

МІНІСТРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ
«КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ»

Магістерська дисертація

зі спеціальності 8.05040303 Композиційні та порошкові матеріали, покриття

на тему:

“Структура та властивості кальційфосфатної кераміки медичного призначення”

*Місце виконання роботи: Інститут проблем матеріалознавства
ім. І.М. Францесича НАН України*

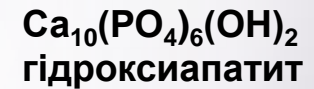
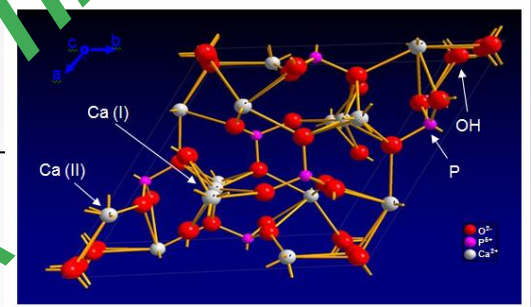
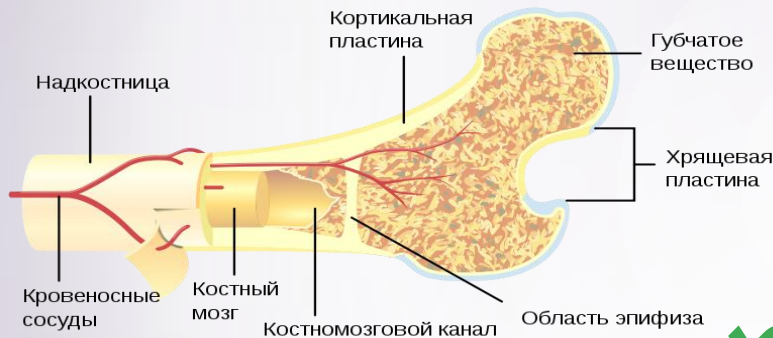
Виконала: студентка групи ЄВ-31м Савкова І.І.

*Керівники: академік НАН України, д.т.н., проф. Скороход В.В.
к.т.н., ст.н.с. Сім О.Є.*

Київ – 2015 р.

Актуальність роботи

Структура кістки



Біоактивні матеріали

- гідроксиапатит
- трикальційфосфат
- інші фосфати кальцію
- біоскло
- полімери
- композиційні матеріали



Мета роботи: дослідження закономірностей формування структури та властивостей кальційфосфатної біокераміки з метою подальшого практичного застосування у медичній остеопластиці

Об'єкт дослідження:

- 1) кальційфосфатна кераміка на основі біогенного гідроксиапатиту (БГА) $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$ та гідроортофосфату кальцію (монетиту) CaHPO_4 ;
- 2) кальційфосфатна кераміка на основі гідроортофосфату кальцію (монетиту) CaHPO_4 та нанодисперсного діоксиду кремнію SiO_2 .

Предмет дослідження: вплив вихідного складу на структуру та властивості кальційфосфатної кераміки

Методи дослідження:

рентгенофазовий аналіз, диференційний термогравіметричний аналіз, скануюча електронна мікроскопія, методика проведення комп'ютерного аналізу мікроструктури зразків на аналізаторі «SIAMS 600», методики визначення густини, пористості, міцності на стиск, досліді in vitro.

Вихідні матеріали для отримання кальційфосфатної біокераміки

Біогенний гідроксиапатит (БГА) $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$

*«Остеопатит Керамічний»™ (фракція ≤ 160 нм),
отриманий термообробкою кісток великої рогатої худоби*

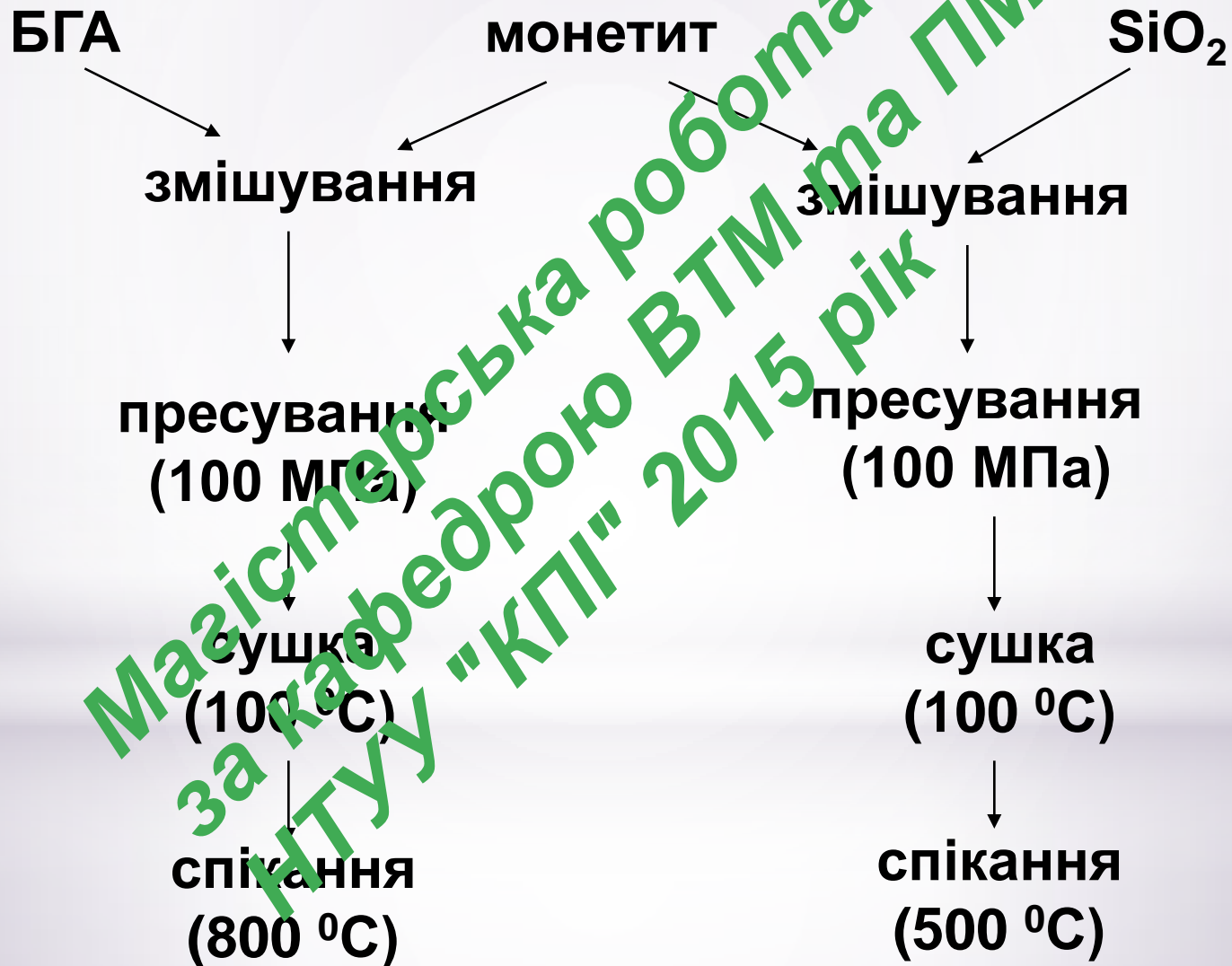
Гідроортофосфат кальцію (монеліт) CaHPO_4

