

УДК 544.032.65

DOI: 10.15372/KhUR2020195

Лазерная обработка компактированных образцов гидроксиапатита

Н. В. БУЛИНА^{1,2}, С. Г. БАЕВ³, С. В. МАКАРОВА¹, А. И. ТИТКОВ¹, В. П. БЕССМЕЛЬЦЕВ³, Н. З. ЛЯХОВ¹¹Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН,
Новосибирск (Россия)

E-mail: bulina@solid.nsc.ru

²Новосибирский государственный университет,
Новосибирск (Россия)³Институт автоматики и электрометрии СО РАН,
Новосибирск (Россия)

Аннотация

Проведено исследование структуры и морфологии таблетированных изделий из наноразмерного гидроксиапатита после обработки лучом CO₂-лазера. Показано, что использование компактированного слоя обрабатываемого материала позволяет значительно уменьшить диаметр пятна лазерного излучения. Исследовано влияние скорости сканирования и плотности таблетки гидроксиапатита на структуру и морфологию обработанной поверхности. Установлено, что при быстрых скоростях перемещения лазерного луча наблюдается режим конгруэнтного плавления материала. Понижение скорости приводит к переходу в режим спекания. Определены оптимальные значения плотности и толщины спекаемого материала, которые необходимо соблюдать при создании 3D-изделий из гидроксиапатита методом селективного лазерного плавления.

Ключевые слова: селективное лазерное плавление, спекание, гидроксиапатит

ВВЕДЕНИЕ

Изготовление биомедицинских изделий с использованием трехмерной (3D) печати открывает широкие возможности для персонализированного подхода в медицине. Синтетический апатит – один из перспективных материалов для создания биокерамических скаффолдов, поскольку основным минеральным компонентом зубных и костных тканей человека является гидроксиапатит (ГАП) [1]. Существуют различные методы производства скаффолдов с пористой внутренней структурой как у костной ткани [2]. В настоящее время большую популярность приобрели методы аддитивного формообразования изделий, также известные как технологии 3D-печати. В основе всех технологий данного типа лежит послойное формирование изделия – послойная печать. Перспективным способом

3D-печати является селективное лазерное спекание или селективное лазерное плавление [3, 4]. Эта технология имеет ряд преимуществ, таких как локальная концентрация энергии, сверхбыстрые нагрев и охлаждение, удобство управления.

В ряде работ [5–7] сообщалось о возможности печати ГАП-скаффолдов с использованием технологии селективного лазерного спекания. Показано, что эта методика позволяет спекать апатитовые частицы без разложения и, таким образом, осуществлять послойную печать трехмерного изделия. Однако в этих исследованиях размер лазерного пятна, используемого для обработки поверхности порошка, составлял 1–4 мм. Следовательно, разрешение печенных частей имело то же значение, в то время как для изготовления скаффолдов, имитирующих структуру губчатой кости, необходимо разрешение ~0.1 мм [8]. Кроме того, скорость сканирования порядка со-

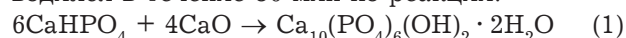
тен миллиметров в минуту является очень низкой и неприемлемой для создания реальных изделий с использованием аддитивных технологий [8]. Данные режимы сканирования, очевидно, обусловлены малой теплопроводностью порошка ГАП (~10 Вт/(м · К)).

Цель данной работы – изучение структуры и морфологии порошка ГАП до и после обработки излучением CO₂-лазера, исследование возможности применения режимов лазерного плавления тонких слоев ГАП с высокой скоростью сканирования минимально возможным диаметром лазерного пятна.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Механохимический синтез (МХС) порошка ГАП проводился в планетарной мельнице АГО-2 (Россия) в охлаждаемых водой стальных барабанах со стальными шарами. Скорость вращения барабанов вокруг своей оси составляла 1800 об/мин. Перед синтезом выполнялась предварительная футеровка рабочей зоны мельницы реакционной смесью того же состава. По данным анализа методом атомно-абсорбционной спектроскопии, содержание железа в образцах, полученных при МХС, не превышало 0.05 мас. %.

