Министерство образования и науки
Российской Федерации
Федеральное государственное
бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Тверской государственный университет»

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ИЗУЧЕНИЯ КЛАСТЕРОВ, НАНОСТРУКТУР И НАНОМАТЕРИАЛОВ

МЕЖВУЗОВСКИЙ СБОРНИК НАУЧНЫХ ТРУДОВ

выпуск 9

ТВЕРЬ 2017

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145
ББК Ж36:Г5+В379
Ф50

Рецензирование статей осуществляется на основания Положения об рецензировании статей и материалов для опубликования в Межвузовском сборнике научных трудов «Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов».

Официальный сайт издания в сети Интернет:
www.physchemaspects.ru

Ф50 Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов [Текст]: межвуз. сб. науч. тр. / под общей редакцией В.М. Самсонова, Н.Ю. Сдобнякова. – Тверь: Твер. гос. ун-т, 2017. – Вып. 9. – 592 с.

ISBN 978-5-7609-1275-6

Зарегистрирован Федеральной службой по надзору в сфере связи, информационных технологий и массовых коммуникаций, свидетельство о регистрации СМИ ПИ № ФС 7747789 от 13.12.2011.

Сборник составлен из оригинальных статей теоретического и экспериментального характера, отражающих результаты исследований в области изучения физико-химических процессов с участием кластеров, наноструктур и наноматериалов физики, включая межфазные явления и нанотермодинамику. Сборник предназначен для научных и инженерно-технических работников, преподавателей ВУЗов, студентов и аспирантов. Издание подготовлено на кафедре общей физики Тверского государственного университета.

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145
ББК Ж36:Г5+В379
ISBN 978-5-7609-1275-6
ISSN 2226-4442

© Коллектив авторов, 2017
© Тверской государственный университет, 2017

УДК 620.22 – 617.3: 661.635.41 + 549.454.2; 539.4

ВЛИЯНИЕ ФТОРИД-ИОНОВ НА ПРОЧНОСТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ГИДРОКСИАПАТИТА И КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ЕГО ОСНОВЕ

Е.А. Богданова, О.В. Скачкова, В.М. Скачков, Н.А. Сабирзянов
ФГБУН «Институт химии твердого тела Уральского отделения РАН»
620990, Россия, Екатеринбург, ГСП, ул. Первомайская, 91
chemi4@rambler.ru

DOI: 10.26456/pcascnn/2017.9.099

Аннотация: В статье обсуждается возможность упрочнения стехиометрического гидроксиапатита (ГАП), полученного осаждением из раствора, путем частичного замещения гидроксильных групп ионами фтора и введения армирующей добавки ($10, 15, 20$ масс.% CaF_2). Выявлены особенности химического взаимодействия ГАП с армирующей добавкой при термической обработке. Показано влияние фазового состава на прочностные характеристики исследуемых образцов.

Ключевые слова: гидроксиапатит (ГАП), фторзамещенный гидроксиапатит, композиционные биоматериалы, микротвердость.

1. Введение

В медицинской практике для замены и восстановления костной ткани широко используются биоматериалы на основе фосфатов кальция, главным образом – $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ (гидроксиапатит – ГАП), практически идентичный по структуре и химическому составу природной костной ткани и обладающий выраженным остеотропным поведением в биологических средах [1-3]. Особенно популярностью пользуются биокерамические материалы на основе фосфатов кальция. Недостатком биокерамики на основе ГАП является низкая механическая прочность, что не предполагает ее использование для ликвидации дефектов костных тканей, испытывающих регулярные значительные механические нагрузки.

Повысить прочность и трещиностойкость биоматериалов на основе ГАП возможно за счет химического модифицирования его структуры, поскольку изменение числа и характера поверхностных функциональных групп, позволяет варьировать характеристики материала в широких пределах, и за счет механосинтеза кристаллического ГАП с армирующей добавкой (CaF_2, SiO_2, TiO_2, ZrO_2, Al_2O_3 и др.). При создании таких композиционных материалов при термообработке происходят процессы взаимодействия между ГАП и армирующей фазой, с возможным изменением фазового состава компонентов, что требует исследований физико-химических процессов, происходящих в соответствующих системах, влияния вида и количества вводимого компонента на микроструктуру, фазовый состав и механические характеристики материалов, медико-биологические свойства.

