

Waldemar Pyda<sup>1</sup>, Anna Ślósarczyk<sup>2</sup>, Zofia Paszkiewicz<sup>3</sup>, Alicja Rapacz-Kmita<sup>4</sup>, Maria Haberko<sup>5</sup>, Anna Pyda<sup>6</sup>  
Akademia Górniczo-Hutnicza, Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki, al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków

## POLIKRYSTALICZNE TWORZYWA HYDROKSYAPATYTOWE WZMACNIANE WTRĄCENIAMI DWUTLENKU CYRKONU

Ceramikę hydroksyapatytową wzmocnioną wtrąceniami roztworu stałego CaO w ZrO<sub>2</sub> o symetrii tetragonalnej wytworzono drogą prasowania na gorąco mieszaniny nanometrycznych proszków HAp i czystego ZrO<sub>2</sub> o symetrii głównie jednoskośnej. Wprowadzenie 11,9% obj. wtrąceń ZrO<sub>2</sub> nie przeszkodziło w otrzymaniu tworzyw o gęstości przekraczającej 99% gęstości teoretycznej podczas spiekania przez 0,5 godz. w temperaturze 1250°C pod ciśnieniem 25 MPa. Obecność wtrąceń zahamowała istotnie rozrost ziaren osnowy HAp oraz spowodowała wzrost wytrzymałości na zginanie o 80%, tzn. do poziomu 180 MPa. W pracy scharakteryzowano właściwości wyjściowych proszków oraz spieczonych tworzyw, a w szczególności wpływ temperatury spiekania na zagęszczenie, skład fazowy i właściwości mechaniczne kompozytów. Przeprowadzono dyskusję przyczyn wzmocnienia oraz braku negatywnych oznak rozkładu HAp w podwyższonych temperaturach w obecności ZrO<sub>2</sub>.

## POLYCRYSTALLINE HYDROXYAPATITE MATERIALS REINFORCED WITH ZIRCONIA INCLUSIONS

Hydroxyapatite ceramics containing dispersed particles of CaO-ZrO<sub>2</sub> solid solution of tetragonal symmetry were prepared by hot-pressing a mixture of nanometric in size powders of hydroxyapatite (HAp) and pure zirconia. The zirconia and HAp powders were composed of isometric, agglomerated crystallites of ~25 nm and ~80 nm in size, respectively (Fig. 1). The former showed the specific surface area of 42.2±0.2 m<sup>2</sup>/g and the latter of 22.9±0.1 m<sup>2</sup>/g. The zirconia powder was composed of 68.2% of crystallites of monoclinic symmetry and the rest of monoclinic one. The composite powder had the specific surface area of 27.3±0.2 m<sup>2</sup>/g and the morphology imposed by the component powders. The incorporation of zirconia particles into the HAp powder decreased sinterability of the resultant composite powder when compared to the one of pure matrix as is shown in Fig. 2. The pure HAp sintered at temperatures higher than 1150°C showed decreased densities, probably as a consequence of the initiation of HAp decomposition. The increased porosity was responsible for decreasing the modulus of elasticity and bending strength of the HAp materials with the sintering temperature (Fig. 3 and 5). The best densification (>99% theor. dens.) of the composite powder was achieved at 1250°C. X-ray diffraction analysis revealed increased amounts of tetragonal and decreased amounts of monoclinic zirconia with the sintering temperature (Fig. 4). This was a result of the solid solution formation of CaO in ZrO<sub>2</sub>. Calcium could originate from decomposed HAp. Since HAp can maintain an apatite structure even if the Ca content is well below its stoichiometric value, the decomposition product TCP will only be formed when a critical amount of Ca is being transferred to the ZrO<sub>2</sub> particles. The stabilization of tetragonal zirconia at 1250°C requires 5.0 mole % CaO. In this conditions, the reduction of molar ratio Ca/P from 1.667 (stoichiometric HAp) to 1.649 is expected for the stabilization of 11.9 vol % ZrO<sub>2</sub> particles introduced to the system. That is why evidences of HAp decomposition in the X-ray diffraction patterns are not observed (Fig. 4). Some excess of Ca introduced to the starting HAp powder was also conducive to this. The incorporation of zirconia particles into the HAp matrix inhibited greatly grain growth when compared to the pure HAp (Fig. 7). The zirconia inclusions received form of polycrystalline aggregates of crystallites of ~0.06 μm in size. Both transformation toughening and particle dispersion effects contributed to strengthening of the HAp+ZrO<sub>2</sub> composites (Fig. 5). The former mechanism was especially effective in the composites with large amounts of the abstract tetragonal phase (Fig. 6;  $\sigma = 180 \pm 17$  MPa).