Исходные компоненты для синтеза – безводный гидроортофосфат кальция CaHPO₄ (квалификация “ч.”) и отожженный оксид кальция CaO (квалификация “ч. д. а.”). Синтез ГАП проводился в течение 30 мин по реакции:



Величину насыпной плотности синтезированного порошка оценивали по стандартной методике с использованием воронки (ГОСТ 19440–94).

Полученные порошки прессовали в таблетки диаметром 18 мм при давлениях 27, 54 и 109 МПа с применением ручного пресса.

Образцы синтезированного порошка ГАП как в насыпном виде, так и в компактированном подвергали воздействию лазерного излучения, индуцируемого экспериментальной лазерной установкой, разработанной на основе CO₂-лазера ULR-50-ОЕМ (Universal Laser Systems, Inc., США). Длина волны излучения – 10.6 мкм. Для направления и фокусировки лазерного луча использовался оптико-механический 2D-сканер и фокусирующий объектив [9]. Воздействие на образцы проводили в режиме программного управления. В ходе эксперимента порошок или таблетированные изделия из ГАП размещались на платформе Z-осевого движения. Экспонирование проводилось при мощности лазера 4 и 10 Вт для таблетки и порошка соответственно.

Скорость сканирования варьировалась от 80 до 640 мм/с, шаг линии сканирования составил 0.1 мм. В экспериментах диаметр лазерного луча изменялся в диапазоне 0.2–1 мм. При проведении экспериментов на поверхности экспонируемого образца наблюдалось пятно с белым свечением.

Микроструктуру и морфологию образцов исследовали методами просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) с помощью микроскопа JEM 2010 (JEOL, Япония) и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с помощью микроскопов TM1000 и 3400N (Hitachi, Япония). При подготовке пробы для ПЭМ использовалась методика ультразвукового распыления спиртовой суспензии на углеродную пленку.

Дифрактограммы полученных образцов регистрировали с помощью дифрактометра D8 Advance (Bruker, Германия) в геометрии Брегга–Брентано с CuK_α-излучением. Рентгенофазовый анализ (РФА) соединений проводился с использованием базы данных порошковых рентгенограмм ICDD PDF-4 (2011 г.). Уточнение параметров элементарной ячейки и размера кристаллитов выполняли по методу Ритвелда в программе Topas 4.2 (Bruker, Германия).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Исследование морфологии частиц порошка ГАП, полученного механохимическим методом, показало, что при синтезе происходит сильная агломерация: образующиеся частицы имеют размеры вплоть до 200 мкм (рис. 1, а, б). Согласно результатам ПЭМ, агрегаты состоят из частиц нанометрового размера (см. рис. 1, в, г). По данным РФА, синтезируемый материал не содержит примесных фаз, средний размер кристаллитов ГАП равен 34 нм (табл. 1).

При исследовании термической стабильности механохимически синтезированного порошка ГАП установлено, что при медленном нагревании (5 °С/мин) разложение материала с образованием примесных фаз начинается при температуре 1400 °С [10]. Это не позволяет достичь температуры плавления ГАП в воздушной среде в связи с потерей гидроксильных групп, стабилизирующих его структуру. Аналогичное поведение наблюдается и для ГАП, полученного другими способами синтеза [11].

Эксперименты по спеканию порошковых образцов ГАП показали, что в режиме экспонирования большим пятном (диаметр 1 мм) на скорости сканирования 10–80 мм/с при мощности лазера 10 Вт происходит плавление порошка –