Целью данной работы было получение фторсодержащих материалов на основе гидроксиапатита. Оценка влияния фторид-ионов на прочностные характеристики ГАП, как при непосредственном ведении их в структуру на этапе синтеза, так и в составе композитов $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - CaF_2$.

2. Материалы и методы

В направлении получения керамических материалов с улучшенными механическими свойствами методом осаждения из растворов получен фторзамещенный гидроксиапатит $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_{2-x}F_x$, ($x = 1;\ 1{,}5;\ 2$) [4], кроме того в вибрационной мельнице (MLW 4000 KM 1) при одновременном смешивании и измельчении исходных компонентов осуществлен механохимический синтез композиционных материалов $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ [5] $-CaF_2$ ($10{,}15{,}20$ масс.% CaF_2). Рентгенофазовый анализ (РФА) полученных образцов выполняли на дифрактометрах Shimadzu XRD 700, ДРОН-2,0 (излучение $CuK\alpha$, интервал углов $10° \le 2\Theta \le 70°$, шаг съемки $0{,}03$). Идентификацию фаз осуществили с помощью [6]. Состав образцов фторзамещенного гидроксиапатита $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_{2-x}F_x$ также был подтвержден энергодисперсионным рентгеновским анализом (ЭДРА) на микроскопе JSM 6390 LA, JEOL с энергодисперсионным рентгеновским анализатором EX-23010BU (количественная ошибка анализатора составляет 1% при напряжении на катоде 20 кВ и размере фокального пятна 60 нм). Формование таблеток из исследуемых порошковых образцов массой $0{,}5-1{,}0$ г проводили одноосным двусторонним прессованием без введения связки в цилиндрической стальной пресс-форме диаметром 10 мм на гидравлическом ручном прессе без выдержки при комнатной температуре и давлении прессования 20 МПа. Обжиг прессовок производили в муфельной печи Nabertherm L 9/11 в интервале температур $200-1000\,°C$ с шагом $200°C$ при скорости нагрева $10\,°C$/мин с выдержкой 1 час в воздушной атмосфере, охлаждение до комнатной температуры проводилось с печью. Удельную поверхность образцов измеряли по методу БЭТ низкотемпературной адсорбции азота на автоматическом анализаторе площади поверхности и пористости Gemini VII 2390 V1.03 (V1.03 t), Micromeritics. Предварительно на станции дегазации Sample Degas System VacPrep 061, Micromeritics проводили дегазацию образцов при $T = 200\,°C$ 1 час. Исследования поверхности образцов и оценку размеров кристаллов керамики изучали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на микроскопе JSM 6390 LA, JEOL (коэффициент увеличения от $\times 5$ до $\times 300\,000$, разрешающая способность которого $3{,}0$ нм при 30 кВ). Измерение

микротвердости образцов по методу Виккерса производили на микротвердомере ПМТ-3М с нагрузкой $0{,}98$ Н (100 г) и временем нагружения 10 с.

3. Результаты и обсуждение

Результаты РФА исследуемых образцов показали, что дифрактограммы фторзамещенного ГАП $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_{2-x}F_x$, ($x=1;\ 1{,}5;\ 2$), полученного осаждением из растворов, идентичны дифрактограммам синтетического ГАП и по данным ЭДРА соответствуют заданной стехиометрии. В случае системы $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2-CaF_2$ механическая активация и последующая термообработка приводит к образованию новой фазы фторапатита (ФАП) состава $Ca_{10}\left(PO_4\right)_6F_2$ при температуре выше $200\,°C$ (см. Таблицу 1).

Введение фторид-ионов оказывает влияние на поведение образцов в процессе обжига. Известно, что ГАП, полученный осаждением из растворов, частично разлагается с образованием $Ca_3(PO_4)_2$ – трикальцийфосфата (ФК) уже при $800\,°C$ [4, 7]. Анионное замещение гидроксильных групп ионами фтора (как полное, так и частичное) позволяет структурно стабилизировать ГАП, полученный осаждением из раствора, до температур разложения, характерных для ГАП, полученного твердофазным синтезом [4]. Присутствие CaF_2 в составе образца и его взаимодействие с ГАП при термообработке с образованием ФАП также препятствуют разложению ГАП на ФК (см. Таблицу 1). На изменение фазового состава в процессе обжига оказывает влияние не только наличие фторида кальция в составе образца, но и его количество. Так увеличение содержания CaF_2 до 20 масс.% приводит к полному переходу ГАП в ФАП при $800\,°C$, а дальнейшая термообработка способствует началу разложения апатитовой фазы на фосфат кальция (см. Таблицу 1).