*синтезовано хімічним методом шляхом осадження з розчинів
чотирьохводного нітрату кальцію $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ та дигідрофосфат амонію $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$
у відділі 18 ІПМ НАН України*

Нанодисперсний діоксид кремнію SiO_2

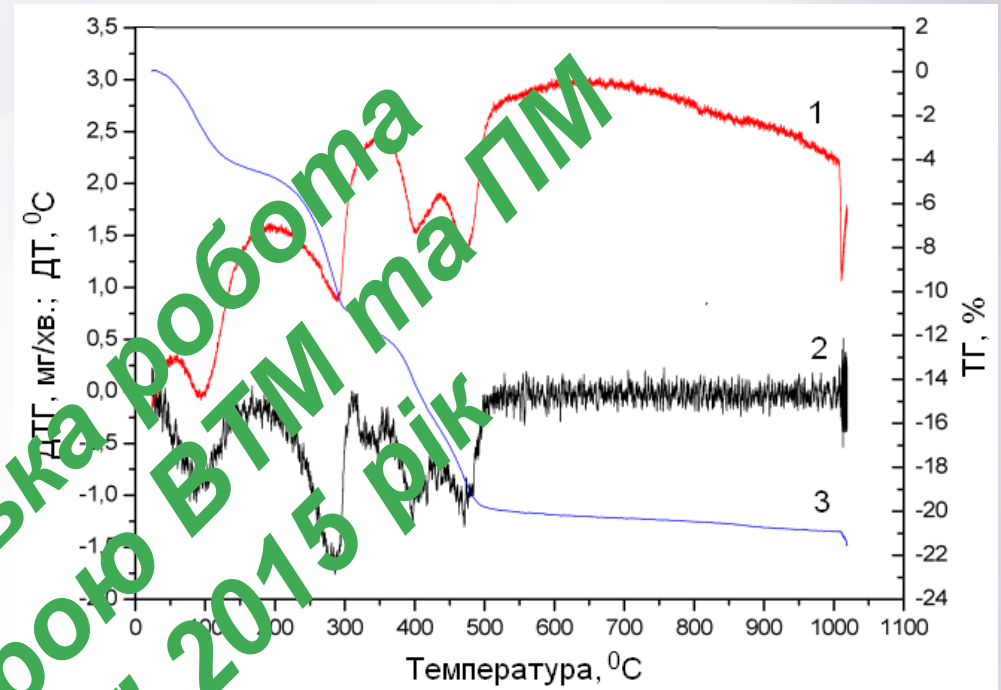
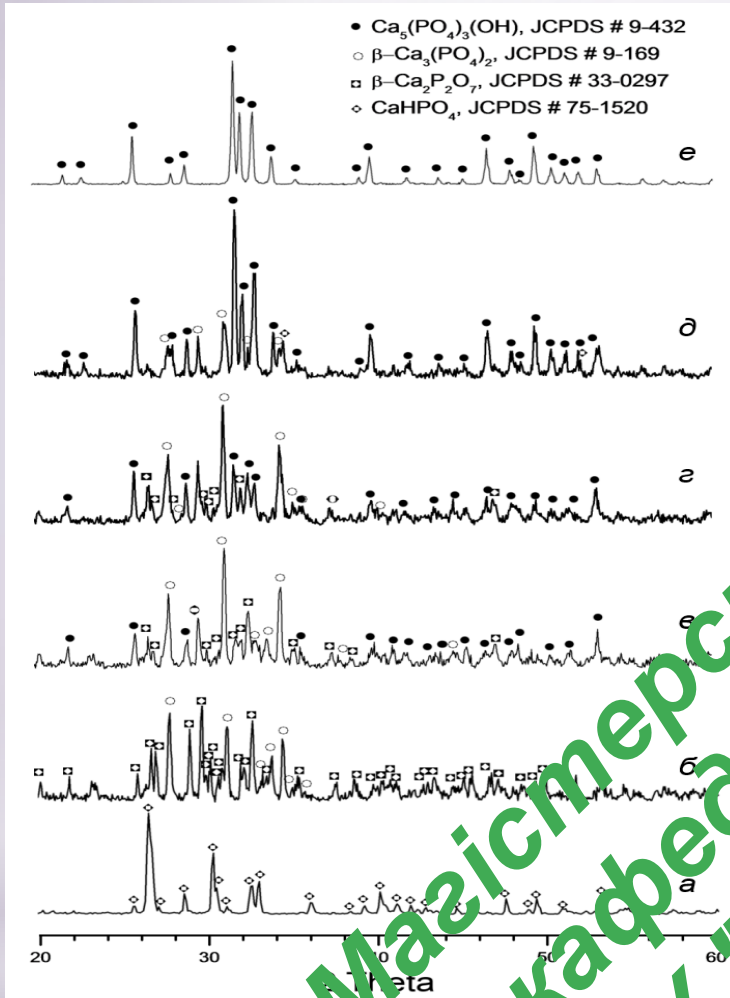
*отримано термообробкою в дходів карборундових електродів у сонячній печі
у відділі 50 ІПМ НАН України*