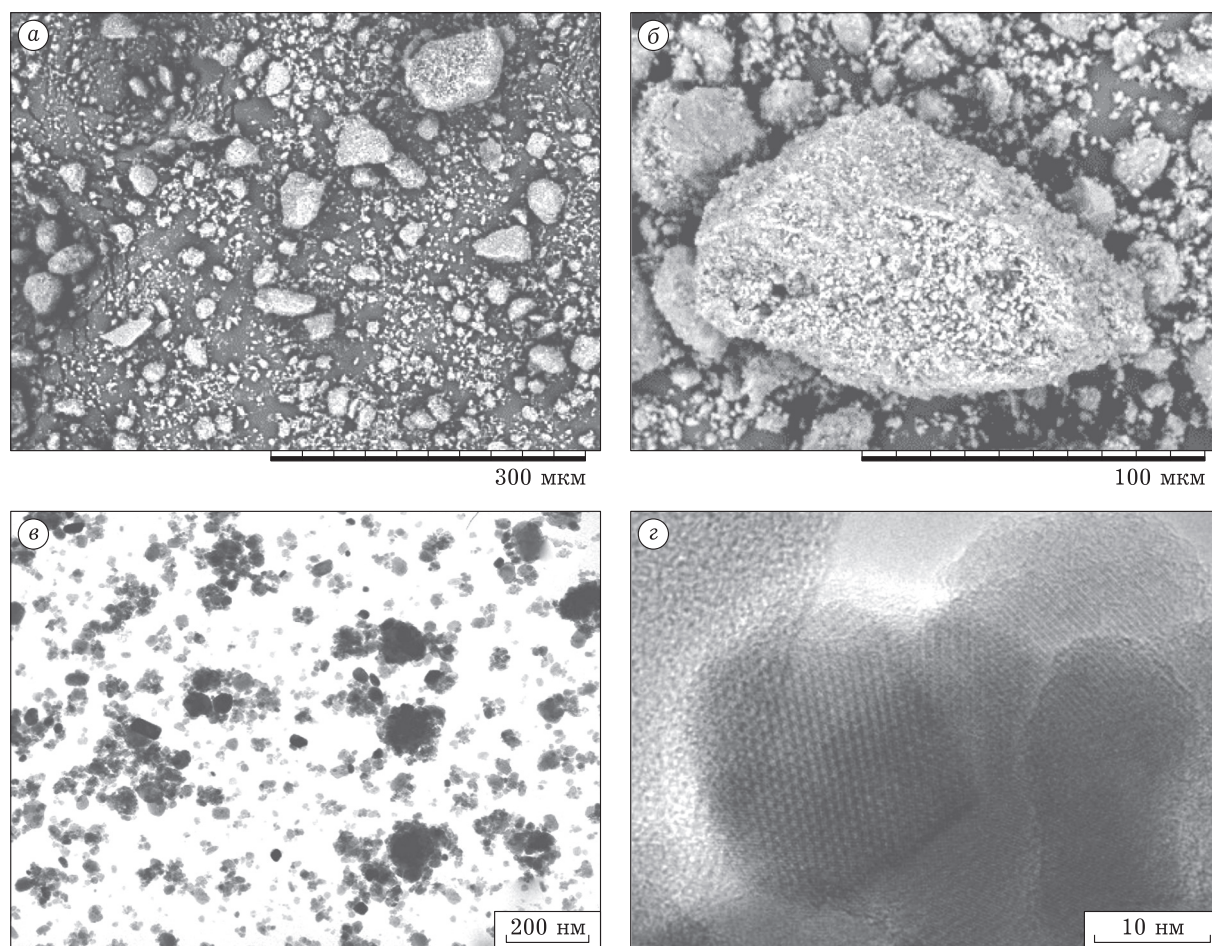


Рис. 1. Изображения СЭМ (а, б) и ПЭМ (в, з) частиц порошка ГАП, синтезированного механохимическим способом.

наблюдается образование стекловидных гранул (капель) (рис. 2, а). Однако получаемый слой неровен из-за низкой насыпной плотности материала (~1.1 г/см³). Уменьшение диаметра лазерного пятна при данной мощности лазера приводит к увеличению интенсивности экспонирующего излучения, в результате чего происходит взрывной разлет слоя материала. Следовательно, для насыпного слоя режим спекания пятном диамет-

ром менее 1 мм невозможен. Тем не менее увеличение плотности образцов путем компактирования методом прессования позволяет реализовать режим быстрого поверхностного плавления ГАП при диаметре пятна менее 1 мм. Минимально возможное пятно, полученное в данных условиях, составило 0.2 мм, при этом мощность лазера уменьшена до 4 Вт. На обрабатываемой поверхности таблетки после лазерной обработ-

ТАБЛИЦА 1

Структурные характеристики образцов ГАП до и после лазерной обработки

Образец	Скорость сканирования, мм/с	Параметры решетки ГАП, Å		Размер кристаллитов, нм
		a	c	
ГАП	–	9.427(2)	6.889(2)	34(1)
ГАП после прокаливания на воздухе при 1000 °С	–	9.4236(1)	6.8802(1)	221(2)
ГАП после обработки лазером	640	9.408(1)	6.889(1)	112(8)
	240	9.408(1)	6.889(1)	124(8)
	160	9.415(1)	6.887(1)	106(5)
	80	9.422(1)	6.882(1)	85(5)

Примечание. Прочерк обозначает, что образец не обрабатывался лазерным излучением.