Таблица 1. Результаты РФА композиционных материалов $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2-CaF_2$

Исследуемый образец	Фазовый состав при различных температурах					
	25 °C	200 °C	400 °C	600 °C	800 °C	1000 °C
$Ca_{10}\left(PO_4\right)_6\left(OH\right)_2-10\%CaF_2$	CaF_2 ГАП	CaF_2 ГАП ФАП	CaF_2 ГАП ФАП	CaF_2 ГАП ФАП	CaF_2 ГАП ФАП	CaF_2 ФАП
$Ca_{10}\left(PO_4\right)_6\left(OH\right)_2-15\%CaF_2$		CaF_2 ГАП ФАП	CaF_2 ГАП ФАП	CaF_2 ГАП ФАП	CaF_2 ГАП ФАП	CaF_2 ГАП ФАП
$Ca_{10}\left(PO_4\right)_6\left(OH\right)_2-20\%CaF_2$		CaF_2 ГАП ФАП	CaF_2 ГАП ФАП	CaF_2 ГАП ФАП	CaF_2 ФАП	CaF_2 ФАП ФК

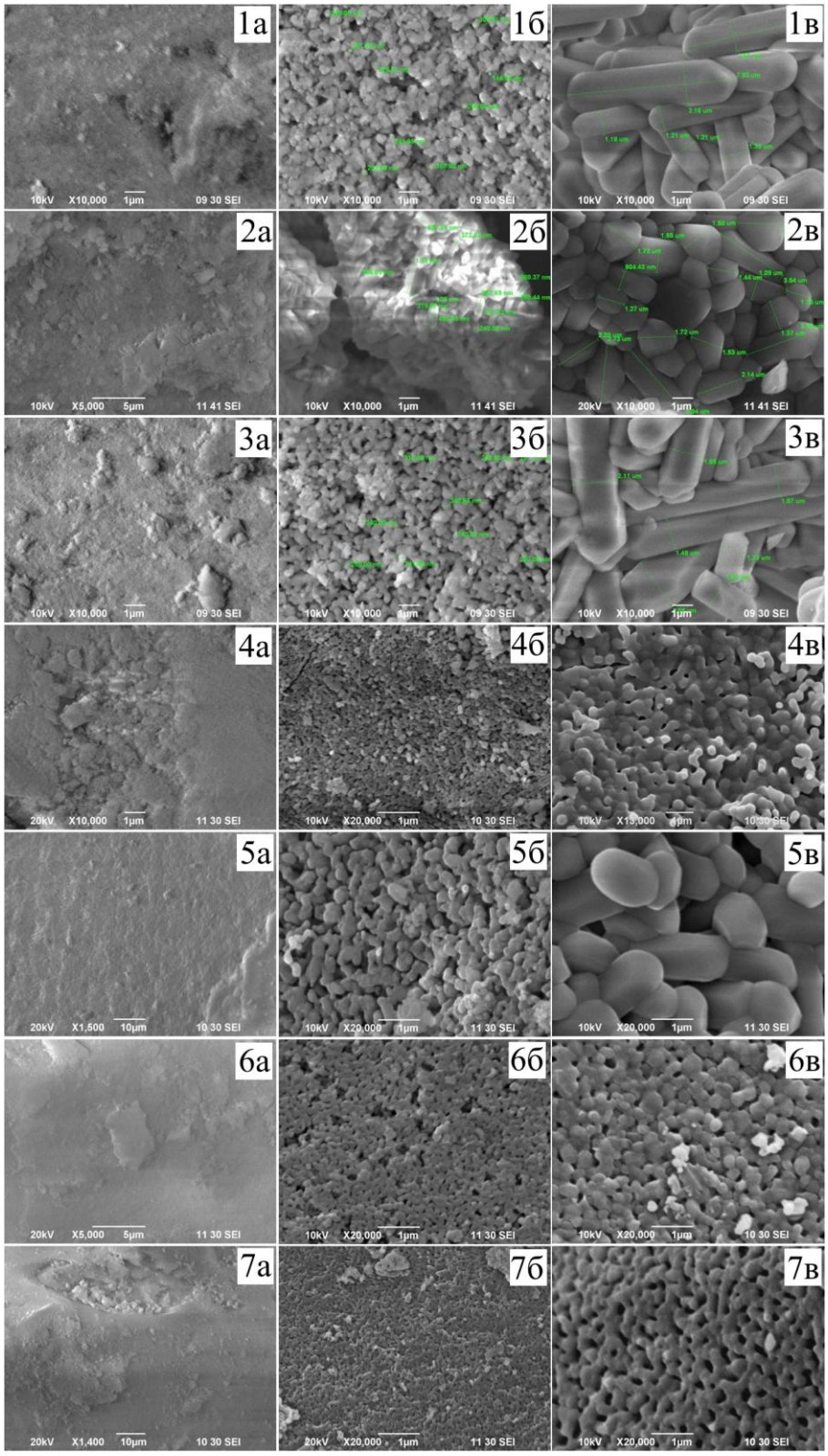

Рис. 1. Морфология исследуемых образцов: 1 – $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - 10\% CaF_2$; 2 – $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - 15\% CaF_2$; 3 – $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - 20\% CaF_2$; 4 – $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$; 5 – $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)F$; 6 – $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_{0,5}F_{1,5}$; 7 – $Ca_{10}(PO_4)_6F_2$ при различных температурах: а – 600 °С; б – 800 °С; в – 1000 °С.

Проведенные морфологические исследования (см. рис. 1) указывают на то, что образцы, отожженные при $600\,°C$, слабо закристаллизованы. Последующий отжиг при температуре выше $800\,°C$ приводит к уплотнению материала за счет процессов удаления изолированных пор и рекристаллизации. При этой температуре размер зерна композиционных материалов $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - CaF_2$ составляет $\sim 0,4-0,9$ мкм, а фторзамещенного ГАП $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_{2-x}F_x$, $\sim 0,1-0,4$ мкм (см. рис. 1). Размер зерна фторзамещенного ГАП с увеличением степени замещения уменьшается. Процесс спекания при температуре $1000\,°C$ сопровождается ростом размера частиц всех исследуемых образцов. Данные СЭМ подтверждают образование крупных столбчатых кристаллов ФАП с четкой гексагональной огранкой $\sim 1-4$ мкм при обжиге композитов $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - CaF_2$. Для образцов $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_{2-x}F_x$ сохраняется зависимость размера зерна от степени замещения: размером кристаллов $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)F$ $\sim 5-10$ мкм, $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_{0,5}F_{1,5}$ состоит из частиц $\sim 1-5$ мкм, для $Ca_{10}(PO_4)_6F_2$ эта величина составляет $\sim 0,5-1$ мкм.

Оценка линейных параметров исследуемых образцов позволила установить зависимость линейной усадки спекаемых материалов от их состава и температуры обжига (см. Таблицу 2). Наличие фторзамещенного ГАП в составе образца, способствует уплотнению материалов, которое начинается с $600\,°C$ и достигает максимума при $800\,°C$ для образцов $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_{2-x}F_x$ и при $1000\,°C$ для композиционных материалов $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - CaF_2$. Уменьшение геометрических параметров в процессе спекания большей степени выражено у фторзамещенного ГАП, полученного осаждением из растворов, при непосредственном введении фторид-ионов в структуру на этапе синтеза.

Таблица 2. Оценка линейной усадки исследуемых образцов при разных температурах

Исследуемый образец	Линейная усадка, Δh, %			
	$400\,°C$	$600\,°C$	$800\,°C$	$1000\,°C$
$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - 10\%CaF_2$	0,63	1,27	5,71	7,30
$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - 15\%CaF_2$	–	1,52	7,88	7,88
$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - 20\%CaF_2$	0,63	1,42	6,00	6,48
$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$	1,86	2,11	3,23	7,94
$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)F$	1,09	1,50	2,18	8,84
$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_{0,5}F_{1,5}$	0,69	1,38	4,26	10,18
$Ca_{10}(PO_4)_6F_2$	0,73	1,60	4,64	12,19

Введение фторид-ионов в структуру как на этапе синтеза, так и в составе композитов $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - CaF_2$, позволяет термически

стабилизировать образец, о чем свидетельствует снижение убыли массы при термообработке (см. Таблицу 3), и отсутствие фазы ФК при температурах ниже 1000 °С (см. Таблицу 1).