Технологічна схема отримання кальційфосфатної біокераміки



Магістерська робота
за кафедрою ВТМ та ПМ
ІНТУУ "КПІ" 2015 рік

I. БІОКЕРАМІКА НА ОСНОВІ БГА ТА МОНЕТИТУ

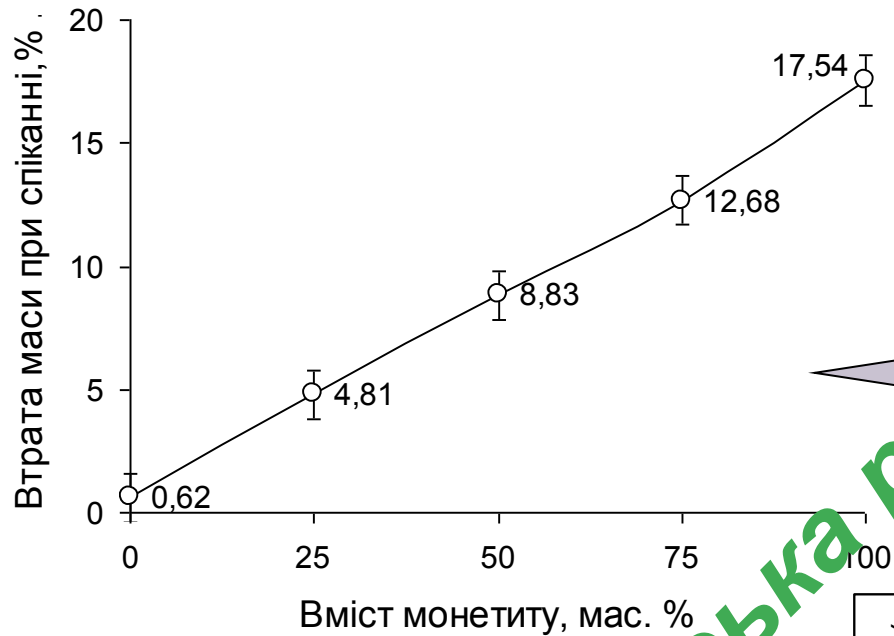


1 - ДТ; 2 - ДТГ; 3 - ТГ

Результати ДТГА вихідного монетиту

а - вихідний монетит; б - монетит після спікання,
в - 25 мас. % БГА, г - 50 мас. % БГА, д - 75 мас. % БГА,
е - БГА після спікання

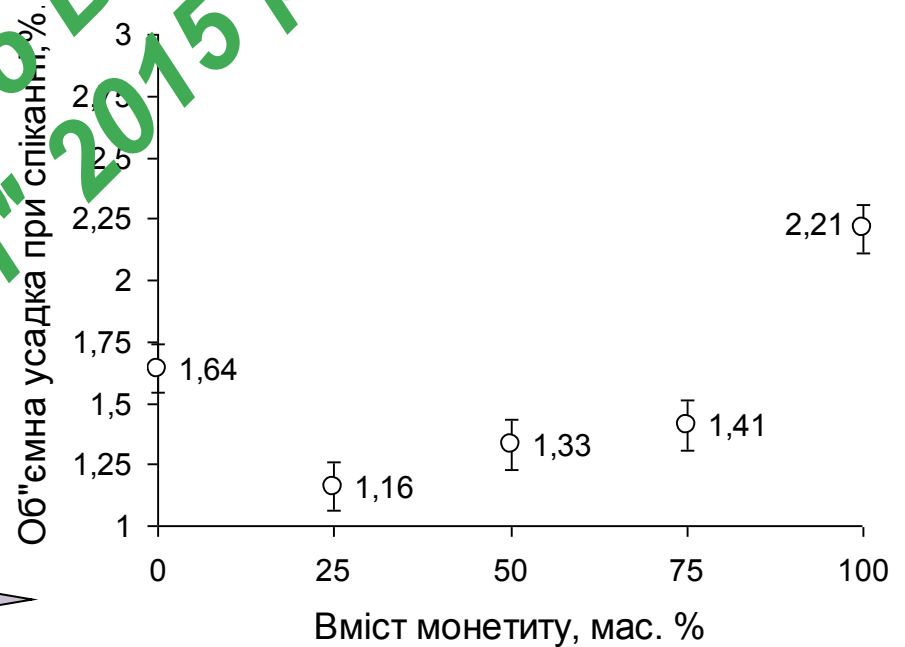
Результати РФА вихідного монетиту і кальційфосфатної кераміки в залежності від вихідного складу



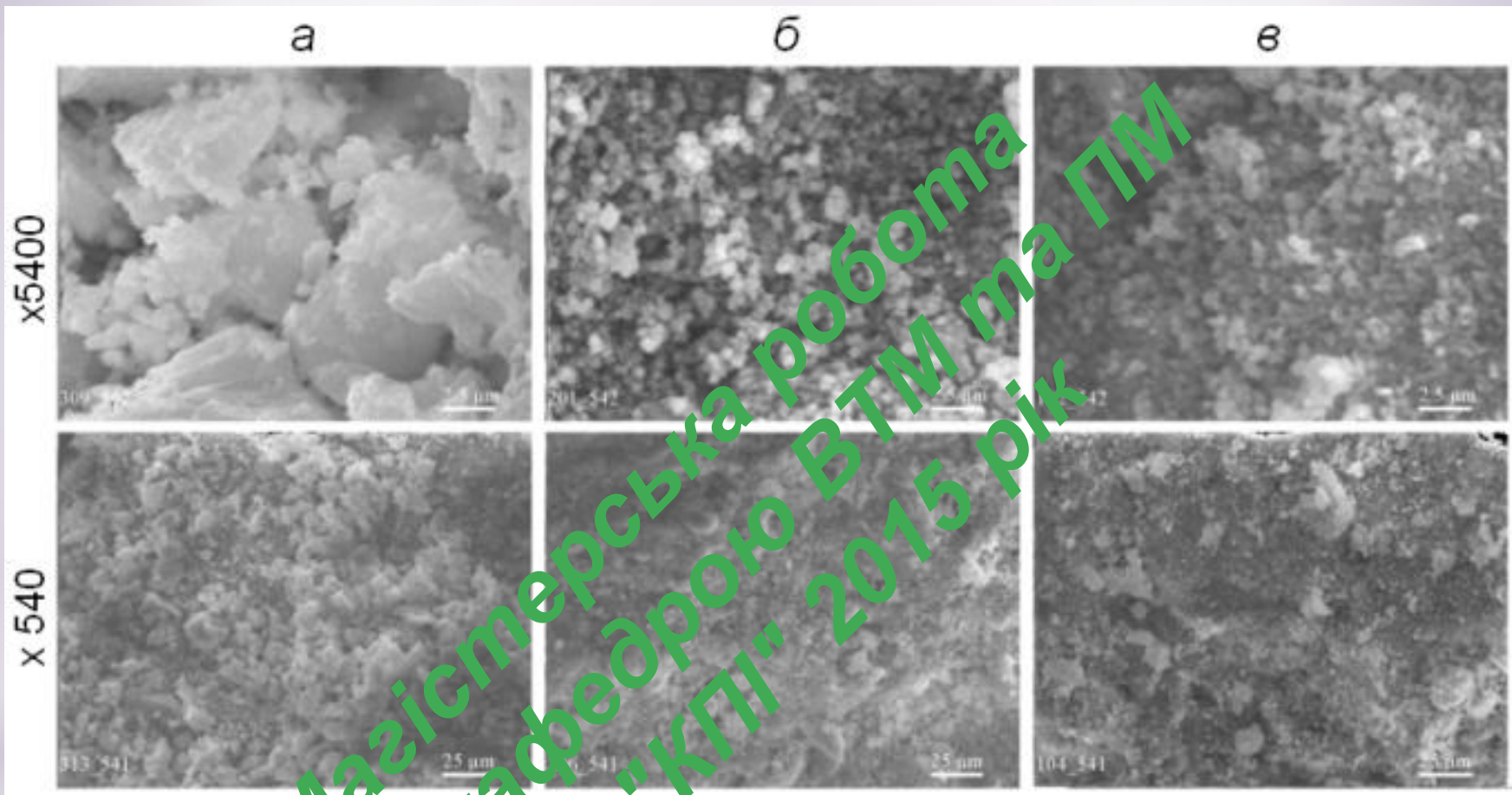
Залежність втрати маси при спіканні зразків кальційфосфатної кераміки від складу вихідної суміші



