

## КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

## ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ ПОРИСТОЙ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ ДЛЯ ЭНДОПРОТЕЗИРОВАНИЯ

© 2020 г. Н. Ю. Ковалько<sup>1, \*</sup>, М. А. Пономарева<sup>1, 2</sup>, Т. В. Хамова<sup>1</sup>,  
А. С. Долгин<sup>1, 2</sup>, М. В. Калинина<sup>1</sup>, О. А. Шилова<sup>1, 2, 3</sup>

<sup>1</sup>Институт химии силикатов им. И. В. Гребенщикова РАН, наб. Макарова, 2,  
Санкт-Петербург, 199034 Россия

<sup>2</sup>Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет),  
Московский пр., 26, Санкт-Петербург, 190013 Россия

<sup>3</sup>Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет “ЛЭТИ”,  
ул. Профессора Попова, 5, Санкт-Петербург, 197376 Россия

\*e-mail: kovalko.n.yu@gmail.com

Поступила в редакцию 18.07.2019 г.

После доработки 26.07.2019 г.

Принята к публикации 07.08.2019 г.

Твердофазным спеканием образцов из исходных порошков составов  $(\text{ZrO}_2)_{0.97}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.03}$  и  $[(\text{ZrO}_2)_{0.97}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.03}]_{0.8}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{0.2}$  с порообразующими добавками получена прочная высокопористая керамика для эндопротезирования со значениями открытой пористости и модуля упругости, наиболее приближенными к свойствам костной ткани. Исследована зависимость свойств спеченной керамики от состава цирконийсодержащих порошков и порообразователей.

**Ключевые слова:** диоксид циркония, биокерамика, совместное осаждение, порообразователи, гидроксипатит кальция, пористая керамика для эндопротезирования

DOI: 10.31857/S0132665120030087

## ВВЕДЕНИЕ

В последние годы все больше внимания уделяется проблемам получения отечественной биосовместимой керамики. При создании композита для имплантатов, обладающего характеристиками, близкими к характеристикам костной ткани, оптимальным является комбинирование исходных материалов с требуемыми механическими и биологическими качествами [1, 2]. Развитая поровая структура композита обеспечивает прочное сцепление имплантата с тканями, что является важным условием для обеспечения высоких прочностных характеристик и долговечности конструкции [3].

Высокопористую керамику обычно получают простым и эффективным методом твердофазного спекания с введением порообразующих добавок.

В качестве порообразующих добавок используют активированный уголь, спирты, амины, а также карбонаты и нитраты аммония и другие соединения, которые при нагревании разлагаются с образованием газообразных продуктов, формируя при спекании материала пористую структуру [4, 5]. Одним из высокоэффективных и безопасных порообразователей является карбонат аммония  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ , при разложении одного моля которого выделяются три моля газообразной фазы, что способствует образованию развитой поровой структуры в керамической матрице. При пористости керамики свыше 40% ее

прочность резко падает, поэтому интерес представляют такие добавки, которые могут обладать как порообразующими, так и армирующими свойствами, например, гидроксид алюминия [6].

Открытая пористость трубчатых костей человека составляет 40–50%, модуль упругости равен 100 ГПа [7, 8]. Использование керамических эндопротезов подразумевает постоянно возникающие упругие напряжения/релаксации в месте контакта имплантата с костной и мышечной тканями человека. Для наиболее долговечного использования имплантата необходимо, чтобы упругие свойства кости и керамики были сопоставимы для предотвращения возможного взаимного разрушения. С медицинской точки зрения одним из наиболее перспективных материалов для изготовления имплантатов является гидроксиапатит кальция  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  (ГАП) благодаря своему подобию костной ткани [9].