Происходящие в процессе уплотнения изменения удельной поверхности и пористости материала были оценены методом БЭТ (см. Таблицу 4). С ростом температуры обжига поверхность становится менее развитой, при температуре 1000 °С образцы $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - CaF_2$ (10 и 15 масс.% CaF_2) спекаются, поры отсутствуют.

Наличие пор у композита состава $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - 20$ масс.% CaF_2, фторзамещенного $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_{2-x}F_x$ и стехиометрического ГАП можно объяснить «выгоранием» поверхности, происходящим в процессе разложения фазы апатита, что в конечном итоге приводит к снижению прочности образца.

Уплотнение материала в процессе спекания (см. Таблицу 2) и образования фазы фторапатита способствуют повышению прочности материала (см. рис. 2). Сопоставление результатов измерения микротвердости (см. рис. 2) и РФА (см. Таблицу 1) позволяет сделать вывод, что упрочнение композита достигается не только за счет образования фазы ФАП при обжиге, но и совместным присутствием ГАП и ФАП в составе образца. Частичное разложение фазы апатита на фосфат кальция, характерное для ГАП [4, 5, 7] и для образца 20 масс.% CaF_2, наличие пор у фторзамещенного и стехиометрического ГАП, приводят к снижению микротвердости материала.

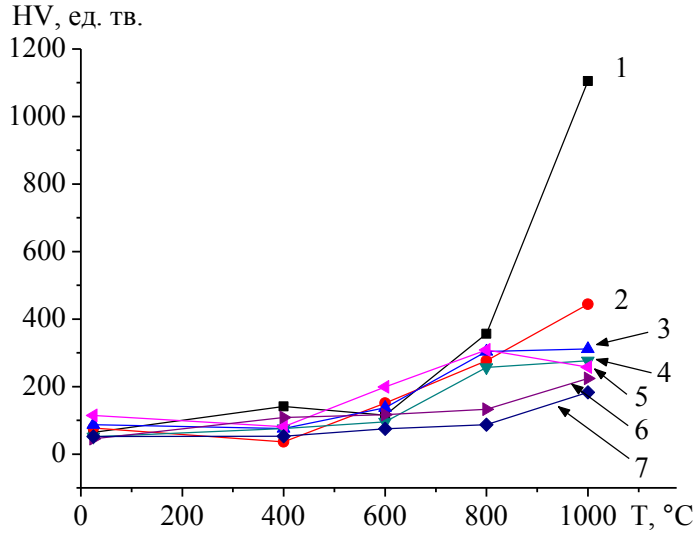

Рис. 2. Изменение микротвердости образцов в зависимости от температуры отжига: *1* – $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - 15\% CaF_2$; *2* – $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)F$; *3* – $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_{0,5}F_{1,5}$; *4* – $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - 10\% CaF_2$; *5* – $Ca_{10}(PO_4)_6F_2$; *6* – $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - 20\% CaF_2$; *7* – $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$.

Таблица 3. Потеря массы исследуемых образцов в процессе обжига

Исследуемый образец	Убыль массы, Δm, %			
	400 °C	600 °C	800 °C	1000 °C
$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - 10\% CaF_2$	4,43	5,51	7,30	8,80
$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - 15\% CaF_2$	3,72	6,00	6,70	6,70
$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - 20\% CaF_2$	3,80	4,97	6,50	8,55
$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$	5,5	6,89	8,99	9,48
$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)F$	4,58	6,67	11,60	11,60
$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_{0,5}F_{1,5}$	4,49	5,39	6,60	6,61
$Ca_{10}(PO_4)_6F_2$	4,63	5,97	7,28	7,35

