной температуре проводили по ГОСТ 8462-85 и ГОСТ 25.503-97 со скоростью испытания 1 мм/мин, из расчета 5 образцов на точку. Разрывная испытательная электромеханическая машина Instron 5848 («Instron», Великобритания) соответствовала требованиям ГОСТ 28840. Расстояние между опорами составляло 10 мм. Прочность при изгибе для каждого образца рассчитывалась по формуле

$$\sigma = (3Wl)/(2bd^2), \quad (2)$$

где σ – предел прочности при изгибе, МПа; W – разрушающая нагрузка, Н; l – расстояние между опорами, мм; b – ширина испытательного образца (размер стороны, перпендикулярной к направлению приложения нагрузки), мм; d – толщина образца (размер стороны, параллельной направлению приложения нагрузки), мм.

Трещиностойкость K_{IC} рассчитывали по формуле Эванса – Чарльза [6]

$$K_{IC} = 0,0752PC^{-3/2}, \quad (3)$$

где P – прикладываемая нагрузка при индентировании; C – длина медианной трещины. Для измерения трещиностойкости была приложена нагрузка 1 кг (время нагрузки 30 с) на поверхность керамических образцов с помощью индентора для измерения твердости по Виккерсу Wolpert Group 402MVD («Wolpert Group», Великобритания).

Исследование микроструктуры образцов проводили на растровом электронном микроскопе с автоэмиссионным источником LEO SUPRA 50VP («Carl Zeiss», Германия). Для исследования на образцы был нанесен слой углерода или золота (напылительная установка Quorum Technologies, QT-150T ES, Великобритания). Ускоряющее напряжение электронной пушки составляло $3-10$ кВ. Изображения получали во вторичных электронах при увеличениях до $100000\times$ при помощи детектора типа SE2.

Результаты и их обсуждение

Коэффициент термического расширения CaMPO_4

Впервые получены зависимости (табл. 1) изменения линейных параметров (рис. 2) CaNaPO_4 и объема кристаллической решетки от температуры (рис. 3). Для этого использовали Al_2O_3 в качестве внутреннего стандарта. По закону изменения коэффициента термического расширения ($\alpha = 2,081(57) \cdot 10^{-5} + 0,660(48) \cdot 10^{-8} T$ по одному направлению в базальной плоскости и вдоль оси c

$\alpha = 2,137(286) \cdot 10^{-5} + 0,627(139) \cdot 10^{-8} T - 0,134(62)/T^{-2}$ [7]) определены межплоскостные расстояния, которые должны соответствовать расположению дифракционных пиков Al_2O_3 на рентгенограмме при заданной температуре. Таким образом, скорректирован сдвиг нулевого положения гониометра для каждой температуры и с учетом этого параметра рассчитаны параметры элементарной ячейки CaNaPO_4 при заданной температуре. На рис. 3 можно четко отметить значительный скачок в объеме при смене модификации CaNaPO_4 из низкотемпературной в высокотемпературную. Зарегистрированное значительное изменение объема ($\Delta V/V = +5,6\%$) может привести к негативным последствиям (накопление механических напряжений в образце, что в дальнейшем может приводить к образованию и развитию трещин) при попытке получения плотных керамических материалов на основе чистой фазы CaNaPO_4 .

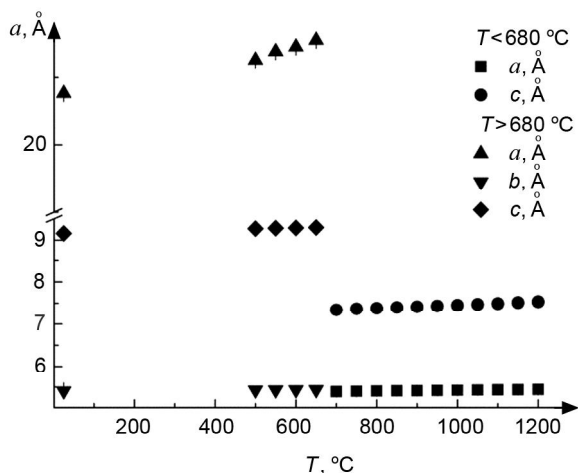


Рис. 2. Изменение параметров элементарной ячейки CaNaPO_4 в зависимости от температуры