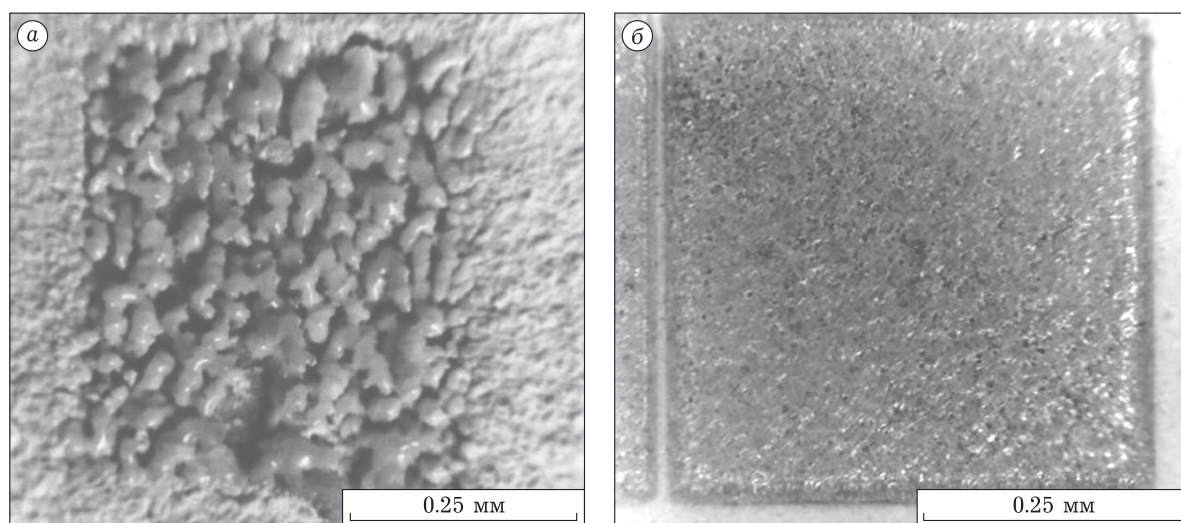


Рис. 2. Изображение поверхности слоя порошка ГАП, обработанного лазерным излучением: а – насыпной слой ГАП толщиной 0.1 мм, медленное сканирование на большой мощности (диаметр пятна 1 мм, скорость 80 мм/с, мощность 10 Вт); б – таблетка ГАП, обработка на большой скорости малым пятном (диаметр пятна 0.2 мм, скорость 640 мм/с, мощность 4 Вт).

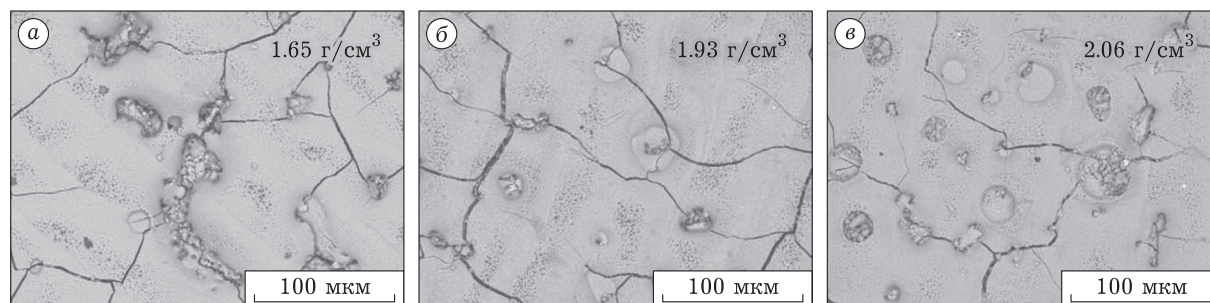


Рис. 3. СЭМ-изображения поверхности обработанных лазером таблеток, спрессованных из порошка ГАП при разном давлении, МПа: 27 (а), 54 (б) и 109 (в). Режим обработки: диаметр пятна 0.2 мм, скорость 640 мм/с, мощность 4 Вт.