Таблица 4. Результаты измерения поверхностных характеристик исследуемых образцов

Исследуемый образец	Площадь удельной поверхности, м^2/г		
	25 °C	800 °C	1000 °C
$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - 10\% CaF_2$	82,2395±0,4981	2,7823±0,0551	–
$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - 15\% CaF_2$	77,3967±0,4532	0,8233±0,0166	–
$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - 20\% CaF_2$	71,6385±0,4066	4,2809±0,0367	0,5191±0,0210
$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$	98,8021±0,6497	12,1417±0,1236	0,4359±0,0126
$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)F$	97,5297±0,5123	9,3687±0,0743	0,2003±0,0072
$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_{0,5}F_{1,5}$	131,8210±0,7997	15,1587±0,0495	0,3666±0,0143
$Ca_{10}(PO_4)_6F_2$	144,7631±0,8499	24,4146±0,1435	1,4805±0,0126
Площадь пор, м^2/г			
$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - 10\% CaF_2$	7,7771	1,4198	–
$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - 15\% CaF_2$	8,0683	0,3384	–
$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - 20\% CaF_2$	7,0771	–	0,3620
$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$	10,3677	0,7829	0,3455
$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)F$	5,7738	0,6915	0,0468
$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_{0,5}F_{1,5}$	9,2536	–	0,2043
$Ca_{10}(PO_4)_6F_2$	10,3005	2,5498	–
Объем пор, см^3/г			
$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - 10\% CaF_2$	0,004040	0,000833	–
$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - 15\% CaF_2$	0,004211	0,000204	–
$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - 20\% CaF_2$	0,003677	–	0,000208
$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$	0,005483	0,000474	0,000197
$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)F$	0,002746	0,000400	0,000032
$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_{0,5}F_{1,5}$	0,004657	–	0,000126
$Ca_{10}(PO_4)_6F_2$	0,005141	0,001300	–

4. Заключение

В результате работы установлено, что наличие фторид-ионов в составе образца, как при ведении их в структуру на этапе синтеза, так и в составе композитов $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - CaF_2$, позволяет повысить прочностные характеристики ГАП. Упрочнение материала происходит за счет образования фазы фторапатита. Сопоставление данных РФА и результатов измерения микротвердости композиционных материалов $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - CaF_2$ и фторзамещенного ГАП $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_{2-x}F_x$ показывает, что максимальная прочность достигается не только за счет образования фторзамещенного апатита, но и при его совместном присутствии с ГАП в составе материала.

Совместное присутствие ГАП и ФАП достигается при механосинтезе композиционных материалов $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - CaF_2$ и их термической обработке. Установлено, что количество вводимой добавки также оказывает влияние на микротвердость образцов. Образование ФАП и его совместное присутствие с ГАП характерно для образцов, содержащих 10 и 15 масс.% CaF_2. Однако содержание 10 масс.% армирующей добавки оказывается недостаточным для достижения необходимых прочностных характеристик при температурах выше 800°С. Повышение содержания CaF_2 в составе материала до 20 масс.% способствует полному переходу ГАП в ФАП при 800 °С и началу разложения апатитовой фазы на фосфат кальция при 1000 °С. Структурное разупорядочение, сопровождающее указанные фазовые превращения, приводит к снижению микротвердости материала.

Таким образом, проведенные исследования показали, что наибольшей прочностью среди исследуемых в работе образцов, является композит $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ –15 масс.% CaF_2, обладающий равномерной плотной структурой с высокой степенью кристалличности, устойчивый при 1000 °С.

Работа выполнена в соответствии с государственным заданием и планами НИР ИХТТ УрО РАН (№ АААА-А16-116122810215-6).

Библиографический список:

1. **Безруков, В.М.** Гидроксиапатит как субстрат для костной пластики: теоретические и практические аспекты проблемы / В.М. Безруков, А.С. Григорьян // Стоматология. – 1996. – Т. 75. – № 5. – С. 7-12.

2. **Акопян, Г.В.** Использование остеопластических материалов стоматологической имплантологии / Г.В. Акопян, А.Г. Хачатрян // Вестник стоматологии и челюстно-лицевой хирургии. – 2012. – Т. 7. – № 1. – С. 10-14.

3. **Строганова, Е.Е.** Новые технологии создания и применения биокерамики в восстановительной медицине / Е.Е. Строганова // Стекло и керамика. – 2008. – № 1. – С. 36-38.
4. **Богданова, Е.А.** Исследование термической устойчивости фторзамещенного ГАП / Е.А. Богданова, Н.А. Сабирзянов // Материаловедение. – 2015. – № 1. – С. 52-56.
5. **Пат. 2406693 Российская Федерация, МПК7 C01B25/32.** Способ получения суспензии гидроксиапатита / Сабирзянов Н.А., Богданова Е.А., Хонина Т.Г.; заявитель и патентообладатель Институт химии твердого тела УрО РАН. – № 2008140563/15; заявл. 13.10.08; опубл. 20.12.10, Бюл. № 35. – 5 с.
6. Powder Diffraction File JCPDSD-ICDD PDF-2 (Set 1-47).
7. **Баринов, С.М.** Биокерамика на основе фосфатов кальция / С.М. Баринов, В.С. Комлев. – М.: Наука, 2006. – 204 с.