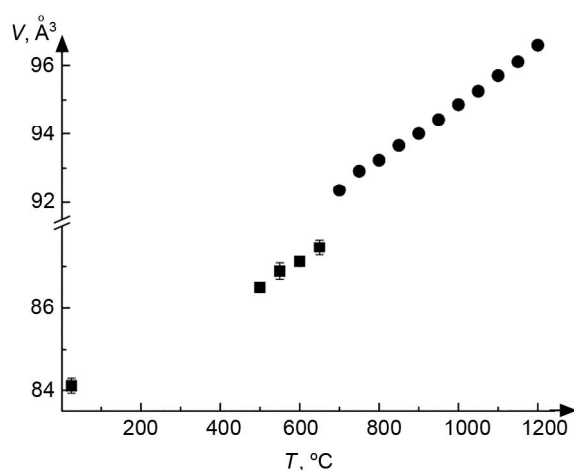


Рис. 3. Изменение объема элементарной ячейки CaNaPO_4 в зависимости от температуры

Согласно нашим данным, быстрый фазовый переход 1-го рода $\alpha/\beta\text{-CaNaPO}_4$ носит деформационный характер и связан с небольшими (меньше межатомных расстояний) кооперативными смещениями атомов в катион-анионных колонках структуры глазерита и, главным образом, с поворотами фосфатных тетраэдров. Это напоминает ситуацию с переходом $\alpha/\alpha'\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ [8], и получение однофазного продукта, содержащего исключительно высокотемпературную фазу $\alpha\text{-CaNaPO}_4$, невозможно. Следует предположить схожий структурный мотив $\alpha\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ и $\beta\text{-CaNaPO}_4$, равно как $\alpha'\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ и $\alpha\text{-CaNaPO}_4$, и возможность образования непрерывного ряда твердых растворов, по крайней мере, между последними двумя фазами при высоких температурах.

По сравнению с превращением $\alpha/\beta\text{-CaNaPO}_4$ переход 1-го рода $\alpha/\beta\text{-CaKPO}_4$ кинетически заторможен, что явно связано с большим ионным радиусом К по сравнению с Na, приводящим к более медленному смещению катионов в колонках и затруднению вращения фосфатных тетраэдров. По данным высокотемпературного РФА (рентгенофазового анализа) переход $\beta/\alpha\text{-CaKPO}_4$ происходит в районе (675 ± 25) °С, однако переохладение может превышать 200 °С. Это позволяет получать однофазный продукт, содержащий исключительно высокотемпературную фазу $\alpha\text{-CaKPO}_4$, путем быстрого охлаждения. По аналогии с исследованием CaNaPO_4 рассчитаны законы изменения параметров кристаллической решетки, а также и ее объема для CaKPO_4 (табл. 2). Следует отметить, что переход $\beta/\alpha\text{-CaKPO}_4$ сопровождается отрицательным объемным эффектом $\Delta V/V = -2\%$. Расширение при охлаждении приводит к тому, что плотная керамика на основе CaKPO_4 растрескивается или даже разрушается.

Таблица 2

Зависимость параметров элементарной ячейки CaKPO_4 от температуры

Параметр	Закон изменения параметра в зависимости от температуры для чистой фазы CaKPO_4
	$T > 680$ °С
$a, \text{Å}$	$5,454(7) + 1,96(17) \cdot 10^{-4} \cdot T - 4,75(91) \cdot 10^{-8} \cdot T^2$
$c, \text{Å}$	$7,65(1) - 1,42(12) \cdot 10^{-4} \cdot T + 1,73(6) \cdot 10^{-7} \cdot T^2$
$V, \text{Å}^3$	$197,78(22) + 8,55(9) \cdot 10^{-3} \cdot T + 2,29(34) \cdot 10^{-6} \cdot T^2$

Прочностные характеристики CaMPO_4

Анализ плотности керамики (рис. 4) показывает, что наибольшее уплотнение наблюдается для составов с $x = 0,5-0,7$, а хуже всего спекаются составы с $x = 0,1-0,4$. Плохое спекание составов с малым содержанием Na мы связываем: а) с худшей диффузионной подвижностью Ca^{2+} по сравнению с Na^+ ; б) с превращением $\alpha \rightarrow \beta$ -ТКФ при охлаждении [9].

