

НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ
«КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ»

ІНЖЕНЕРНО-ФІЗИЧНИЙ ФАКУЛЬТЕТ

КАФЕДРА ВИСОКОТЕМПЕРАТУРНІ МАТЕРІАЛИ ТА ПОРОШКОВА
МЕТАЛУРГІЯ

Магістерська дисертація

зі спеціальності 8.05040303 Композиційні та порошкові матеріали, покриття

на тему:

**Структура та властивості кальційфосфатної кераміки медичного
призначення**

Structure and properties of calciumphosphate ceramics for medical purposes

Виконала: студентка 6
курсу, групи ФК-31м

Савкова Ірина Ігорівна

Науковий керівник

д.т.н., проф. Скороход В.В.

Київ – 2015 р.

РЕФЕРАТ

Магістерська дисертація виконана в обсязі 90 сторінок, містить 18 рисунків, 9 таблиць та 70 бібліографічних посилань.

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

Об'єкт дослідження: кальційфосфатна керамка на основі біогенного гідроксиапатиту $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$ та гідроортофосфату кальцію (монетиту) CaHPO_4 ; кальційфосфатна керамка 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, досліди *in vitro*.

Досліджено структуру та властивості кальційфосфатної кераміки двох типів в залежності від вихідного складу компонентів. Проведено аналіз зв'язку структури біокераміки з її механічними характеристиками. Досліджено розчинність зразків кальційфосфатної кераміки в модельних середовищах (фізіологічному розчині, штучній плазмі крові та морській воді), які імітують середовище живого організму.

Встановлено, що отримана кальційфосфатна біокераміка є перспективною для застосування в ортопедії, травматології та стоматології та може бути використана для заміщення дефектів губчатої кісткової тканини в залежності від вікових особливостей та необхідної швидкості резорбції матеріалу в організмі.

Ключові слова (словосполучення): КАЛЬЦІЙФОСФАТНА БІОКЕРАМІКА,
СПІКАННЯ, СТРУКТУРА, ФАЗОВИЙ СКЛАД, МІЦНІСТЬ,
БІОРЕЗОРБЦІЯ, ІМПЛАНТАТ.

ABSTRACT

Magister thesis consists of 90 pages, 18 figures, 9 tables and 70 references.

The aim of the work is study of regularities of formation structure and properties of calcium phosphate bioceramics for further practical application in medical osteoplastica.

The object of the study is calcium phosphate ceramics based on biogenic hydroxyapatite $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$ and dicalcium phosphate (monetite) CaHPO_4 ; calcium phosphate ceramics based on dicalcium phosphate (monetite) CaHPO_4 and nanosized silica SiO_2 .

Subject of study is influence of starting composition on structure and properties of calcium phosphate ceramics.

Methods: X-ray analysis, differential thermogravimetric analysis, scanning electron microscopy, methods of computer analysis of the samples microstructure using analyzer "SIAMS 600", methodology for determining the density, porosity, compressive strength, experiments in vitro.

Structure and properties of calcium phosphate ceramics two types depending on the starting composition have been investigated. The correlation of structure and mechanical properties of bioceramics was analyzed. Dissolution of samples of calcium phosphate ceramics was researched in model liquids (isotonic saline, SBF, seawater) that that mimic medium a living organism.

It was established that prepared calcium phosphate ceramics is perspective for filling trabecular bone cavities in orthopedics, traumatology and stomatology depending on age features and necessary resorption rate of material.

Key words (phrases): CALCIUM PHOSPHATE BIOCERAMICS, SINTERING, STRUCTURE, PHASE COMPOSITION, STRENGTH, BIORESORPTION, IMPLANT.

ВИСНОВКИ

1. На основі проведеного огляду літератури показано перспективність кальційфосфатних матеріалів для отримання кераміки медичного призначення та визначено об'єкти дослідження.

2. Отримано пористу кальційфосфатну біокераміку двох типів:

- на основі біогенного гідроксиapatиту та гідроортофосфату кальцію (монетиту) при співвідношенні вихідних матеріалів 25:75, 50:50 та 75:25 мас. %;

- на основі гідроортофосфату кальцію (монетиту) та нанодисперсного діоксиду кремнію при співвідношенні вихідних матеріалів 95:5, 90:10 та 85:15 мас. %.

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

- при спіканні сумішей біогенного гідроксиapatиту та монетиту з вмістом монетиту у кількості понад 25 мас. % відбувається часткове розкладання біогенного гідроксиapatиту під впливом фазових перетворень та твердофазних реакцій, які відбуваються за рахунок монетиту, та формуванню поліфосфатної біокераміки, що містить фази гідроксиapatиту, β -трикальційфосфату та β -пірофосфату кальція у різному співвідношенні в залежності від вихідного складу;

- збільшення вмісту біогенного гідроксиapatиту у складі кальційфосфатної біокераміки приводить до формування структури з більш вузьким розподілом зерен та пор за розміром;

- пористість кальційфосфатної біокераміки не залежить від складу вихідної суміші та становить 40-42 %, що пов'язано з протіканням таких конкуруючих процесів як фазові перетворення та усадка. 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. Міцність на стиск (руйнуюче напруження σ_p) поліфосфатної кераміки складає 32-55 МПа та зростає зі збільшенням вмісту БГА, та є близькою до міцності губчастої кістки людини;

- 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.