### WSTĘP

Hydroksyapatyt, Ca<sub>10</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>(OH)<sub>2</sub>, jest związkiem chemicznie i mineralogicznie podobnym do substancji nieorganicznych budujących tkankę kostną i zęby człowieka. Z tego powodu ceramika hydroksyapatytowa charakteryzuje się najlepszą wśród ceramicznych materiałów implantacyjnych bioaktywnością i biogodnością. Słabe właściwości mechaniczne tworzyw hydroksyapatytowych ograniczają ich medyczne zastosowania do obszarów ciała człowieka, nieprzenoszących znacznych obciążeń, np. młoteczek ucha środkowego. Aby poszerzyć obszary zastosowań HAp, wielu badaczy

próbowało polepszyć jego wytrzymałość mechaniczną i odporność na pękanie poprzez wprowadzenie do osnowy hydroksyapatytowej wtrąceń różnych tlenków, a wśród nich również dwutlenku cyrkonu częściowo stabilizowanego Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [1, 2] lub CaO [3]. W cytowanych pracach materiały kompozytowe zawierające tetragonalne [2] lub regularne [1] wtrącenia ZrO<sub>2</sub> wytwarzano drogą spiekania proszkowych mieszanin hydroksyapatytu i dwutlenku cyrkonu o z góry zadanej ilości tlenu stabilizującego. Celem prezentowanej pracy jest pokazanie możliwości uzyskania kompozytów HAp

<sup>1,5</sup> dr inż., <sup>2</sup> dr hab. inż., <sup>3,4,6</sup> mgr inż.

wzmocnionych tetragonalnymi wtrąceniami  $ZrO_2$  z wykorzystaniem wyjściowo niestabilizowanych proszków  $ZrO_2$  oraz efektu ich stabilizacji zachodzącej w warunkach spiekania.