Большой интерес в качестве биоинертного прочного материала вызывает керамика на основе диоксида циркония ( $t\text{-ZrO}_2$ ) благодаря сочетанию биосовместимости, гипоаллергенности, химической стабильности, высокой трещиностойкости, твердости и прочности [10–13]. В современной научной литературе известны работы, посвященные созданию биоматериалов как из диоксида циркония [12, 14], так и из ГАП [15]. Однако долговечные цельнокерамические конструкции из этих материалов изготовить сложно из-за недостаточно прочного сцепления имплантата из  $t\text{-ZrO}_2$  с костной и мышечной тканью и низкой прочностью и трещиностойкостью ГАП [9]. В последние годы особое внимание уделяется созданию и изучению комбинированных материалов из смеси  $t\text{-ZrO}_2$  и ГАП [1, 2, 16–19]. Известны работы по получению керамики на основе  $t\text{-ZrO}_2$ –ГАП с макропористой структурой (средний диаметр пор  $\sim 100$  мкм), обеспечивающей васкуляризацию, прорастание тканями живого организма и прикрепление имплантата к мышцам, методом шликерного литья с использованием пенополиуретановой матрицы [16]. Получение  $t\text{-ZrO}_2$ /ГАП композитов для реконструктивной медицины, сочетающих в себе высокую прочность и биосовместимость, простым и эффективным методом является в настоящее время актуальной задачей.

Цель данной работы – получение прочной высокопористой (открытая пористость  $\geq 40\%$ ) керамики на основе  $t\text{-ZrO}_2$  методом твердофазного спекания исходных порошков с различными порообразующими добавками, а также изучение ее пористости и прочности.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для создания керамических материалов были использованы исходные порошки составов I ( $\text{ZrO}_2$ )<sub>0,97</sub>( $\text{Y}_2\text{O}_3$ )<sub>0,03</sub> (97 мол. %  $\text{ZrO}_2$ –3 мол. %  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ) и II [( $\text{ZrO}_2$ )<sub>0,97</sub>( $\text{Y}_2\text{O}_3$ )<sub>0,03</sub>]<sub>0,8</sub>( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )<sub>0,2</sub> (80 мол. % (97 мол. %  $\text{ZrO}_2$ –3 мол. %  $\text{Y}_2\text{O}_3$ )–20 мол. %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Методика их получения и основные результаты исследований свойств описаны нами в работах [20, 21].

В качестве порообразующих добавок были выбраны нетоксичные и доступные карбонат аммония  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  марки “ч.” и синтезированные нами гидроксид алюминия  $\text{Al}(\text{OH})_3$  и гидроксиапатит кальция  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ , а также их смеси. Для получения  $\text{Al}(\text{OH})_3$  исходными реактивами служили нитрат алюминия  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  марки “ч.” и 25% водный раствор аммиака  $\text{NH}_4\text{OH}$  марки “ч. д. а.”. Гидроксиапатит кальция

$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  синтезировали с использованием нитрата кальция  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  марки “ч.” и гидрофосфата аммония  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  марки “ч. д. а.”.

Гидроксид алюминия был получен методом прямого осаждения по методике, описанной в [20].

Синтез ГАП проводили методом обратного осаждения в аммоний-содержащей среде. В 100 мл нагретого до 90–95°C раствора 0.2 моль/л нитрата кальция  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  при непрерывном перемешивании в течение 0.5 ч по каплям добавляли 100 мл раствора 0.1 моль/л гидрофосфата аммония  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  при  $\text{pH} = 8-10$ . Полученный раствор с мелкокристаллическим белым осадком выдерживали 2 ч при 90–100°C. Затем осадок промывали несколько раз дистиллированной водой и высушивали при 110°C в течение суток.

Исходные цирконийсодержащие порошки смешивали с порообразующими добавками в планетарной мельнице Fritsch Pulverisette в корундовых стаканах с корундовыми мелющими телами в течение 2 ч.

Полученные смеси формовали сухим одноосным прессованием на гидравлическом прессе ПГР-400 в стальной пресс-форме и спекали на воздухе на корундовых подложках в печи SNOL 6.7/1300 при 1300°C, 2 ч.

