



УКРАЇНА

(19) UA

(11) 122001

(13) U

(51) МПК

C04B 35/22 (2006.01)

C04B 35/447 (2006.01)

МІНІСТЕРСТВО
ЕКОНОМІЧНОГО
РОЗВИТКУ І ТОРГІВЛІ
УКРАЇНИ

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

(21) Номер заявки:	u 2017 06332	(72) Винахідник(и):	Зінченко Віктор Федосійович (UA), Павлінчук Світлана Олександрівна (UA), Бобицький Ярослав Васильович (UA), Бариляк Адріана Ярославівна (UA)
(22) Дата подання заявки:	21.06.2017	(73) Власник(и):	ФІЗИКО-ХІМІЧНИЙ ІНСТИТУТ ІМЕНІ О.В. БОГАТСЬКОГО НАЦІОНАЛЬНОЇ АКАДЕМІЇ НАУК УКРАЇНИ, вул. Люстдорфська дорога, 86, м. Одеса, 65080 (UA)
(24) Дата, з якої є чинними права на корисну модель:	26.12.2017		
(46) Публікація відомостей про видачу патенту:	26.12.2017, Бюл.№ 24		

(54) СПОСІБ ОДЕРЖАННЯ БІОСУМІСНОЇ ПОРУВАТОЇ КЕРАМІКИ

(57) Реферат:

Спосіб одержання біосумісної поруватої кераміки на основі апатиту з добавкою оксиду включає приготування шихти, її термообробку та відокремлення цільового продукту. Шихту готують шляхом змішування вихідних реагентів. При цьому як апатит використовують фтороapatит, як добавки оксиду - гідроксид алюмінію, а термообробку здійснюють у ступінчастому режимі при температурах 650 °C, 1000 °C та 1350 °C з витримкою на кожному ступені протягом 2 год.

UA 122001 U

Корисна модель належить до матеріалознавства, а саме до створення матеріалів багатофункціонального призначення для застосування як біологічно активних імплантаційних матеріалів.

До таких матеріалів належать поруваті спечені зразки кальцієвих гідроксіапатитів, що мають загальну формулу $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$. Зазвичай такі матеріали мають перевагу в тому, що цілком зростають з натуральною кісткою. Проте, вони мають достатньо низьку міцність на розтягування. Відомий спосіб підвищення міцності матеріалу, для чого додають до гідроксіапатиту частково стабілізований діоксид цирконію. Проте, твердотільна реакція на повітрі при температурі 1200 °C добавки з гідроксіапатитом призводить до його розкладання з вивільненням водяної пари та утворення окремої фази трикальційфосфату та фази на основі діоксиду цирконію [див. Каназава Т. Неорганические фосфатные материалы / Пер. с англ., под ред. А.П. Шпака, В.Л. Карбовского. - К.: Наукова думка, 1998]. Наведений вище спосіб обрано прототипом. Спосіб за прототипом здійснюють у шість етапів:

1. Синтез кальцієвого гідроксіапатиту.
2. Відмивання, висушування й подрібнення матеріалу.
3. Приготування частково стабілізованого діоксиду цирконію.
4. Подрібнення частково стабілізованого діоксиду цирконію.
5. Змішування кальцієвого гідроксіапатиту з частково стабілізованим діоксидом цирконію.
6. Прожарювання шихти при 1200 °C.

Це робить процес приготування матеріалу досить тривалим, а також призводить до розкладання основи матеріалу - гідроксіапатиту, а отже - зниження біосумісності всього матеріалу. Тому для запобігання чи зменшення розкладання гідроксіапатиту прожарювання проводять у струмені водяної пари, що суттєво ускладнює технологію процесу.

Найближчий аналог співпадає зі способом, що заявляється, в наявності спільних ознак: приготування шихти, її термообробку та відокремлення цільового продукту.

В основу корисної моделі поставлено задачу розроблення способу одержання біосумісної поруватої кераміки, більш стійкої до високотемпературної термічної обробки із збереженням первісної структури та властивостей.

Поставлена задача вирішується тим, що у способі одержання біосумісної поруватої кераміки на основі апатиту з добавкою оксиду, що включає приготування шихти, її термообробку та відокремлення цільового продукту, згідно з корисною моделлю, шихту готують шляхом змішування вихідних реагентів, при цьому як апатит використовують фтороапатит, як добавку оксиду використовують гідроксид алюмінію, а термообробку здійснюють у ступінчастому режимі при температурах 650 °C, 1000 °C та 1350 °C з витримкою на кожній ступені протягом 2 год.

Новим у корисній моделі є те, що шихту готують шляхом змішування вихідних реагентів, при цьому як апатит використовують фтороапатит, як добавку оксиду використовують гідроксид алюмінію, а термообробку здійснюють у ступінчастому режимі при температурах 650 °C, 1000 °C та 1350 °C з витримкою на кожній ступені протягом 2 годин при кожній із зазначених температур.