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

- додавання нанодисперсного діоксиду кремнію у кількості 5-15 мас. % до монетиту при спіканні призводить до фазових перетворень та твердофазних реакцій, в результаті яких утворюється багатофазна кераміка, що містить β -пірофосфат кальцію, воластоніт та домішки β -трикальційфосфату;

- додавання діоксиду кремнію до монетиту у кількості до 15 % пригнічує перекристалізацію β -пірофосфату кальцію в β -трикальційфосфат, що відбувається при спіканні при температурі 500 °С у порівнянні з чистим монетитом;

- збільшення кількості діоксиду кремнію у вихідному складі приводить до формування більш рівномірної порової структури та в 4 рази зменшує мінімальний розмір пор в кераміці при загальній пористості 43,5-46,8%;

- 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.

5. 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 вікових особливостей та необхідної швидкості резорбції матеріалу в організмі.

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

CONCLUSIONS

1. Based of the review of literature it was shown the perspective of calcium phosphate materials for production of ceramics for medical application and defined objects of research.

2. Two types of porous calcium phosphate bioceramics have been prepared:

- based on biogenic hydroxyapatite and dicalcium phosphate (monetite) with correlation of starting materials 25: 75, 50: 50 and 75:25 wt. %;

- based on dicalcium phosphate (monetite) and nanosized silica with correlation of starting materials 95: 5, 90: 10 and 85:15 wt. %.

3. According to the investigation of structure and properties of calcium phosphate bioceramics based on biogenic hydroxyapatite and monetite it was established that:

- during sintering of mixtures of biogenic hydroxyapatite and monetite with content of monetite in amount more than 25 wt. % the partial decomposition of biogenic hydroxyapatite take place due to the phase transformations and solid-phase reactions that is due to monetite and formation of polyphosphate bioceramics that contains the phases of hydroxyapatite, β -tricalcium phosphate and β -calcium pyrophosphate in different correlation depending on the starting composition;

- increasing of biogenic hydroxyapatite content in composition of calcium phosphate bioceramics leads to formation of structure with more narrow grains and pore size distribution;

- porosity of calcium phosphate bioceramics does not depend on composition of starting mixture and is equal to 40-42 %, that it is related to such competitive processes as phase transformations and densification. The open porosity for all prepared materials is more than 0.97 of the total porosity that is a positive feature for biomaterials in terms of the circulation of body fluids and bone tissue ingrown;

- addition of monetite to calcium phosphate ceramics creates the effect of strengthening and 1.5 times increased the strength of ceramics due to the phase transformation in materials and occurrence the effect of grains bonding. The compressive strength (fracture load σ_p) of polyphosphate ceramics is 32-55 MPa and increase with increasing of BHA content, and is near to strength of human bone;

- dissolution rate of prepared calcium phosphate ceramics is not high, that is why materials can be perspective in case of filling trabecular bone cavities in orthopedics and traumatology at low rates necessary resorption.

4. According to the investigation of structure and properties of calcium phosphate bioceramics based on dicalcium phosphate (monetite) and nanodised silica it was established that:

- addition of silica to monetite in an amount of 5-15 wt. % leads to phase transformations and solid-phase reactions during sintering in which polyphase ceramics obtained containing β -calcium pyrophosphate, wollastonite and β -tricalcium phosphate admixtures;

- addition of silica to monetite in an amount more than 15 wt. % represses recrystallization of β - calcium pyrophosphate to β -tricalciumphosphate that takes place during sintering at 500 °C in comparison to pure monetite;

- increasing of silica content in starting composition leads to formation of more homogeneous porosity structure and 4 times decrease minimal pore size low with total porosity of 43.5-46.8%;

- increasing of silica content in starting composition leads to increasing of compressive strength from 16 to 24 MPa due to phase transformations and reactions that take place during sintering that creates the additional effect of grains bonding and strengthening of material;

- prepared materials are soluble in all used model liquids (isotonic saline, SBF, seawater) during first 24 hours.

5. According to the research can be concluded that prepared calcium phosphate ceramics both types is perspective for filling trabecular bone cavities in

orthopedics, traumatology and stomatology depending on age features and necessary resorption rate of material.

6. Prepared materials were transferred to Institute of Traumatology and Orthopedics of NAMS of Ukraine for further research of the efficiency of cloning stem stromal bone marrow cells of human in the presence of prepared bioceramics.