Открытую пористость спеченных керамических образцов определяли методом гидростатического взвешивания на лабораторных аналитических весах ВЛР-200г. Для более полного насыщения водой образцы подвергали вакуумированию в течение 60 мин при остаточном давлении 133 Па [22].

Для оценки прочности полученной керамики использовали модуль упругости (модуль Юнга), рассчитанный по формуле (1):

$$E = C^2 \rho, \quad (1)$$

где  $E$  – модуль упругости (Юнга), ГПа;  $C$  – продольная скорость звука, м/с,  $\rho$  – кажущаяся плотность материала,  $\text{г/см}^3$ .

Скорость звука определяли резонансным методом акустического контроля частоты собственных колебаний на приборе “Звук-130” [23].

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В данной работе первоначально было исследовано влияние добавления индивидуальных порообразователей в исходные порошки составов I и II (табл. 1) на свойства полученной керамики. Введение  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  в количестве 25 мас. % в обоих случаях привело к частичному разрушению образцов при спекании из-за активного разложения карбоната аммония. Значения открытой пористости достигали 45%. Получить с помощью данного порообразователя прочную керамику не удалось.

Несмотря на имеющиеся сведения об упрочняющем и порообразующем влиянии  $\text{Al}(\text{OH})_3$  на керамическую матрицу [6], при добавлении  $\text{Al}(\text{OH})_3$  в количестве 5 и 10 мас. % в порошки I и II открытая пористость спеченной керамики составила 15–17%, что является недостаточным для использования ее в эндопротезировании.

На основании полученных результатов были выбраны порообразующие добавки в виде композиций  $\text{Al}(\text{OH})_3 + (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  и ГАП +  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ . Результаты исследований полученной керамики представлены в табл. 1.

Введение порообразующей композиции состава 15 мас. %  $\text{Al}(\text{OH})_3 + 20$  мас. %  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  в исходные порошки I и II показало, что свойства керамики в значитель-

**Таблица 1.** Свойства пористой керамики на основе  $t\text{-ZrO}_2$ 

Номер состава	Исходные порошки	Состав порообразующей композиции, мас. %	Открытая пористость $P_{\text{откр.}}$ , %	Закрывающая пористость $P_{\text{закр.}}$ , %	Модуль упругости $E$ , ГПа
1	I $(\text{ZrO}_2)_{0.97}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.03}$	$15\text{Al}(\text{OH})_3 + 20(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	19	0.16	53
2	II $[(\text{ZrO}_2)_{0.97}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.03}]_{0.8}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{0.2}$	$15\text{Al}(\text{OH})_3 + 20(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	33	0.13	73
3		$10\text{Al}(\text{OH})_3 + 30(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	39	0.12	81
4		$10\text{ГАП} + 10(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	33	0.13	102
5		$10\text{ГАП} + 30(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	48	0.10	94

ной степени зависят от состава цирконийсодержащей матрицы. Добавление порообразователя в исходный порошок I (состав 1) привело к получению образцов керамики с низкими значениями открытой пористости и модуля Юнга. При введении этой же композиции в порошок II (состав 2) значения открытой пористости и модуля упругости возросли по сравнению с составом 1, что связано с присутствием  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в исходной матрице. Оксид алюминия способствует торможению роста зерен диоксида циркония [20], что позволяет увеличить прочность материала за счет протекания процесса трансформационного упрочнения, характерного для наноразмерной керамики из  $t\text{-ZrO}_2$  [24, 25].

В связи с вышеизложенным, изучение влияния состава порообразующих композиций на свойства керамики проводили с использованием исходного порошка II.

В порообразователе на основе смеси  $\text{Al}(\text{OH})_3$  и  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  увеличение количества карбоната аммония до 30 мас. % привело к незначительному возрастанию открытой пористости керамики (состав 3), а уменьшение количества гидроксида алюминия до 10 мас. % не оказало отрицательного влияния на величину модуля упругости.