До складу матеріалу, який одержують наведеним вище способом, входять наступні компоненти (% мас):

$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ -56,66 % мас.; $\text{Al}(\text{OH})_3$ -43,34 % мас., що відповідає співвідношенню фтороапатит: оксид алюмінію, як 2: 1.

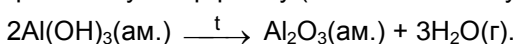
Таким чином, для одержання продукту використовують шихту іншого складу, інші реагенти, а також інші умови термообробки:

- а) термообробку здійснюють ступінчастим нагріванням протягом 2 год. кожного ступеня;
- б) температура термообробки становить 650 °C, 1000 °C та 1350 °C.

Це дозволяє одержати кераміку на основі фтороапатиту з добавкою оксиду алюмінію у чотири стадії.

Причинно-наслідковий зв'язок між сукупністю ознак, що заявляються, та технічним результатом можна пояснити наступним чином.

Ефективність взаємодії зростає порівняно з прототипом через те, що оксид алюмінію утворюється у аморфному (більш активному) стані за схемою:



Масове співвідношення між компонентами підбирають дослідним шляхом.

Заявлені суттєві ознаки дозволяють отримати наступний технічний результат: скоротити час отримання кераміки на основі фтороапатиту з добавкою оксиду алюмінію через зменшення кількості стадій тривалість синтезу значно скорочується (~у 1,5 рази). Отримання біосумісної

поруваної кераміки на основі оксиду алюмінію є ефективнішим, ніж при використанні діоксиду цирконію, завдяки більшій доступності першого.

Приклад 1

Одержано 7,92 г матеріалу кераміки на основі фтороапатиту з добавкою оксиду алюмінію у масовому співвідношенні компонентів 2:1. Для цього 4,00 г фтороапатиту змішують з 3,06 г гідроксиду алюмінію, перетирають до дрібнодисперсного стану й пресують у таблетку під тиском 100 атм., потім вміщують у керамічний тигель й далі, у реактор, що, в свою чергу, знаходиться у горизонтальній електричній печі; таблетку прожарюють послідовно при 650, 1000 та 1350 °С. В останньому випадку піч виходить на режим протягом 3-х год. Після охолодження спік виймають з тигля. Продукт має вигляд таблетки білого кольору; таблетка є дуже міцною і розтирається важко. Вихід становить 7,92 г, або 99 %. Дані рентгенівського фазового аналізу вказують на багатофазність зразка, тобто він є композитом.

Таким чином, даний спосіб перевищує прототип тим, що спрощує умови одержання кераміки і поліпшує її механічні властивості.

На фіг. 1 представлено збільшену фотографію, на якій чітко проглядається порувата структура поруваної апатитової кераміки (збільшення 5х).

Поруватість структури обраховано з використанням програми кількісного аналізу MultiScan. Аналіз проведено на структурах з використанням стереоскопічного мікроскопу Nikon xxx при збільшенні 5х. Усереднена поверхня пор в структурі становить 27,9 %. Розкид розмірів пор в структурі становить від 100 мкм до 1000 мкм. Найбільше пор спостерігається величиною від 100 мкм до 200 мкм. На фіг. 2 показана гістограма розподілу пор за розмірами у синтезованій кераміці за розміром на поверхні 2,35×3,15 мм².

При значному збільшенні (1000х) видно, що матеріал кераміки складається з двох компонент: "світлої" та "темної". Питому кількість "світлої" фази в структурі визначено з використанням програми MultiScan. Для цього попередньо проведено бінаризацію зображення. Встановлено, що "світла" фаза становить 39,6 % структури.

Вимірювання мікротвердості виконано на мікро- і нанотвердомірі фірми CSM. Вимірювання мікротвердості проведено при навантаженні силою 1000 мН, а вимірювання нанотвердості – 10 мН. Вимірювання нанотвердості проведено з метою ідентифікації наявних фаз структури. Механічні властивості структури досліджуються методом індентації і визначаються на підставі вимірювання деформації матеріалу вдавленням індентора з фіксованим зусиллям. Величина сили навантаження індентора і глибина відтиску у матеріалі реєструються в неперервному циклі навантаження-розвантаження. На підставі отриманих кривих залежностей навантаження - глибина відбитку визначено твердість та модуль Юнга. При вимірюваннях мікротвердості використовували індентор Вікерса, а при вимірюваннях нанотвердості - індентор Берковича. Середня величина мікротвердості структури становить 575 HV0,01, причому для "світлої" фази вона становить 667HV0,01, а для "темної" компоненти - 1092HV0,01. Середня величина модуля Юнга становить 103 ГПа, причому для "світлої" фази вона становить 80 ГПа, а для "темної" компоненти - 137 ГПа.