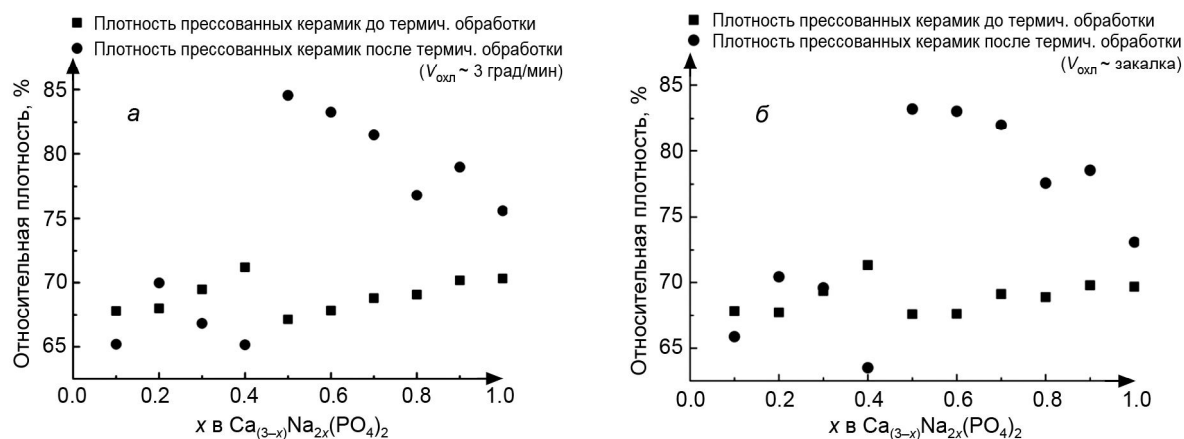


Рис. 4. Сравнение зависимостей относительной плотности прессованных керамик $\text{Ca}_{(3-x)}\text{Na}_{2x}(\text{PO}_4)_2$ от состава (x) до и после термической обработки: а – постепенное охлаждение керамических образцов, скорость охлаждения составила 3 град/мин; б – закалка керамических образцов

Исследование прочностных характеристик плотных керамик (рис. 5) показывает, что прочность (на изгиб) выше у средних составов $\text{Ca}_{(3-x)}\text{M}_{2x}(\text{PO}_4)_2$ $x = 0,6-0,7$ для Na и $x = 0,7$ для K. Экстремальный ход зависимости прочности от состава коррелирует с плотностью керамик, хотя не может быть полностью объяснен только различной плотностью.