Для исследования влияния гидроксиапатита кальция на свойства керамики была использована порообразующая композиция, в которой гидроксид алюминия заменили таким же количеством гидроксиапатита кальция (10 мас. %), содержание карбоната аммония уменьшили также до 10 мас. %. После спекания модуль упругости образцов керамики (состав 4) возрос до требуемых для эндопротезирования значений, что обусловлено формированием твердого раствора  $\text{Ca}_{0.10}\text{Zr}_{0.90}\text{O}_2$ , образующегося вследствие полного разложения гидроксиапатита кальция после обжига при  $1300^\circ\text{C}$  и частичной термической диффузии ионов  $\text{Ca}^{2+}$  в решетку  $\text{ZrO}_2$  [16]. Снижение значения открытой пористости при этом связано со значительным уменьшением содержания  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ .

Увеличение в смеси порообразователей количества карбоната аммония до 30 мас. % при сохранении количества гидроксиапатита кальция (состав 5) позволило получить после спекания керамику со свойствами, наиболее приближенными к параметрам трубчатой костной ткани человека.

Закрывающая пористость всех полученных керамических образцов была незначительна и не превышала 0.16%.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе проведенной работы методом твердофазного спекания образцов из исходных порошков с порообразующими добавками получена высокопористая прочная керамика состава  $[(ZrO_2)_{0.97}(Y_2O_3)_{0.03}]_{0.8}(Al_2O_3)_{0.2}$  с открытой пористостью 48%, модулем упругости 94 ГПа, перспективная для использования в качестве материала для эндопротезирования. Выбран оптимальный состав порообразующей добавки с содержанием 10 мас. % ГАП и 30 мас. %  $(NH_4)_2CO_3$ . При условии присутствия в порообразующей композиции гидроксиапатита кальция, способствующего сохранению высокой прочности керамики, установлена возможность регулирования величины открытой пористости за счет изменения количества карбоната аммония.

Работа выполнена при поддержке гранта Российского научного фонда (проект № 17-13-01382).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Рыбакова У.С., Ивасев С.С., Раводина Д.В. Технология создания биосовместимых покрытий на имплантаты // Решетневские чтения. 2016. № 20. Т. 2. С. 341–342.
2. Оковитый В.А., Пантелеенко Ф.И., Пантелеенко А.Ф., Оковитый В.В., Кулак А.И., Уласевич С.А. Процесс получения композиционного порошка на основе гидроксиапатита и диоксида циркония для нанесения плазменных биокерамических покрытий // Наука и техника. 2013. № 1. С. 31–38.
3. Hernán Santa Cruz, José Spino, Georg Grathwohl. Nanocrystalline  $ZrO_2$  ceramics with idealized macropores // Journal of the European Ceramic Society. 2008. V. 28. Iss. 9. P. 1783–1791.
4. Гузман И.Я. Высокоогнеупорная пористая керамика. М.: Стройиздат. 1969. 208 с.
5. Гузман И.Я. Некоторые принципы образования пористых керамических структур, свойств и применение // Стекло и керамика. 2003. № 9. С. 28–31.
6. Гращенков Д.В., Балинова Ю.А., Тинякова Е.В. Керамические волокна оксида алюминия и материалы на их основе // Стекло и керамика. 2012. № 4. С. 32–35.
7. Садовой М.А., Ларионов П.М., Самохин А.Г., Рожнова О.М. Клеточные матрицы (скаффолды) для целей регенерации кости: современное состояние проблемы // Хирургия позвоночника. 2014. № 2. С. 79–86.
8. Владимиров Ю.А., Рошупкин Д.И., Потапенко А.Я., Деев А.И. Биофизика: Учебник. М.: Медицина. 1983. 273 с.
9. Путляев В.И. Современные биокерамические материалы // Соросовский образовательный журн. 2004. Т. 8. № 1. С. 44–50.
10. Ginny Soon, Belinda Pingguan-Murphy, Khin Wee Lai, Sheikh Ali Akbar. Review of zirconia-based bioceramic: Surface modification and cellular response // Ceramics International. 2016. V. 42. Iss. 11. P. 12543–12555
11. Ковалько Н.Ю., Колобов К.А., Калинина М.В., Морозова Л.В., Шилова О.А., Блинова М.И. Биосовместимость нанокерамики на основе диоксида циркония с культивируемыми клетками // Цитология. 2016. Т. 58. № 11. С. 891–896.
12. Михайлина Н.А., Подзорова Л.И., Румянцева М.Н., Шворнева Л.И., Овчинникова О.А., Анисимова С.В., Лебедево А.И., Лебедево И.Ю., Хван В.И. Керамика на основе тетрагонального диоксида циркония для реставрационной стоматологии // Перспективные материалы. 2010. № 3. С. 44–48.
13. Бужкова С.П., Кульков С.Н., Хлусов И.А. Пористая циркониевая керамика для эндопротезирования костной ткани // Физическая мезомеханика. 2004. Т. 7. Ч. 2. С. 127–130.
14. Фомин А.С., Комлев В.С., Баринов С.М., Фадеева И.В., Ренгини К. Синтез нанопорошков гидроксиапатита для медицинских применений // Перспективные материалы. 2006. № 2. С. 51–55.
15. Крутько В.К., Кулак А.И., Мусская О.Н., Лесникович Ю.А. Синтетический гидроксиапатит – основа костнозамещающих биоматериалов // София: электронный научно-просветительский журн. 2017. № 2. С. 50–57.
16. Крутько В.К., Кулак А.И., Мусская О.Н. Термические превращения в композитах на основе гидроксиапатита и диоксида циркония // Неорг. мат. 2017. Т. 53. № 4. С. 427–434.
17. Kim H.W., Lee S.Y., Bae C.J., Noh Y.J., Kim H.E., Kim H.M., Ko J.S. Porous  $ZrO_2$  bone scaffold coated with hydroxyapatite with fluorapatite intermediate layer // Biomaterials. 2003. V. 24. P. 3277–3284.