Приклад 2

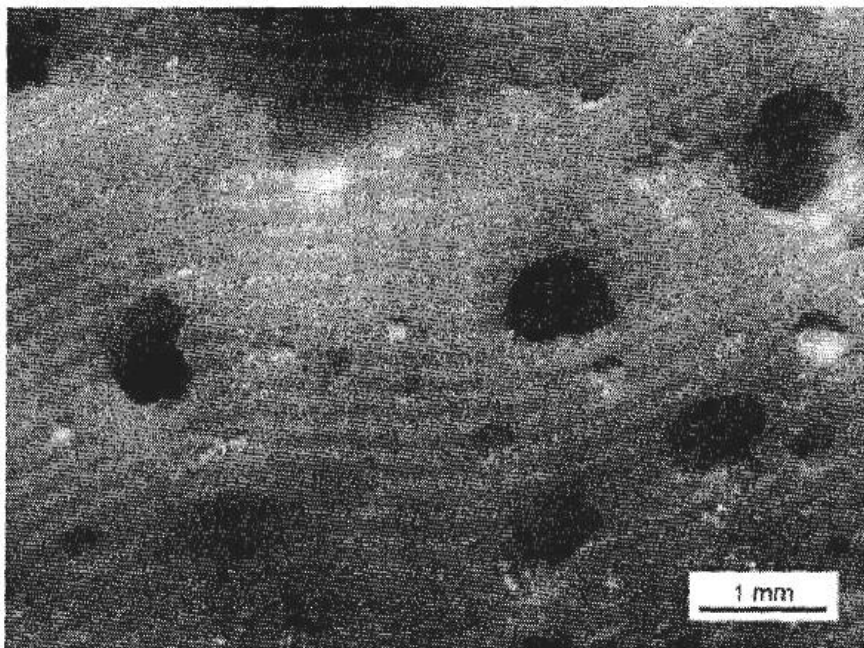
Приготовлено шихту масою 5,06 г для одержання кераміки з масовим співвідношенням компонентів фтороапатит: оксид алюмінію, як: 1:1, і проведено термообробку у тому ж температурному режимі. Отримана таблетка є нетривкою і легко розсипається.

Приклад 3

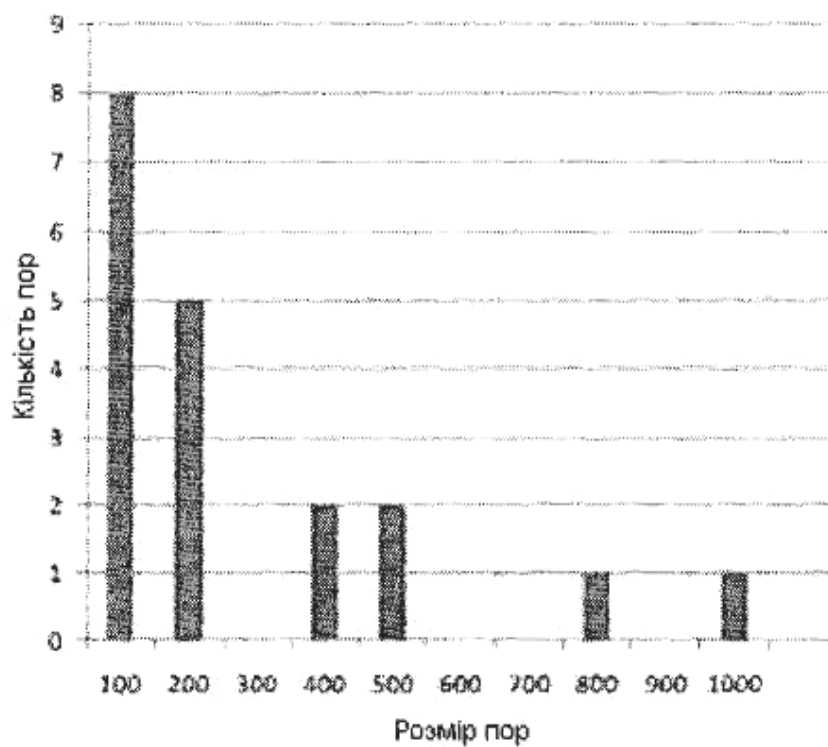
Приготовлено шихту масою 8,12 г для одержання кераміки з масовим співвідношенням компонентів фтороапатит: оксид алюмінію, як: 1:2 і проведено термообробку у тому ж температурному режимі. Отримана таблетка є нетривкою і легко розсипається.

ФОРМУЛА КОРИСНОЇ МОДЕЛІ

Спосіб одержання біосумісної поруваної кераміки на основі апатиту з добавкою оксиду, що включає приготування шихти, її термообробку та відокремлення цільового продукту, який **відрізняється** тим, що шихту готують шляхом змішування вихідних реагентів, при цьому як апатит використовують фтороапатит, як добавку оксиду - гідроксид алюмінію, а термообробку здійснюють у ступінчастому режимі при температурах 650 °С, 1000 °С та 1350 °С з витримкою на кожному ступені протягом 2 год.



Фіг. 1



Фіг. 2

Комп'ютерна верстка А. Крижанівський

Міністерство економічного розвитку і торгівлі України, вул. М. Грушевського, 12/2, м. Київ, 01008, Україна

ДП "Український інститут інтелектуальної власності", вул. Глазунова, 1, м. Київ – 42, 01601