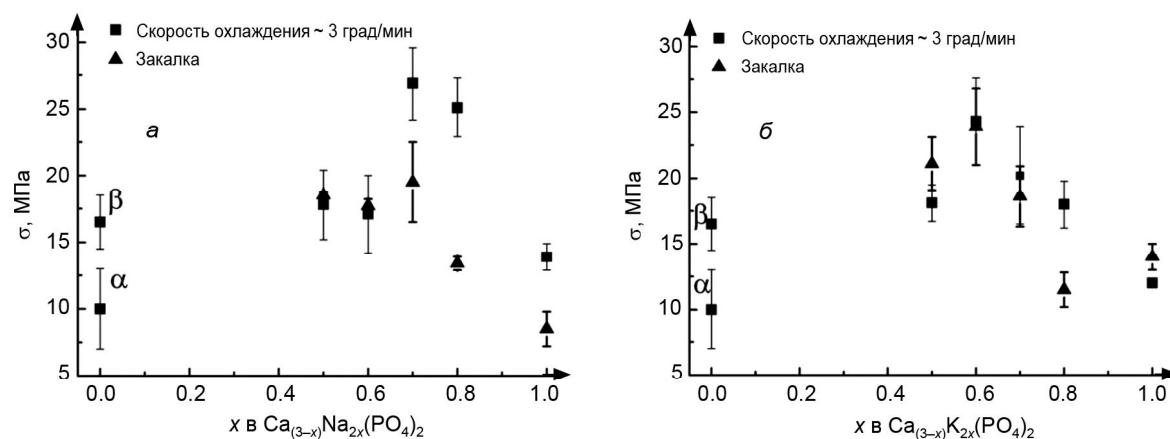


Рис. 5. Сравнение зависимостей прочности (на изгиб) керамических образцов, полученных при разных скоростях охлаждения, от состава (x): а – прочность керамик на основе $\text{Ca}_{(3-x)}\text{Na}_{2x}(\text{PO}_4)_2$; б – прочность керамик на основе $\text{Ca}_{(3-x)}\text{K}_{2x}(\text{PO}_4)_2$

Следует отметить, что микрорастрескивание наблюдается практически во всех полученных образцах вследствие анизотропии изменения размеров при переходе β/α в CaNaPO_4 , тем не менее это не приводит к спонтанному разрушению керамик, а образцы с $x = 0,6-0,8$ демонстрируют прочность на изгиб не менее 10 МПа. Распространение трещины в керамиках связано с особенностями их микроструктуры (рис. 6). Различные этапы травления шлифов керамик (в процессе моделирования их резорбции в средах с различным pH) выявляют мероздрическое двойникование зерен.

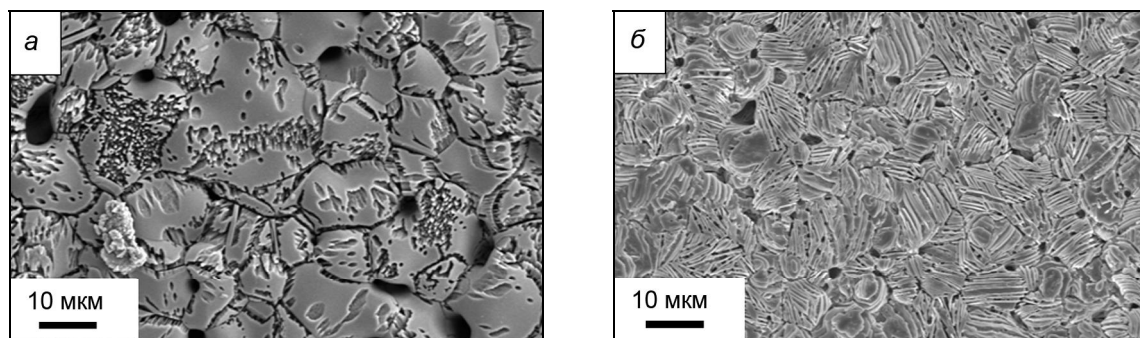


Рис. 6. Микроструктура образцов керамик $\text{Ca}_{(3-x)}\text{Na}_{2x}(\text{PO}_4)_2$, где $x = 0,4$, после опытов по растворению в трис-буфере с $\text{pH} = 7,4$ (а) и в воде с $\text{pH} = 6,5$ (б)

Причина двойникования – переход $\alpha \rightarrow \beta$ в NaCaPO_4 , связанный с понижением симметрии с $P\bar{3}m1$ до $P2_1/a$ в структуре глазерита. Проведенный теоретико-групповой анализ перехода показывает, что понижение симметрии при неизменном типе решетки Бравэ сопровождается снижением порядка точечной группы симметрии в 3 раза, с $\bar{3}m$ до $2/m$. Это дает три различных ориентации двойниковых границ (рис. 6, б). Толщина двойниковых ламелей уменьшается с ростом x . Таким образом, механизм упрочнения может быть связан как с уменьшением характерного масштаба элемента микроструктуры, так и с переориентацией трещины при переходе от одной системы ламелей к другой. Вопрос о возможности воздействия внешнего механического напряжения на переохлажденную высокотемпературную фазу ренанита с целью ее двойникования (т.е., фактически, для реализации канала диссипации упругой энергии, высвобождающейся при раскрытии трещины) остается открытым. Однако сам факт релаксации упругой энергии, накапливаемой в зерне за счет превращения, в форме двойникования, говорит о потенциальной возможности такого диссипативного канала.