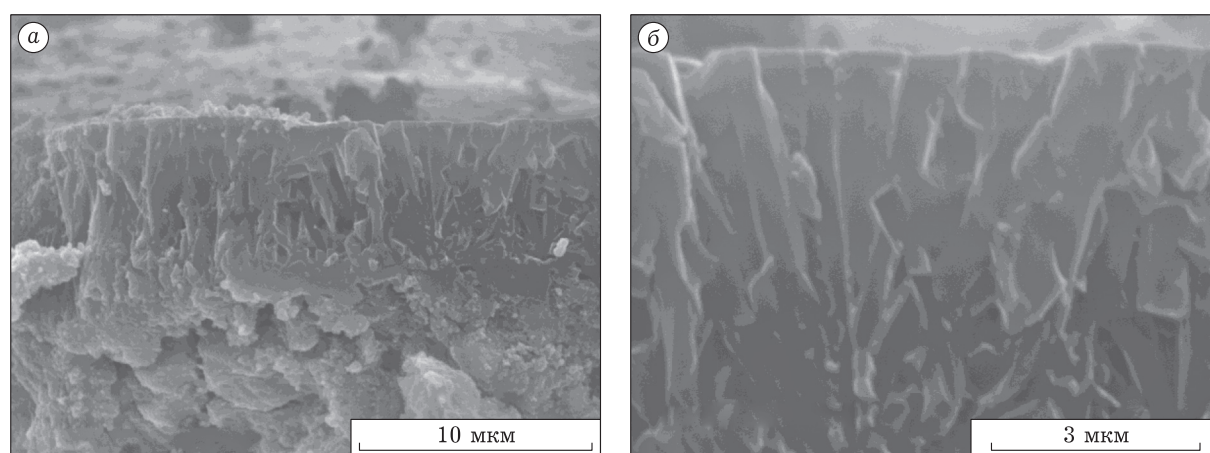


Рис. 4. СЭМ-изображения скола таблетки ГАП, спрессованной при давлении 54 МПа и обработанной лазером. Приповерхностная область при увеличении $\times 5000$ (а), $\times 15\ 000$ (б).

ки остается стекловидное прозрачное покрытие (см. рис. 2, б). Далее приведены результаты исследований, полученные при обработке таблетированных образцов пятном минимального диаметра – 0.2 мм.

Обработка лазерным излучением поверхности таблеток ГАП, спрессованных при разном давлении, показала, что при использовании порошка с размером частиц менее 160 мкм, максимально возможная сплошность спеченного слоя отмечается при плотности материала 1.93 г/см³ и выше (рис. 3). На поверхности таблеток, обработанных лазером, наблюдаются микротрещины, образующиеся при остывании расплавленного слоя вследствие термического сжатия ГАП, который относится к сильно расширяющимся материалам [12]. Кроме того, имеются полости круглой формы, являющиеся следами пузырьков газа, выходящих из расплава. Вероятнее всего, это испарение воды, выделившейся в процессе синтеза ГАП (см. реакцию (1)), и сорбированного СО₂. Из представленных данных следует, что с увеличением плотности образца концентрация выделяющегося газа повышается (см. рис. 3). На сколе таблетки видно (рис. 4), что формирующаяся пленка ГАП имеет плотную ориентированную структуру. Толщина пленки составляет 5–10 мкм.

Результаты РФА указывают на формирование в пленке преимущественной ориентации – на дифрактограммах наблюдаются существенное увеличение интенсивности рефлексов (002) и (004), а также небольшое увеличение интенсивности рефлексов направления $[hk2]$ (рис. 5). Данное наблюдение указывает на то, что рост пленки ГАП из расплава происходит в направлении [002]. Структура ГАП при расплавлении и последующем резком охлаждении сохраняется, рефлексов примесных фаз не наблюдается (см. рис. 5). Следовательно, при резком нагревании ГАП с помощью лазерного излучения возможно конгруэнтное плавление.