18. *Kim H.W., Noh Y.J., Koh Y.H., Kim H.E., Kim H.M.* Effect of  $\text{CaF}_2$  on densification and properties of hydroxyapatite–zirconia composites for biomedical applications // *Biomaterials*. 2002. V. 23. P. 4113–4121.
19. *Sang-Hyun An, Takuya Matsumoto, Hiroyuki Miyajima, Atsushi Nakahira, Kyo-Han Kim, Satoshi Imazato.* Porous zirconia/hydroxyapatite scaffolds for bone reconstruction // *Dental Materials*. 2012. V. 28. Iss. 12. P. 1221–1231.
20. *Ковалько Н.Ю., Долгин А.С., Ефимова Л.Н., Арсентьев М.Ю., Шилова О.А.* Жидкофазный синтез и исследование порошков на основе диоксида циркония // *Физ. и хим. стекла*. 2018. Т. 44. № 6. С. 77–83.
21. *Ковалько Н.Ю., Калинина М.В., Масленникова Т.П., Морозова Л.В., Мякин С.В., Хамова Т.В., Арсентьев М.Ю., Шилова О.А.* Сравнительное исследование порошков на основе системы  $\text{ZrO}_2\text{--Y}_2\text{O}_3\text{--CeO}_2$ , полученных различными жидкофазными методами // *Физ. и хим. стекла*. 2018. Т. 44. № 5. С. 500–508.
22. *Государственный стандарт ГОСТ 473.4 – 81.* Изделия химически стойкие и термостойкие керамические. Метод определения кажущейся плотности и кажущейся пористости. М.: Стандартиформ, 1981.
23. *Иродов И.Е.* Волновые процессы. М.: БИНОМ, 2003. 280 с.
24. *Ануфриев А.О., Буякова С.П., Промахов В.В.* Влияние порообразующих добавок на структуру керамики на основе  $\text{ZrO}_2$  // *Письма в ЖТФ*. 2014. Т. 25. Вып. 4. С. 194–198.
25. *Баринов С.М., Шевченко В.Я.* Прочность технической керамики. М.: Наука. 1996. 160 с.