На рис. 7 представлена микрофотография отпечатка индентора Виккерса на поверхности керамической балки. Видно, что медианная трещина носит как интергранулярный, так и трансгранулярный характер. Траектория ее распространения позволяет заключить, что основными

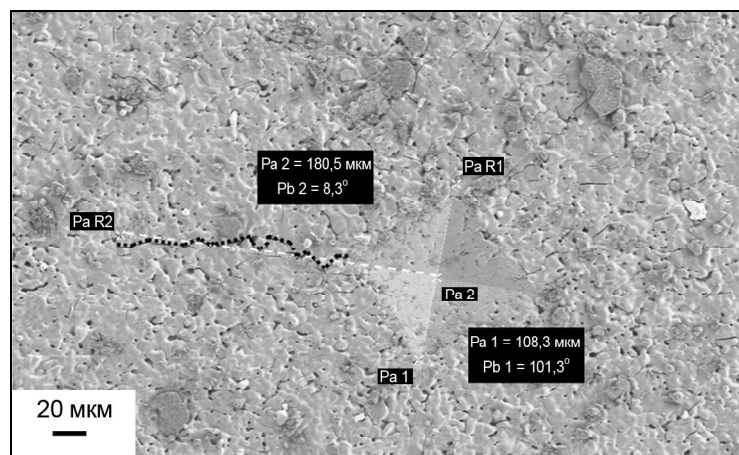


Рис. 7. Микрофотография поверхности керамического образца с отпечатком пирамиды Виккерса, черным пунктиром обозначен ход медианной трещины

механизмами торможения трещины являются ее переориентация и ветвление. Трещиностойкость, оцененная по длине медианных трещин вокруг отпечатка индентора Виккерса (рис. 8), так же, как и в случае прочности на изгиб, проходит через максимум, меняясь от 0,3 для крайних составов до 0,9 $\text{МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$ для средних составов, содержащих наибольшее количество переохлажденной высокотемпературной модификации $\alpha\text{-CaMPO}_4$.

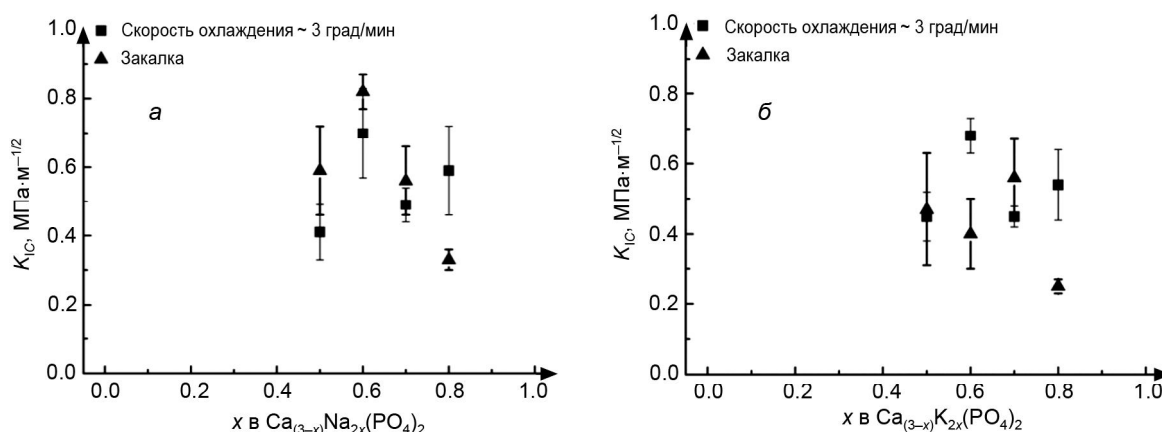


Рис. 8. Сравнение зависимостей трещиностойкости керамических образцов, полученных при разных скоростях охлаждения, от состава (x): а – трещиностойкость керамик материалов на основе $\text{Ca}_{(3-x)}\text{Na}_{2x}(\text{PO}_4)_2$; б – трещиностойкость керамик на основе $\text{Ca}_{(3-x)}\text{K}_{2x}(\text{PO}_4)_2$