После лазерной обработки ГАП со скоростью 640 мм/с параметр решетки *a* уменьшается (см. табл. 1), что может быть связано с частичным дегидроксилированием ГАП при нагревании. Известно, что потеря ОН-групп, расположенных в гексагональных каналах структуры ГАП, начинается уже при 900 °С, при этом происходит замещение ОН⁻ на О²⁻ с образованием оксигидроксиапатита (ОГАП) [11]. Нестабильность ОГАП в присутствии молекул воды позволяет реализовать регидроксилирование апатита. Поэтому при медленном охлаждении ОГАП, нагретого не выше 1300 °С в воздушной среде,

происходит восстановление потерянных ОН-групп [11], в результате охлажденный материал представляет собой восстановленный ГАП. При температуре выше 1300 °С более интенсивное дегидроксилирование приводит к полной потере ОН-групп, вероятно, поверхностными кристаллитами, которые разрушаются с образованием примесных фаз Са₃(РО₄)₂ и СаО [11]. Стоит отметить, что при нагреве до температур 1400–1500 °С с выдержкой в течение 1 ч часть материала все же сохраняет структуру апатита. В случае резкого нагрева лазерным излучением решетка ГАП успевает потерять незначительную часть гидроксильных групп, в результате чего удается достичь температуры плавления ГАП (~1600 °С [11]) без образования примесных фаз и произвести конгруэнтное плавление. Резкое охлаждение расплава приводит к закалке материала и не позволяет осуществить регидроксилирование ОГАП. Из приведенных данных следует, что в результате резкого охлаждения формируются наноразмерные кристаллиты размером ~100 нм (см. табл. 1). Для сравнения: при медленном нагревании ГАП до 1000 °С формируются кристаллиты вдвое большего размера без преимущественной ориентации.

Из приведенных дифрактограмм видно (рис. 6, а, в, д), что при снижении скорости сканирования преимущественная ориентация в направлении [002] уменьшается. Для скорости 80 мм/с распределение интенсивностей рефлексов соответствует распределению, наблюда-

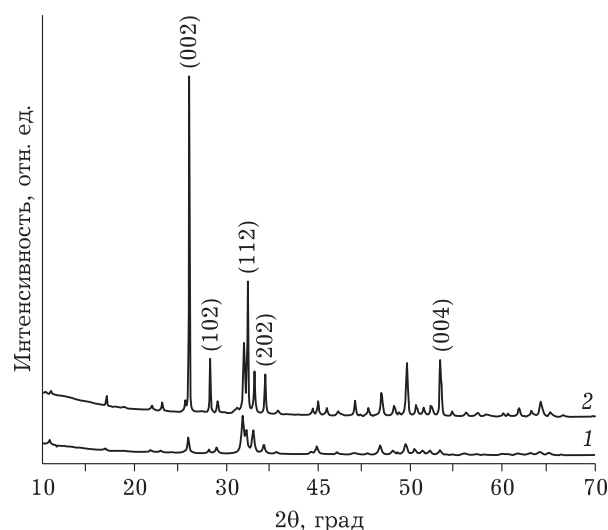


Рис. 5. Дифрактограммы поверхности таблетки ГАП, спрессованной при давлении 109 МПа, до (1) и после (2) обработки лазером. Цифрами отмечены индексы рефлексов, имеющих существенно большую интенсивность, чем обычно наблюдается в порошковом состоянии.

емому для разориентированного порошка ГАП (см. рис. 5, кривая 1). Следовательно, с уменьшением скорости сканирования толщина расплавленного слоя уменьшается. В связи с тем, что ширина рефлексов на дифрактограмме образца, обработанного при скорости 80 мм/с, значительно меньше, чем у исходной таблетки (см. рис. 5), можно предположить, что в данных условиях реализуется режим спекания, а не плавления. Внешний вид скола данной таблетки (см. рис. 6, е) имеет рыхлую структуру, что подтверждает отсутствие расплавленного слоя. Уменьшение скорости приводит к увеличению времени экспозиции, поэтому толщина обра-

батываемого слоя растёт (см. рис. 6, б, з, е), при этом режим плавления постепенно переходит в режим спекания.