## CZEŚĆ DOŚWIADCZALNA

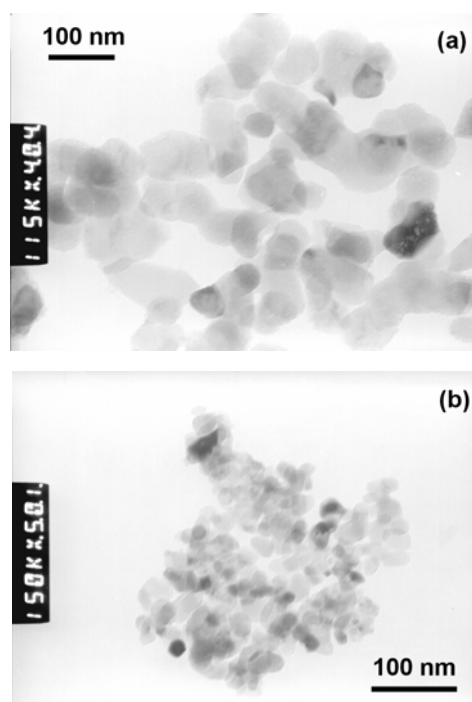
Metoda otrzymywania jednorodnej mieszaniny nanometrycznych proszków hydroksyapatytu i  $ZrO_2$  obejmowała etap przygotowania krystalicznego proszku  $ZrO_2$  oraz etap syntezy hydroksyapatytu metodą mokrą [4], którą prowadzono w obecności wcześniej przygotowanego proszku  $ZrO_2$ . Udział objętościowy cząstek  $ZrO_2$  w mieszaninie wynosił 11,9% obj. Proszek  $ZrO_2$  preparowano metodą strącania osadu uwodnionego tlenku cyrkonu z wodnego roztworu  $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$  (cz.; 1,5M) za pomocą wody amoniakalnej. Pozbawiony salmiaku i wysuszony osad prażono przez 1 godz. w temperaturze  $650^\circ C$  oraz mielono w młynie mieszadłowym przez 2 godz. w etanolu za pomocą mielników z  $ZrO_2$  ( $\phi = 2mm$ ). Odczynnikami wyjściowymi do syntezy hydroksyapatytu o stosunku molowym  $Ca/P = 1,69$  były  $CaO$  (cz.d.a.) i  $H_3PO_4$  (cz.d.a.). Synteza polegała na wprowadzeniu odpowiedniej ilości  $CaO$  do intensywnie mieszanej wodnej zawiesiny naważki proszku  $ZrO_2$ . Wytworzony w reakcji z wodą  $Ca(OH)_2$  zadawano następnie roztworem  $H_3PO_4$ . Wysuszony osad prażono przez 3 godz. w temperaturze  $800^\circ C$  i mielono przez 2 godz. w młynie mieszadłowym w etanolu. W opisany sposób przygotowano również proszek hydroksyapatytu bez dodatku  $ZrO_2$ . Zgranulowane proszki kompozytowe i czystego (bez  $ZrO_2$ ) hydroksyapatytu prasowano na gorąco przez 0,5 godz. pod ciśnieniem 25 MPa w matrycy grafitowej ( $\phi = 25,4 mm$ ) w temperaturach  $1100-1250^\circ C$  w atmosferze argonu.

## WYNIKI I DISKUSJA

Morfologie proszków wykorzystanych w badaniach przedstawia rysunek 1. Proszek HAp składał się z izometrycznych, zaglomerowanych krystalitów o rozmiarach  $\sim 80 nm$ . Podobny morfologicznie do niego, chociaż znacznie drobniejszy ( $d = \sim 25 nm$ ) był proszek  $ZrO_2$ . Powierzchnia właściwa (BET) proszku HAp wynosiła  $22,9 \pm 0,1 m^2/g$ ; proszku  $ZrO_2$   $42,2 \pm 0,2 m^2/g$ . Analiza rentgenowska wykazała, iż proszek  $ZrO_2$  składał się z 68,2% krystalitów o symetrii jednoskośnej i 31,8% krystalitów o symetrii tetragonalnej. Proszek kompozytowy miał morfologię narzuconą przez składowe proszki, a jego powierzchnia właściwa wynosiła  $27,3 \pm 0,2 m^2/g$ .

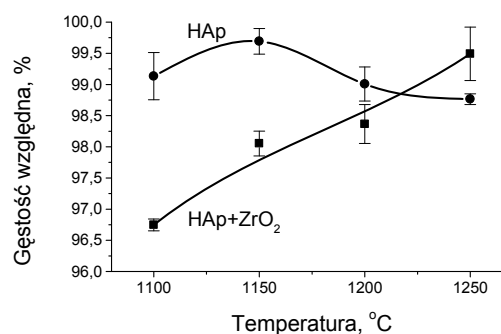
Stopień zagęszczenia tworzyw czystego HAp i kompozytów HAp+ $ZrO_2$  osiągnięty w zastosowanych warunkach spiekania przedstawia rysunek 2. Zależność gęstości względnej od temperatury spiekania dla two-

rzyw czystego HAp wykazuje maksimum. Zmniejszanie się gęstości HAp po przekroczeniu temperatury  $1150^\circ C$  może być oznaką początków rozkładu hydroksyapatytu, niepotwierzonego jednakże badaniami składu fazowego metodą rentgenowską. Gęstość tworzyw kompozytowych wzrastała monotonicznie w zastosowanym zakresie temperatur spiekania, przekraczając 99% w temperaturze  $1250^\circ C$ . Dane pokazane na rysunku 2 wskazują na ujemny wpływ obecności cząstek  $ZrO_2$  na spiekalność proszku kompozytowego.