Залежність об'єму усадки при спіканні зразків кальційфосфатної кераміки від складу вихідної суміші

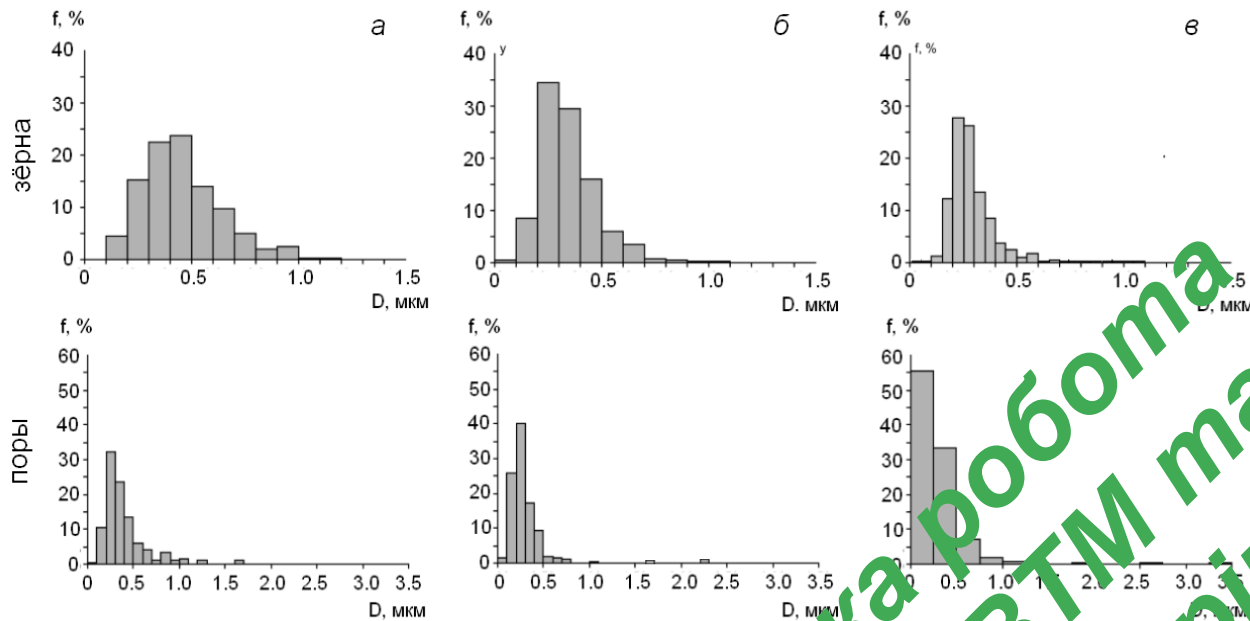


Магістерська робота
 за кафедрою ВТМ та ТМ
 НТУУ "КПІ" 2015 рік



а – 25 мас. % БГА, б – 50 мас. % БГА, в – 75 мас. % БГА

Мікроструктура кальційфосфатної біокераміки в залежності від вихідного складу

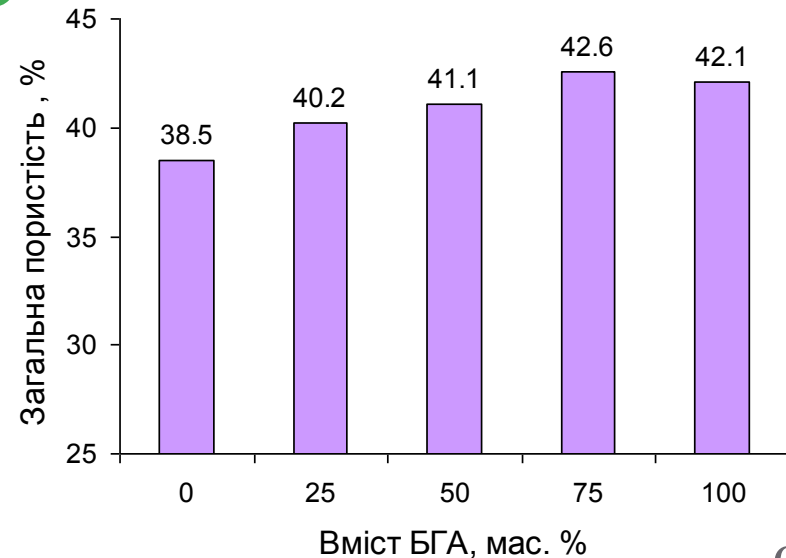


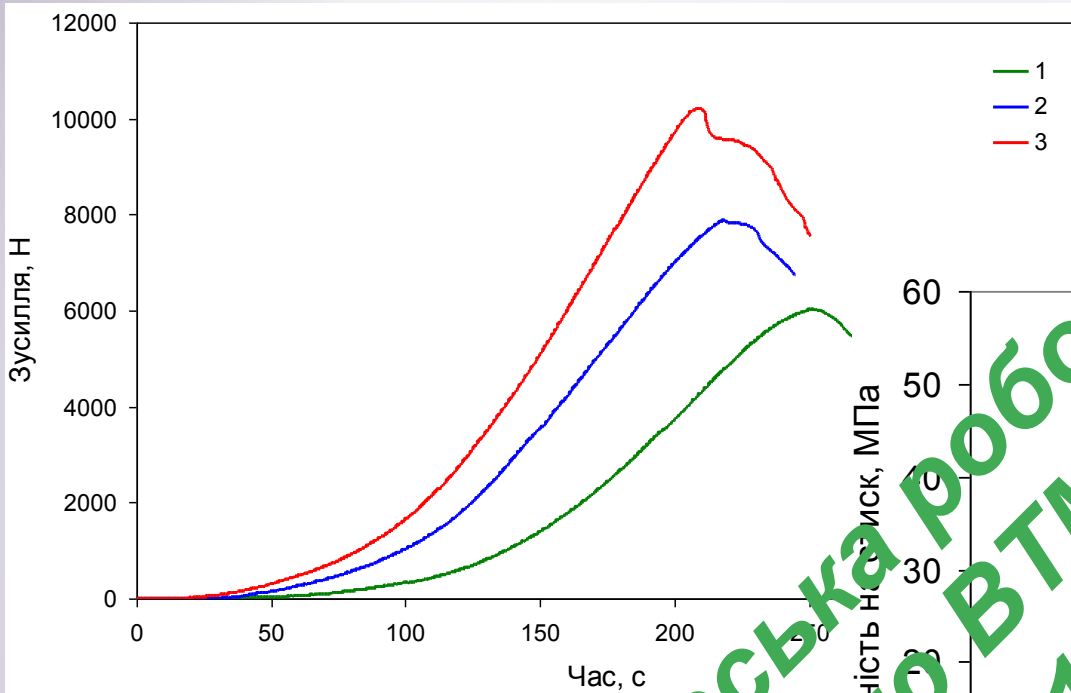
а – 25 мас. % БГА,
 б – 50 мас. % БГА,
 в – 75 мас. % БГА