Параметры решетки ГАП с понижением скорости обработки лазером меняются, приближаясь к значениям для ГАП, спеченного в высокотемпературной печи (см. табл. 1). Следовательно, с уменьшением скорости сканирования поверхность образца при остывании успевает регидроксидировать. Из табл. 1 также видно, что при скорости 240 мм/с кристаллиты имеют больший размер, чем при 640 мм/с. Однако при дальнейшем уменьшении скорости происходит снижение размера кристаллитов, которое, возможно, свя-

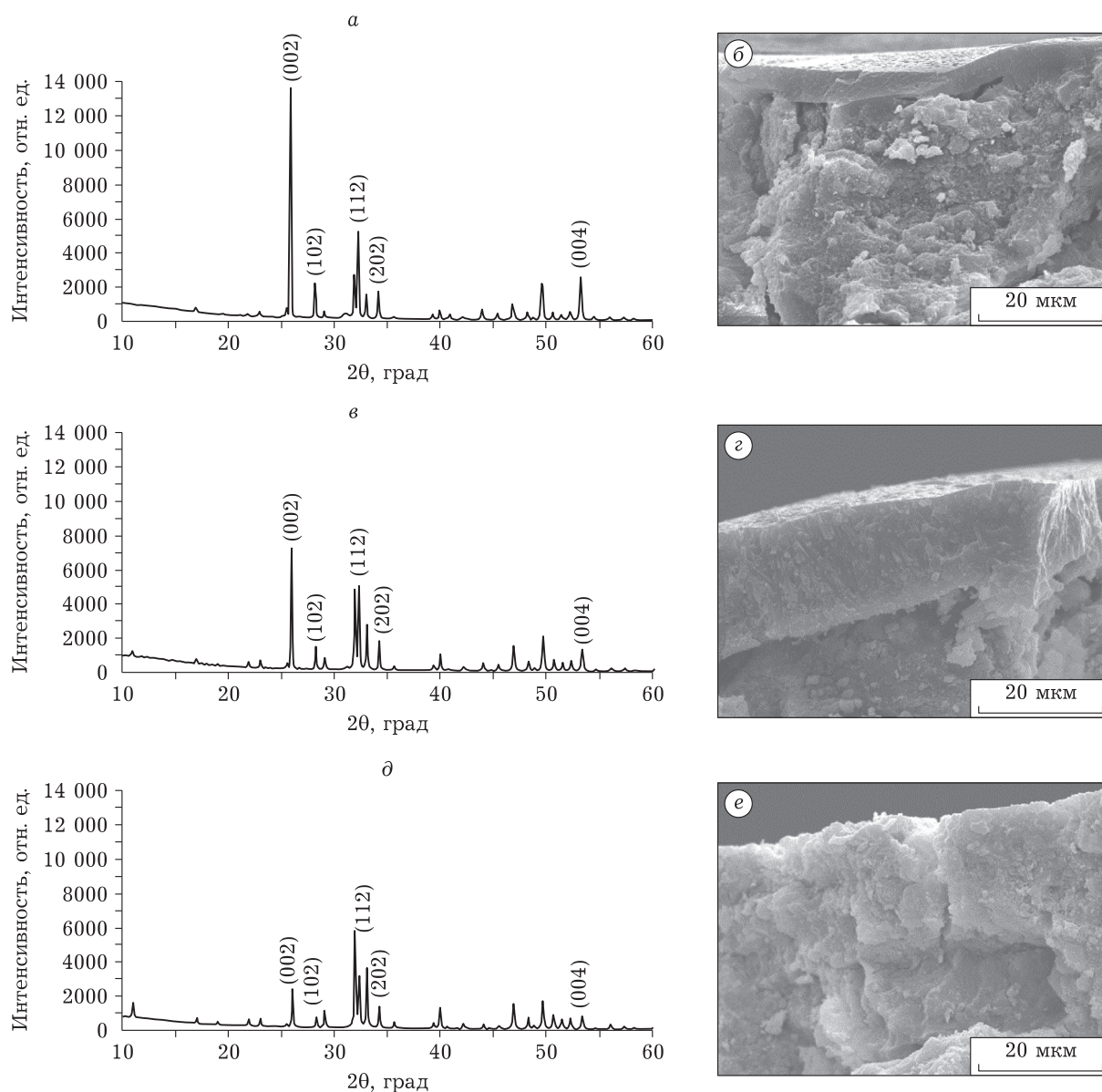


Рис. 6. Дифрактограммы поверхности (а, в, д) и соответствующие им СЭМ-изображения скола (б, з, е) таблеток ГАП после лазерной обработки. Скорости обработки, мм/с: 240 (а, б), 160 (в, з) и 80 (д, е).

зано с переходом из режима плавления в режим спекания, наблюдаемый при 80 мм/с.