Rys. 1. Mikrofotografie TEM proszków: a) czystego HAp, b) czystego  $ZrO_2$

Fig. 1. TEM micrographs of (a) pure HAp and (b) pure  $ZrO_2$  powders

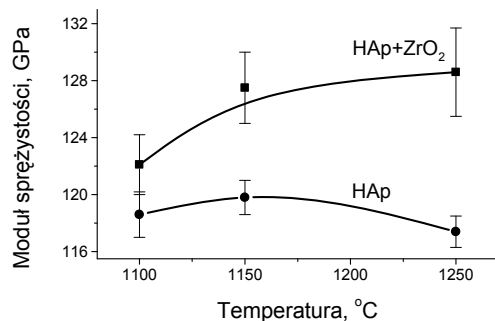


Rys. 2. Gęstość względna w funkcji temperatury

Fig. 2. Relative density vs. temperature

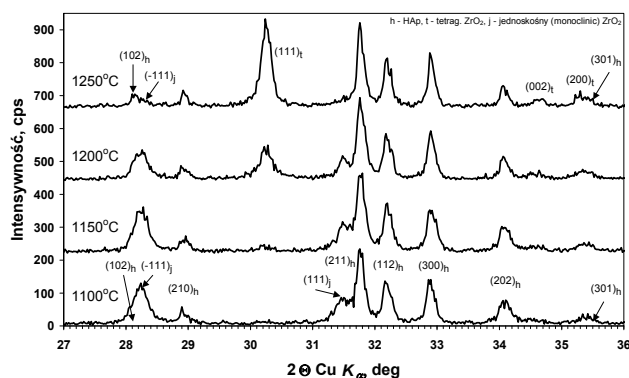
Zależność modułu sprężystości tworzyw wyznaczonego na podstawie pomiarów prędkości propagacji fali ultradźwiękowej od temperatury spiekania pokazuje rysunek 3. Obserwowane zmiany modułu sprężystości wyznaczone były przez zagęszczenie próbek uzyskiwane w danej temperaturze. Zaobserwowano zgodny

z przewidywaniami teoretycznymi [5] wzrost modułu sprężystości wywołany wprowadzeniem wtrąceń  $ZrO_2$  do osnowy HAp:  $E_{obliczone} = 125,7$  GPa,  $E_{zmierzona} = 128,6 \pm 3,1$  GPa;  $T_{spiekania} = 1250^\circ C$ .



Rys. 3. Moduł sprężystości w funkcji temperatury

Fig. 3. Modulus of elasticity vs. temperature

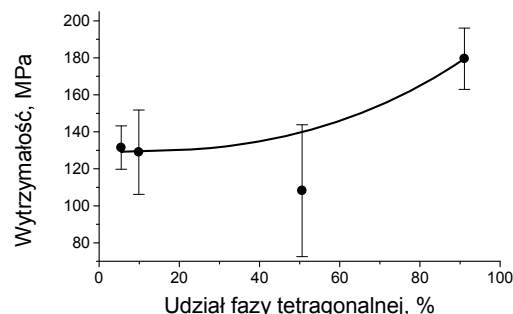


Rys. 4. Dyfraktogramy rentgenowskie kompozytów spieczonych we wskazanych temperaturach

Fig. 4. X-ray diffraction patterns of composites sintered at indicated temperatures