**Розподіл зерен та пор
 за розміром в кераміці
 в залежності від
 вихідного складу**

Результати аналізу структури кальційфосфатної кераміки в залежності від складу вихідної суміші

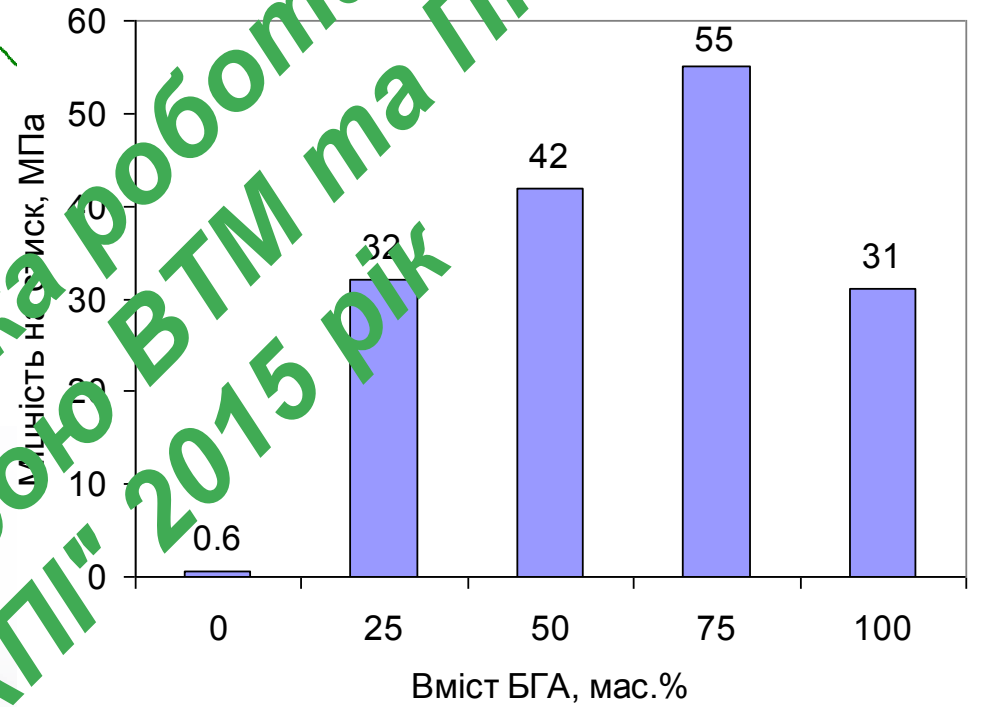
Параметри структури	Вміст БГА у вихідній суміші, мас. %					
	Пори			Зерна		
	25	50	75	25	50	75
Мінімальне значення, мкм	0,07	0,09	0,11	0,14	0,02	0,02
Максимальне значення, мкм	1,69	2,26	3,28	1,17	1,09	1,10
Середнє значення, мкм	0,38	0,37	0,40	0,47	0,32	0,29
СКВ, мкм	0,24	0,25	0,27	0,17	0,12	0,14
Коефіцієнт варіації, %	0,63	0,68	0,68	0,36	0,38	0,48





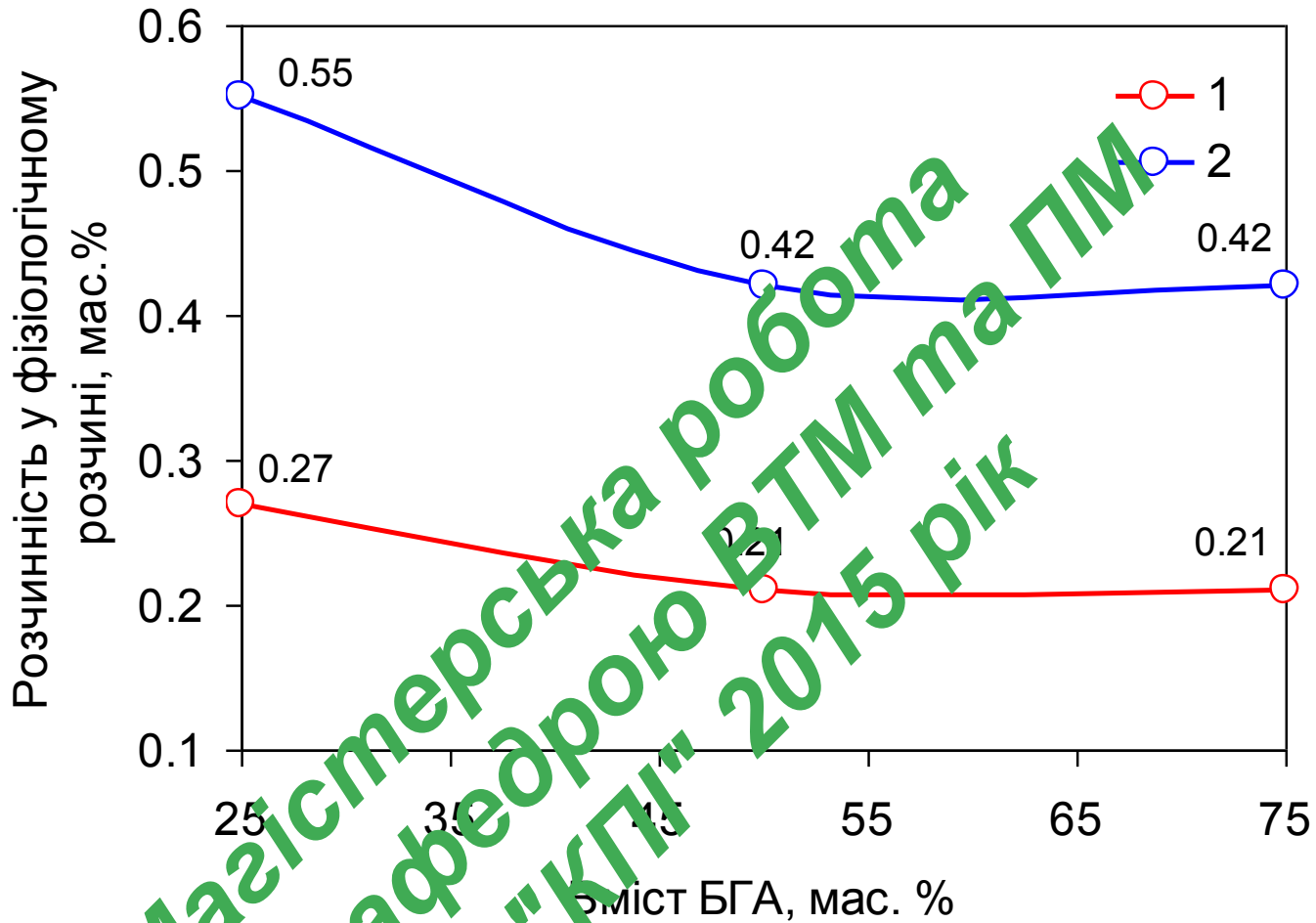
1 – 25 мас. % БГА,
 2 – 50 мас. % БГА,
 3 – 75 мас. % БГА