В работах, посвященных селективному лазерному спеканию ГАП [5–7], на приводимых микрофотографиях обработанной поверхности ГАП видны отдельные спеченные частицы, а на дифрактограммах не наблюдается преимущественной ориентации, что указывает на отсутствие процесса плавления при режиме обработки (медленное сканирование большим пятном).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных исследований установлено, что лазерная обработка порошка ГАП в воздушной среде при помощи луча CO₂-лазера мощностью 4 Вт и диаметре пятна 0,2 мм при скоростях сканирования более 240 мм/с позволяет осуществить конгруэнтное плавление порошка, тогда как нагрев в высокотемпературной печи не обеспечивает данных условий в связи с разложением материала, предшествующим плавлению. Понижение скорости сканирования лучом CO₂-лазера приводит к постепенной смене режима плавления на спекание. Для полного проплавления спекаемого слоя ГАП при создании 3D-изделий методом селективного лазерного плавления плотность и толщина слоя порошка должны составлять величины ~1,9 г/см³ и 10 мкм соответственно. В связи с тем, что насыпная плотность порошка ГАП меньше требуемой плотности, то при нанесении обрабатываемого слоя рекомендуется применять дополнительные меры, позволяющие увеличить плотность материала (компактирование насыпанного слоя ГАП, использование паст из ГАП и небольшой добавки легколетучего жидкого наполнителя).

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-29-11064.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Dorozhkin S. V., Epple M. Biological and medical significance of calcium phosphates // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2002. Vol. 41, No. 17. P. 3130–3146.
- 2 Turnbull G., Clarke J., Picard F., Riches P., Jia L., Han F., Shu W. 3D bioactive composite scaffolds for bone tissue engineering // *Bioactive Mater.* 2017. Vol. 3, No. 3. P. 278–314.
- 3 Bose S., Vahabzadeh S., Bandyopadhyay A. Bone tissue engineering using 3D printing // *Materials Today.* 2013. Vol. 16, No. 12. P. 496–504.
- 4 Mazzoli A. Selective laser sintering in biomedical engineering // *Med. Bio. Eng. Comp.* 2013. Vol. 51, No. 3. P. 245–256.
- 5 Feng P., Niu M., Gao C., Peng S., Shuai C. A novel two-step sintering for nano-hydroxyapatite scaffolds for bone tissue engineering // *Scientific Reports.* 2014. Vol. 4. P. 5599.
- 6 Shuai C., Gao C., Nie Y., Hu H., Zhou Y., Peng S. Structure and properties of nano-hydroxyapatite scaffolds for bone tissue engineering with a selective laser sintering system // *Nanotechnology.* 2011. Vol. 22. P. 285703.
- 7 Shuai C., Nie Y., Gao C., Feng P., Zhuang J., Zhou Y., Peng S. The microstructure evolution of nanohydroxyapatite powder sintered for bone tissue engineering // *J. Exp. Nanoscience.* 2013. Vol. 8, No. 5. P. 762–773.
- 8 Lin K., Sheikh R., Romanazzo S., Roohani I. 3D printing of Bioceramic scaffolds – barriers to the clinical translation: From promise to reality, and future perspectives // *Materials.* 2019. Vol. 12, No. 17. P. 2660.
- 9 Bessmeltsev V. P., Goloshevsky N. V., Smirnov K. K. Specific features of controlling laser systems for micromachining of moving carriers // *Optoelectronics, Instrument. Data Process.* 2010. Vol. 46, No. 1. P. 79–86.
- 10 Makarova S. V., Bulina N. V., Chaikina M. V., Solovyov L. A. Crystal structure of lanthanum-silicate co-substituted apatite obtained by the mechanochemical synthesis // *Mater. Today: Proc.* 2019. Vol. 12, Part 1. P. 61–65.
- 11 Tönsuaadu K., Gross K. A., Plüdüma L., Veiderma M. A review on the thermal stability of calcium apatites // *J. Therm. Anal. Calorim.* 2012. Vol. 110. P. 647–659.
- 12 Knyazev A. V., Chernorukov N. G., Bulanov E. N. Apatite-structured compounds: Synthesis and high-temperature investigation // *Mat. Chem. Phys.* 2012. Vol. 132, No. 2–3. P. 773–781.