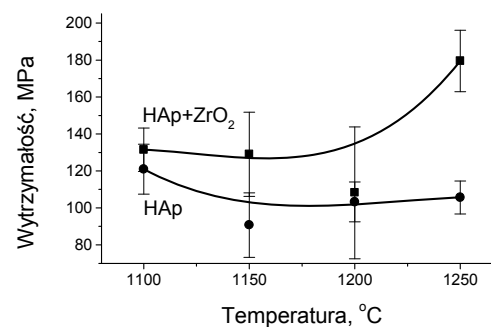
Wyniki fazowej analizy rentgenowskiej (rys. 4) wskazują na postępujący wraz ze wzrostem temperatury spiekania wzrost udziału fazy tetragonalnej i jednocześnie ubytek fazy jednoskośnej  $ZrO_2$  w kompozytach. Proces ten niewątpliwie jest wynikiem tworzenia się roztworu stałego CaO w  $ZrO_2$  i stabilizującego wpływu pojawiającego się wówczas zdefektowania w podsielni anionowej  $ZrO_2$  [6]. Prawdopodobnym źródłem wapnia był rozkładający się HAp. Maksymalne stężenie CaO w tetragonalnym roztworze stałym  $ZrO_2$  w temperaturze  $1250^\circ C$  wynosi 5,0% mol. Przy udziale  $ZrO_2$  w kompozycie wynoszącym 11,9% obj. przejście jonów wapniowych w ilości umożliwiającej utworzenie roztworu stałego o takim stężeniu powoduje ubytek Ca z HAp, nieprzekraczający 1,1% mol, co daje zmniejszenie stosunku molowego Ca/P z 1,667 (stechiometryczny HAp) do 1,649. Ponieważ HAp może zachowywać swoją strukturę krystalograficzną przy zawartości Ca mniejszej niż stochiometryczna [7], nie dziwi fakt braku faz będących wynikiem rozkładu HAp na dyfraktogramach rentge-

nowskich badanych kompozytów. Sprzyja temu również wyższy niż stochiometryczny udział wapnia zastosowany podczas preparatyki proszków HAp oraz cofanie równowagi reakcji w kierunku zatrzymania HAp w związku z utrudnieniem wydostawania się  $H_2O$  ze szczelnej matrycy grafitowej podczas prasowania.



Rys. 5. Wytrzymałość na zginanie w funkcji temperatury

Fig. 5. Bending strength vs. temperature

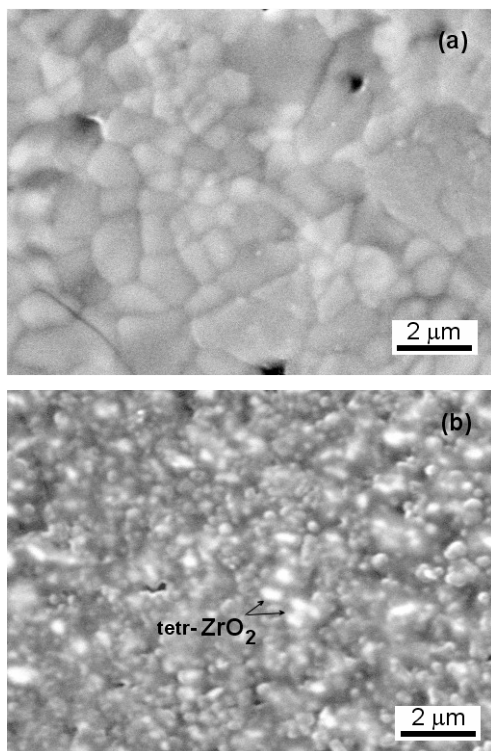


Rys. 6. Wytrzymałość na zginanie w funkcji udziału fazy tetragonalnej

Fig. 6. Bending strength vs. tetragonal phase content

Zależność wytrzymałości na zginanie badanych tworzyw od temperatury ich spiekania przedstawia rysunek 5. Przyczyny spadku wytrzymałości tworzyw czystego HAp wiążą się ze wzrostem porowatości tworzyw wraz ze wzrostem temperatury spiekania w związku z prawdopodobnym zapoczątkowaniem rozkładu HAp. Natomiast wzrost wytrzymałości mechanicznej kompozytów wiąże się nie tylko z zaobserwowanym wzrostem gęstości (rys. 2), ale również ze wzrostem udziału fazy tetragonalnej we wtrąceniach  $ZrO_2$  (rys. 6). Sugeruje to występowanie wzmocnienia pochodzącego od przemiany fazy tetragonalnej w jednoskośną w warunkach propagacji pęknięcia. Znaczne ograniczenie rozrostu ziaren HAp wywołane wprowadzeniem wtrąceń  $ZrO_2$  do układu (rys. 7b) i zachowanie niezwykle drobnoziarnistej mikrostruktury kompozytów (ziarna osnowy HAp na poziomie  $0,3 \mu m$  w porównaniu z przekraczającymi znacznie  $1 \mu m$  w czystym HAp (rys. 7a)) również działa w kierunku podwyższenia wytrzymałości mechanicznej. Na koniec stan naprężeń rozciągających w osnowie i ściskających we wtrąceniach na poziomie odpowiednio 57 i 417 MPa, wynikający z różnicy współczynników rozszerzalności cieplnej osnowy