Заключение

Исследование прочностных характеристик керамики на основе двойных фосфатов $\text{Ca}_{(3-x)}\text{M}_{2x}(\text{PO}_4)_2$ ($x = 0-1$, $\text{M} = \text{Na}, \text{K}$) свидетельствует об упрочнении составов в области $x = 0,6-0,8$, содержащих наибольшее количество переохлажденной высокотемпературной модификации α - CaMPO_4 . Распространение трещин в подобных композитах связано с особенностями фазовых превращений α/β - CaMPO_4 . Бездиффузионное превращение $\beta \rightarrow \alpha$ в чистом ренаните CaMPO_4 при нагревании связано с поворотами тетраэдров и сопровождается изменением объема. Очевидно, что скоростью превращения можно управлять увеличением содержания Ca в высокотемпературной фазе, поскольку при этом избыточное количество кальция должно диффузионно перераспределиться между β - CaMPO_4 и $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$. Это позволяет контролировать превращение $\beta \leftrightarrow \alpha$ ренанита в зависимости от состава и скорости охлаждения; в этой связи существует потенциальная возможность превращения переохлажденной α -фазы ренанита в низкотемпературную β -модификацию в поле упругих напряжений, возникающих у вершины трещины. Реализация этого механизма означала бы возникновение нового канала диссипации упругой энергии, высвобождающейся при раскрытии трещины, могла бы приводить к снижению коэффициента интенсивности напряжения и увеличению объема псевдопластической зоны у вершины растущей трещины.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hench L. L. // J. Am. Ceram. Soc. – 1998. – V. 81. – P. 1705–1727.
2. Doremus R. H. // J. Mat. Sc. – 1992. – V. 27. – P. 285–297.
3. Ito A. and LeGeros R. // Z. Key Eng. Mater. – 2008. – V. 377. – P. 85–98.
4. Tadic D. and Epple M. // Biomat. – 2004. – V. 25. – P. 987–994.
5. Евдокимов П. В., Путляев В. И. и др. // Сб. материалов конф. «Исследования материалов с использованием методов термического анализа, калориметрии и сорбции газов», Санкт-Петербург, Россия, 1–2 марта 2012 г. – СПб., 2012. – С. 123–128.
6. Evans A. G. and Charles E. A. // J. Am. Ceram. Soc. – 1976. – V. 59. – P. 371–372.
7. Fiquet G., Richet P., and Montagna G. // Phys. Chem. Min. – 1999. – V. 27. – P. 103–111.
8. Masatomo Yashima, and Atsushi Sakai // Chem. Phys. Lett. – 2003. – V. 372. – P. 779–783.
9. Евдокимов П. В., Путляев В. И., Мерзлов Д. А. и др. // Наносистемы: физика, химия, математика. – 2013. – Т. 4. – № 2. – С. 48–54.

*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
г. Москва, Россия

Поступила в редакцию 06.08.13.

**Институт металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова РАН, г. Москва, Россия

***Институт общей и неорганической химии имени Н.С. Курнакова РАН, г. Москва, Россия

E-mail: valery.putlayev@gmail.com

Путляев Валерий Иванович, к.х.н., доцент;
Евдокимов Павел Владимирович, аспирант;
Гаршев Алексей Викторович, к.х.н., доцент;
Просвирин Дмитрий Викторович, к.т.н., ст. науч. сотр.;
Климашина Елена Сергеевна, к.х.н., мл. науч. сотр.;
Сафронова Татьяна Викторовна, к.т.н., ст. науч. сотр., ст. науч. сотр.;
Иванов Владимир Константинович, д.х.н., зам. директора.