Діаграма навантаження при стиску кальційфосфатної біокераміки в залежності від вихідного складу



Залежність міцності на стиск від вихідного складу кальційфосфатної біокераміки

Магістерська робота
 за кафедрою ВТМ та ПМ
 НТУУ "КПІ" 2015 рік



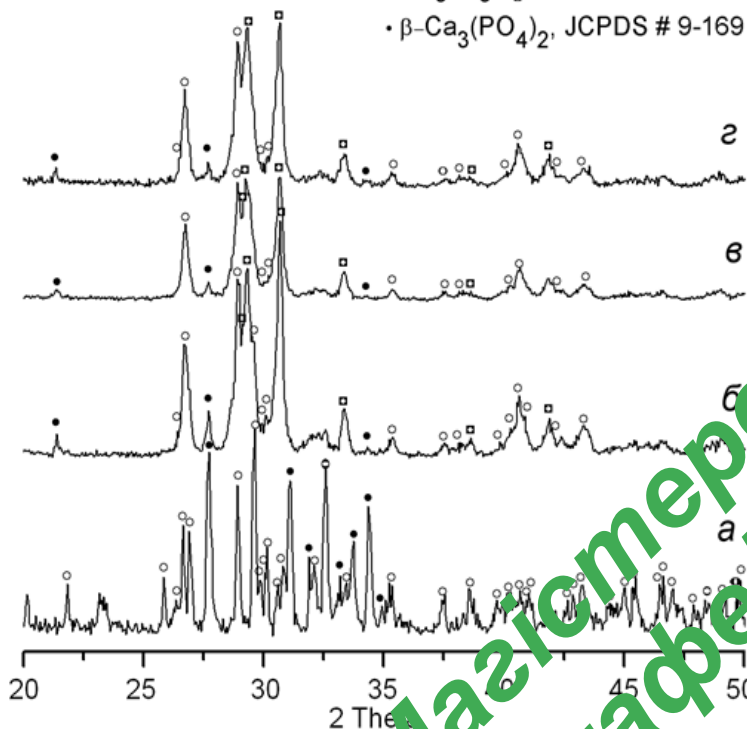
1 – 14 діб ; 2 – 30 діб

Залежність швидкості біорезорбції від вихідного складу кальційфосфатної біокераміки

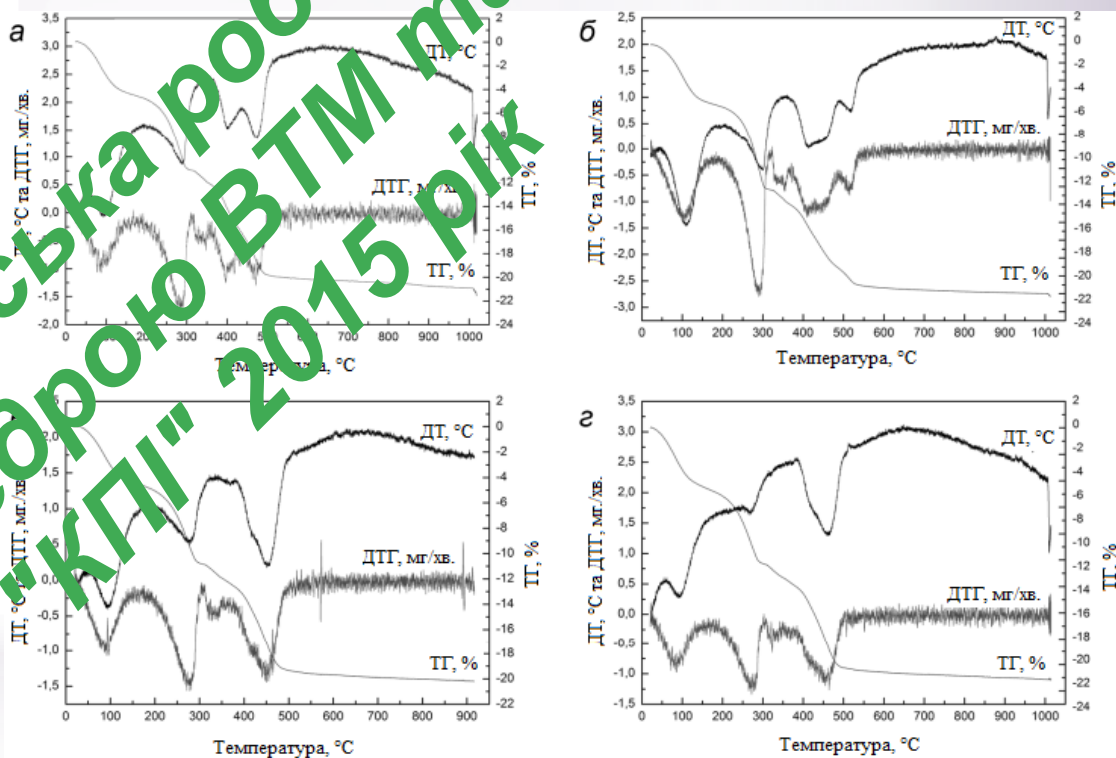
II. БІОКЕРАМІКА НА ОСНОВІ МОНЕТИТУ ТА НАНОДИСПЕРСНОГО ДІОКСИДУ КРЕМНІЮ

- $\beta\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$, JCPDS # 33-0297
- $\text{Ca}_3(\text{Si}_3\text{O}_9)$, JCPDS # 72-1396
- $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, JCPDS # 9-169