( $13,8 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ) i wtrąceń  $\text{ZrO}_2$  ( $10,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ), może uruchamiać dodatkowe mechanizmy wzmocnienia, np. odchylenie biegu pęknięć. Wytrzymałość na zginanie kompozytu prasowanego na gorąco w temperaturze  $1250^\circ\text{C}$  ( $180 \pm 17 \text{ MPa}$ ) jest wysoka i porównywalna z wytrzymałościami kompozytów  $\text{HAp} + \text{ZrO}_2$  otrzymanych drogą izostatycznego prasowania na gorąco ( $190 \text{ MPa}$ ) [2].



Rys. 7. Mikrofotografie SEM tworzyw: a) czystego HAp, b)  $\text{HAp} + \text{ZrO}_2$ , spieczonych w  $1250^\circ\text{C}$

Fig. 7. SEM micrographs of (a) pure HAp and (b)  $\text{HAp} + \text{ZrO}_2$  materials sintered at  $1250^\circ\text{C}$

## WNIOSKI

Proszki czystego  $\text{ZrO}_2$  można wykorzystywać do wzmocniania ceramiki HAp. Warunkiem otrzymania kompozytów o wysokiej wytrzymałości mechanicznej

(>180 MPa) jest kontrola udziału wtrąceń  $\text{ZrO}_2$  i warunków zagęszczania proszków tak, aby proces stabilizacji fazowej wtrąceń  $\text{ZrO}_2$  nie powodował krytycznego odstępstwa od stechiometrii HAp wywołującego rozkład osnowy.

Autorzy pragną serdecznie podziękować prof. K. Haberko i dr M.M. Bućko za cenną dyskusję oraz dr. J. Piekarczykowi za pomiary właściwości sprężystych tworzyw.

*Praca wykonana w ramach projektu finansowanego przez KBN nr 7T08D 006 16.*

## LITERATURA

- [1] Ioku K., Yoshimura M., Somiya S., Microstructure and mechanical properties of hydroxyapatite ceramics with zirconia dispersion prepared by post-sintering, *Biomaterials* 1990, 11, 1, 57-61.
- [2] Takagi M., Mochida M., Uchida N., Saito K., Uematsu K., Filter cake forming and hot pressing for TZP-dispersed hydroxyapatite composite, *J. Mater. Sci.: Mater. Med.* 1992, 3, 199-203.
- [3] Silva V.V., Domingues R.Z., Hydroxyapatite-zirconia composites prepared by precipitation method, *J. Mater. Sci.: Mater. Med.* 1997, 8, 907-910.
- [4] Ślósarczyk A., Stobierska E., Paszkiewicz Z., Gawlicki M., Calcium phosphate materials prepared from precipitates with various calcium:phosphorus molar ratios, *J. Am. Ceram. Soc.* 1996, 79, 10, 2539-2544.
- [5] Ravichandran K.S., Elastic properties of two-phase composites, *J. Am. Ceram. Soc.* 1994, 77, 5, 1178-1184.
- [6] Kountouros P., Petzow G., Defect chemistry, phase stability and properties of zirconia polycrystals, *Science and Technology of Zirconia V*, red. S.P.S. Badwal, M.J. Bannister, R.H.J. Hannink, Technomic Publ. Co., Lancaster-Basel 1993, 30-48.
- [7] Rheimann R.B., Vu T.A., Effect of CaO on thermal decomposition during sintering of composite hydroxyapatite-zirconia mixtures for monolithic bioceramic implants, *J. Mater. Sci. Let.* 1997, 16, 437-439.

Recenzent  
Marcin Leonowicz