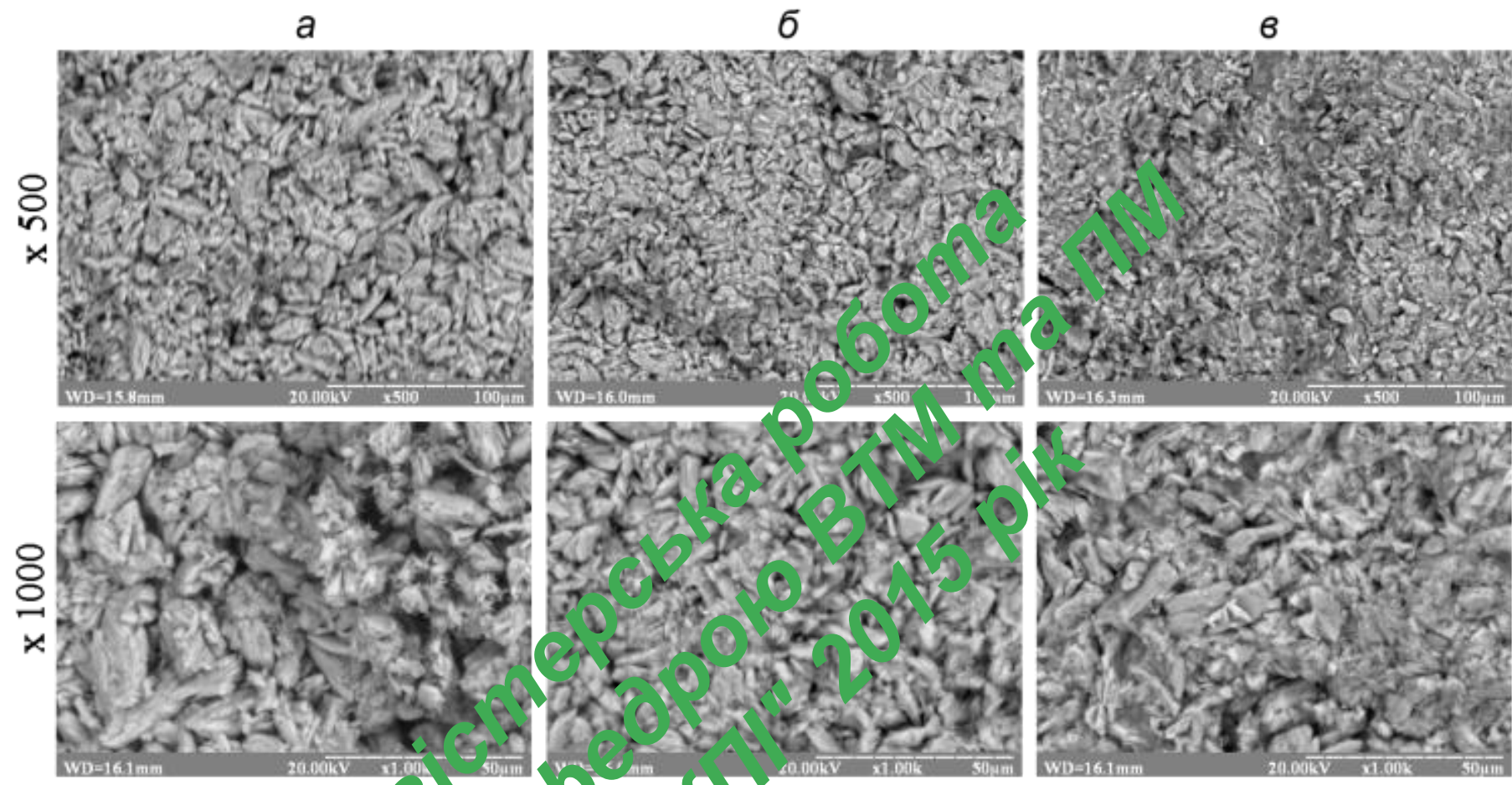
- а – 100 мас.% монети́ту,
- б – 5 мас.% SiO_2 ,
- в – 10 мас.% SiO_2 ,
- г – 15 мас.% SiO_2



Результати РФА
кальційфосфатної кераміки



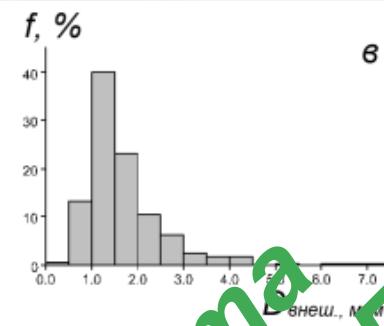
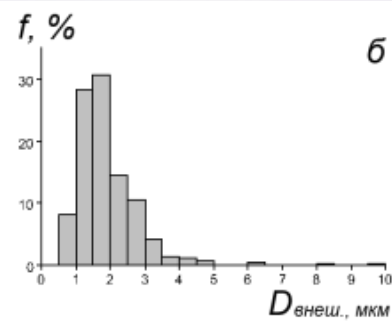
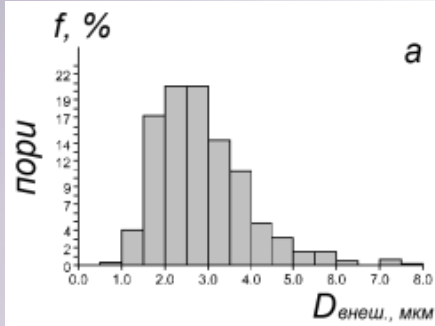
Результати ДТГА



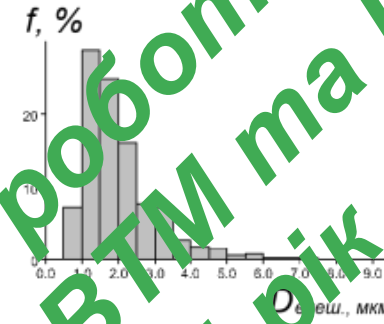
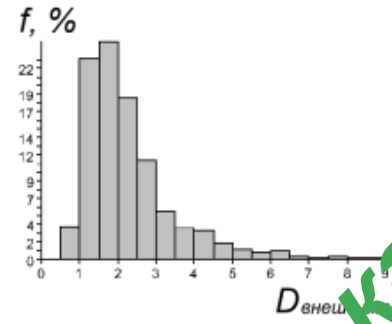
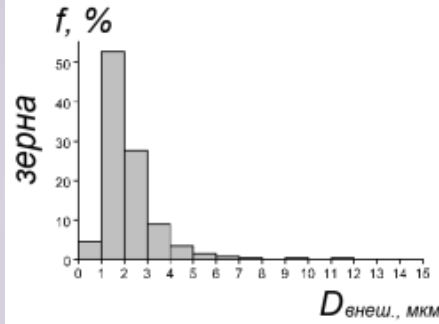
а – 5 мас.% SiO₂, б – 10 мас.% SiO₂, в – 15 мас.% SiO₂

Структура кальційфосфатної кераміки

Магістерська робота
за кафедрою ВТМ та ПМ
НТУУ "КПІ" 2015 рік



а – 5 мас.% SiO₂,
 б – 10 мас.% SiO₂,
 в – 15 мас.% SiO₂



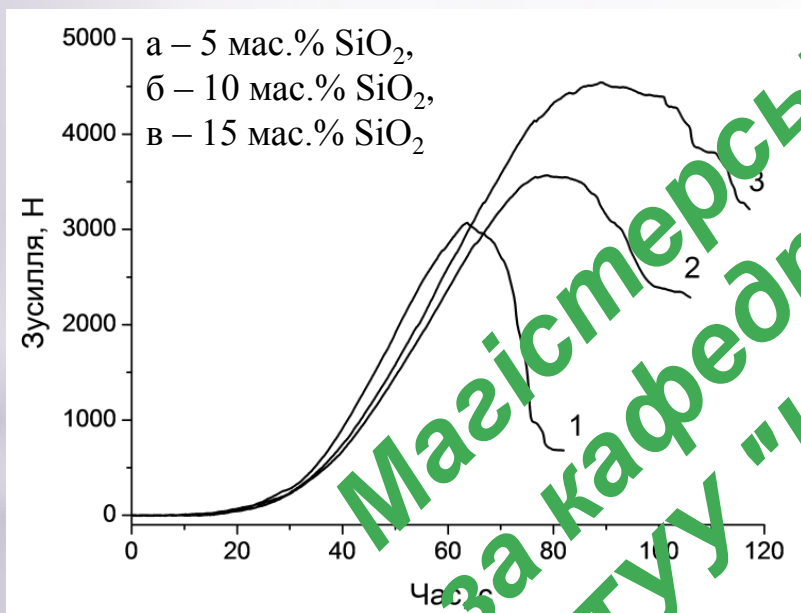
Розподіл пор та зерен за розміром у зразках кераміки

Результати аналізу структури кераміки в залежності від складу вихідної суміші

Параметри структури	Пори			Зерна		
	Вміст SiO ₂ у вихідній суміші, % (мас.)					
	5	10	15	5	10	15
Мінімальний розмір, мкм	0,83	0,57	0,21	0,65	0,53	0,49
Середній розмір, мкм	2,85	1,90	1,68	2,26	2,18	2,04
СКВ, мкм	1,06	0,90	0,86	1,22	1,24	1,07
Коефіцієнт варіації, %	0,60	0,47	0,51	0,54	0,57	0,52

Властивості кераміки в залежності від складу вихідної суміші

Вміст SiO ₂ у вихідній суміші, % (мас.)	Зміна параметрів при спіканні, ±0,01%		Пористість, ±0,05%	Міцність на стиск, ±1 МПа
	$\Delta V/V_0$	$\Delta m/m_0$		
0	2,2	17,5	41,5	0,6
5	1,2	16,0	43,5	16,4
10	1,3	13,0	45,2	19,0
15	1,5	13,0	46,8	24,3



Діаграма навантаження на стиснення зразків кераміки

Результати дослідження біокераміки in vitro в залежності від вихідного складу

Вміст SiO ₂ у вихідній суміші, % (мас.)	Розчинність протягом 2 діб, ±0,03% (мас.)		
	фізіологічний розчин	морська вода	штучна плазма крові
5	0,26	0,18	0,71
10	0,47	0,45	0,77
15	0,77	0,54	2,03

ВИСНОВКИ

1. На основі дослідження структури та властивостей кальційфосфатної біокераміки на основі біогенного гідроксиапатиту та монетиту встановлено, що:

- при спіканні сумішей біогенного гідроксиапатиту та монетиту з вмістом монетиту у кількості понад 25 мас. % відбувається часткове розкладання біогенного гідроксиапатиту під впливом фазових перетворень та твердофазних реакцій, які відбуваються за рахунок монетиту, та формуванню поліфосфатної біокераміки, що містить фази гідроксиапатиту, β -трикальційфосфату та β -пірофосфату кальція у різному співвідношенні в залежності від вихідного складу;
- збільшення вмісту біогенного гідроксиапатиту у складі кальційфосфатної біокераміки приводить до формування структури з більш великим розподілом зерен та пор за розміром;
- для всіх отриманих матеріалів доля відкритої пористості складає понад 0,97, є позитивною характеристикою для біоматеріалів з точки зору циркуляції рідин в організмі та проростання кісткової тканини;
- введення монетиту до складу кальційфосфатної кераміки створює ефект зміцнення, в 1,5 р. підвищуючи міцність кераміки, за рахунок фазових перетворень в матеріалі та виникнення ефекту зв'язування зерен;
- швидкість розчинення отриманої кальційфосфатної кераміки є невисокою, тому матеріали можуть бути перспективними у випадку заповнення губчатих ділянок кісткової тканини в ортопедії та травматології при необхідності невисокої швидкості резорбції.

2. На основі дослідження структури та властивостей кальційфосфатної біокераміки на основі гідроортофосфату кальцію (монетиту) та нанодисперсного діоксиду кремнію встановлено, що:

- додавання діоксиду кремнію до монетиту у кількості до 15 % пригнічує перекристалізацію β -пірофосфату кальцію в β -трикальційфосфат, що відбувається при спіканні при температурі 500 °C у порівнянні з чистим монетитом;
- збільшення вмісту діоксиду кремнію у вихідному складі приводить до зростання міцності від 16 до 24 МПа за рахунок фазових перетворень та реакцій, що відбуваються при спіканні, що створює додатковий ефект зв'язування зерен та зміцнення матеріалу;
- одержані матеріали є розчинними в усіх використаних модельних рідинах (ізотонічний фізіологічний розчин, SBF, морська вода), вже в перші дві доби перебування у них.

3. На основі проведених досліджень можна зробити висновок про перспективність застосування отриманої кальційфосфатної біокераміки обох типів для заміщення дефектів губчатої кісткової тканини в ортопедії, травматології та стоматології в залежності від лікувальних особливостей та необхідної швидкості резорбції матеріалу в організмі.

4. Отримані матеріали передано для подальших досліджень ефективності клонування стовбурових клітин кісткового мозку людини в присутності зразків отриманої біокераміки в Інститут травматології та ортопедії НАМН України.

Апробація результатів

Савкова І. І., Сич О. Є., Товстоног А. Б. Дослідження процесів спікання та структуроутворення біокераміки в системі гідроксиапатит - монетит // V Міжнародна конференція студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології". м. Київ, Україна, 9-11 квіт. 2014 р. - м. Київ, Україна, 2014. - С. 152.

Сич Е.Е., Пинчук Н.Д., Товстоног А.Б., Голозкова М.Е., Котлярчук А.В., Евич Я.И., Скороход В.В., **Савкова И. И.** Структура и свойства кальцийфосфатной керамики, полученной на основе монетита и биогенного гидроксиапатита // Порошковая металлургия. - 2014. - № 7/8. - С. 58-68.

Магістерської дисертація **Савкової І. І.** "**Структура та властивості кальційфосфатної кераміки медичного призначення**" виконана в рамках теми відомчого замовлення III-27-12 (Ц) "Синтез та дослідження складнолегованих неорганічних і композиційних матеріалів, споріднених до тканин живих організмів і здатних до цілеспрямованого впливу на процеси відновлення кісток", розділі 2 "Синтез та дослідження властивостей біоактивних композиційних матеріалів на основі фосфатів кальцію" (0112U000815, 2012–2015 рр.) Інституту проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАНУ