

*Д-р хим. наук А. В. Шевченко, д-р хим. наук Е. В. Дудник,
В. В. Цукренко, А. К. Рубан
(Институт проблем материаловедения им. И. Н. Францевича
НАН Украины, г. Киев, Украина)*

Высокопористый композит с ячеистой структурой в системе $ZrO_2-U_2O_3-CeO_2$

Введение

Металлы, полимеры, керамические материалы, которые используют для изготовления биоимплантатов, не обладают всеми свойствами костной ткани. Поэтому композиты, состоящие из нескольких материалов, принадлежащих к разным группам и объединяющих их преимущества, дают возможность создавать имплантаты, наиболее соответствующие кости по основным механическим и химическим свойствам. Соответствие в упругих свойствах окружающих тканей и имплантатов необходимо для того, чтобы избежать отторжения последних в процессе эксплуатации.

При создании биоимплантатов различного назначения представляют особый интерес пористые материалы, исходной моделью при создании которых служили кораллы с их сложной архитектурой [1]. Поверхностно-пористые имплантаты изначально были разработаны для решения очень сложной проблемы общей ортопедии — для закрепления в бедренной кости искусственной головки тазобедренного сустава при реимплантации. Успехи бесцементного эндопротезирования в 70-е годы XX века связаны с массовым применением пористых структур на поверхности имплантата — напыленных или припеченных слоев порошка, волокон, сетки и т. п., что экспериментально подтверждается врастанием в них костных тканей [2].

Прогресс в разработке и создании биоматериалов нового поколения обеспечил необходимые условия для изменения медицинских технологий в костной терапии: переход от заместительно-реконструктивного принципа к инженерии костной ткани — клеточной технологии самовосстановления кости на остеокондуктивном матриксе. Развитая, достаточно прочная поверхность пористого имплантата позволяет кости прорасти внутрь его, создавая прочное соединение [3].

В клинической практике для устранения костных дефектов используют гидроксипатит кальция (ГАП) и трикальций фосфат (ТКФ) в виде гранул или блоков. Материалы на основе фосфатов кальция являются наиболее биосовместимыми с костной тканью из известных синтетических материалов. Более того, эти материалы обладают способностью стимулировать на своей поверхности рост костной ткани, т. е. являются остеокондуктивными. При использовании укладок гранул существует опасность их уноса потоками жидкостей организма с места костного дефекта. Поэтому более перспективным представляется использование пористой керамики. Сообщающиеся поры такой керамики должны иметь размеры не менее 100—135 мкм, чтобы обеспечивать доступ крови к контактным поверхностям, прорастание и фиксацию костной ткани. Поры меньшего размера также необходимы, поскольку они способствуют адсорбции белков. Однако из-за низкой механической прочности и трещиностойкости имплантаты на основе фосфатов кальция не обладают достаточной надежностью и долговечностью, что ограничивает их применение в качестве заместителей костной ткани [4].

Так как высокая пористость абсолютно необходима для обеспечения остеокондуктивности, единственный способ достичь меньшей хрупкости заменителя кости состоит в том, чтобы использовать более прочные материалы, например композиты с биоинертной керамической матрицей. Сочетание в одном композите преимуществ биоинертной матрицы и биоактивного покрытия позволяет создавать имплантаты с прочностью и вязкостью, подобными замещаемой кости, и экранировать напряжения, возникающие на границе имплантат — кость [5].

Высокопористая керамическая матрица на основе ZrO_2 перспективна для создания имплантатов различного назначения [6]. Биоинертность материалов на основе ZrO_2 в сочетании с их прочностными характеристиками обеспечат создание материалов с необходимыми характеристиками, которые соответствуют свойствам кости человека. Кроме того, нанесение биоактивных покрытий на высокопористые матрицы на основе ZrO_2 улучшит адгезию биоимплантата и прорастаемого материала.

Цель работы — получить высокопористый композит с ячеистой структурой на основе нанокристаллического порошка в системе $ZrO_2—Y_2O_3—CeO_2$ и биоактивным покрытием.

Для исследования свойств высокопористого композита использованы методы рентгенофазового и электронно-микроскопического анализов. Рентгеновские исследования

выполнены на дифрактометре ДРОН-1,5 ($\text{CuK}\alpha$ -излучение, скорость сканирования 1—4 град/мин). Электронномикроскопические исследования проведены на приборе Camebax SX-50.

Экспериментальная часть

Для создания высокопористого композита выбран нанокристаллический порошок состава (мол. %) 95ZrO_2 — $3\text{Y}_2\text{O}_3$ — 2CeO_2 . Это обусловлено тем, что материалы, изготовленные из этого порошка, полученного методом гидротермальной обработки смеси совместно осажденных гидроксидов циркония, иттрия и церия в щелочной среде, характеризуются повышенной устойчивостью к процессу низкотемпературного «старения» в среде живого организма [7—8].

При формировании керамического ячеистого композита использована матрица на основе полистирола, который характеризуется необходимым распределением пор по размерам и развитой проницаемой пористой структурой. В процессе формовки полистироловую матрицу насытили высококонцентрированной водной суспензией. Содержание керамической составляющей в этой суспензии достигло 60 мас. %. Насыщенный керамической суспензией ячеистый полимер высушили и обожгли по определенной программе с тем, чтобы избежать разрушения керамического слоя в процессе экструзии органики. Максимальная температура обжига составила 1350°C .

Для нанесения биоактивного покрытия на полученный композит выбрано биоактивное стекло Bioglass[®], состав которого (мас. %): 45SiO_2 — $24,5\text{Na}_2\text{O}$ — $24,5\text{CaO}$ — $6\text{P}_2\text{O}_5$. Температура растекания Bioglass[®] ниже температуры спекания материалов на основе ZrO_2 , разработанных из нанокристаллических гидротермальных порошков. Биоактивное покрытие пористого композита на основе ZrO_2 сформировано методом пропитки керамического каркаса шликером тонкоразмолотого стекла Bioglass[®] в изопропиловом спирте. Для приготовления шликера биоактивное стекло Bioglass[®] размалывали 10—15 ч в среде изопропилового спирта в контейнере из ZrO_2 на планетарной мельнице. Количество спирта подобрано таким образом, чтобы получить устойчивую суспензию стекло Bioglass[®] — спирт. При нанесении покрытия композит выдерживали в шликере 15—20 с, а затем высушивали на воздухе в течение 2 ч.

Заготовки с покрытием Bioglass[®] разместили на огнеупорных подложках и обожгли в муфельной печи. С целью

уменьшения времени нахождения при высокой температуре и снижения термических напряжений, композит с нанесенным слоем биоактивного стекла предварительно нагрели до температуры 900 °С. Время изотермической выдержки при этой температуре — 1 ч. На этой же подложке в горячем состоянии образцы перенесли в печь, предварительно нагретую до температуры 1250 °С. После растекания стекла (выдержка 5—7 мин) композит с оплавленным слоем биоактивного стекла перенесли в зону печи с температурой 900 °С. Образцы охладили до комнатной температуры вместе с печью.

Технологическая схема получения ячеистого композита с биоактивным покрытием представлена на рис. 1.

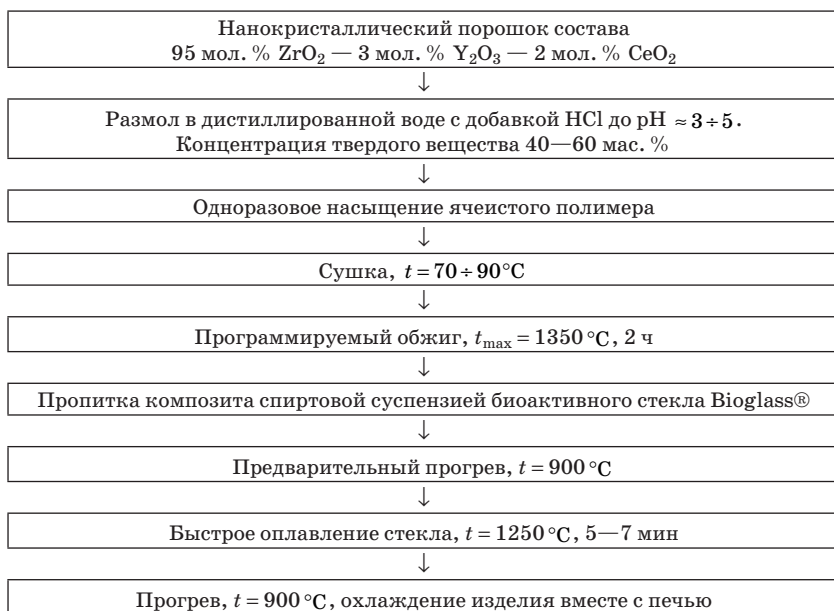


Рис. 1. Технологическая схема получения ячеистого композита с биоактивным покрытием

Результаты и их обсуждение

Оптимальное микроструктурное проектирование материалов для биоинертных имплантатов на основе ZrO_2 в системе $ZrO_2—Y_2O_3—CeO_2$ основано на трех основных положениях: использование нанокристаллического порошка ZrO_2 , совместно легированного оксидами церия и иттрия; получение регулярной

микроструктуры заготовки из этих порошков; спекание заготовок при пониженной (≈ 1300 °С) температуре, обеспечивающей формирование мелкозернистой структуры изделий. При соблюдении этих условий получают материалы с минимально возможным уровнем остаточных напряжений, вызывающих возникновение дефектов при эксплуатации материалов [7].

В процессе создания высокопористой матрицы на основе ZrO_2 в этой цепочке изменено второе звено: вместо заготовки с «регулярной микроструктурой» целенаправленно сформирована заготовка с широким распределением пор по размерам. Однако, использование для формирования керамической матрицы гидротермальных нанокристаллических исходных порошков, обладающих повышенной активностью в технологических процессах, и последующее спекание полученных заготовок при температуре 1350 °С позволило получить достаточно прочные композиты на основе ZrO_2 . На рентгенограмме спеченного композита идентифицированы отражения $T-ZrO_2$ (тетрагонального твердого раствора на основе диоксида циркония). Таким образом, выполнено основное условие действия механизма трансформационного упрочнения для повышения прочностных характеристик полученной матрицы: сохранено метастабильное состояние $T-ZrO_2$, способного к превращению под действием приложенной нагрузки.

Микроструктура высокопористого композита представлена на рис. 2—4. Из рис. 2 видно, что, в материале сформировалась ячеистая структура. Структурная иерархия полученного композита достаточно сложная: отдельные элементы микроструктуры, непосредственно связанные между собой, образуют объемные образования со сложной конфигурацией распределения внутренних элементов. Форма ячеек округлая, неправильная. Размер ячеек в основном изменяется от 100 до 1000 мкм.

Интересно отметить, что, несмотря на широкое распределение ячеек по размерам, толщина перешейков между крупными ячейками достаточно однородная (70 — 100 мкм). На перешейках, в свою очередь, сформировалась мелкозернистая пористая микроструктура, со средним размером пор до 1 — 2 мкм. Поры расположены локально либо собраны в образования удлиненной формы размером до 10 мкм. На отдельных участках сформировалась слоистая микроструктура: на более плоской поверхности располагаются пористые образования округлой формы, размером до 25 мкм. Эти образования собраны в цепочки по границам перешейков ячеек (рис. 3).

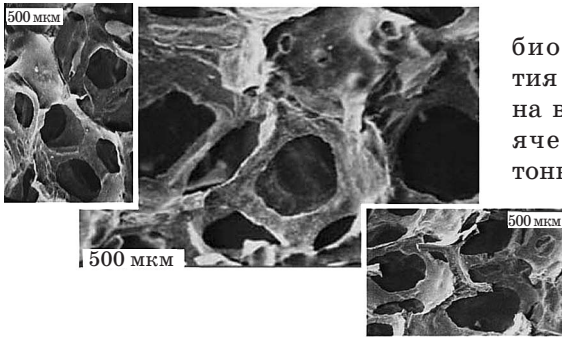


Рис. 2. Микроструктура ячеистого биоимплантата (матрица состава (мол. %) $95\text{ZrO}_2 - 3\text{Y}_2\text{O}_3 - 2\text{CeO}_2$) с покрытием из биоактивного стекла Bioglass®

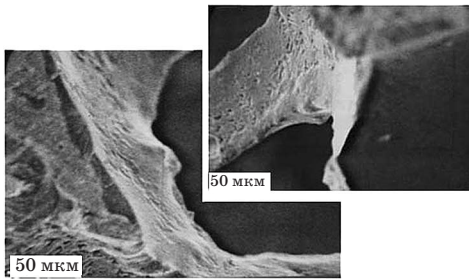


Рис. 3. Микроструктура пористых перешейков ячеистого биоимплантата (матрица состава (мол. %) $95\text{ZrO}_2 - 3\text{Y}_2\text{O}_3 - 2\text{CeO}_2$)

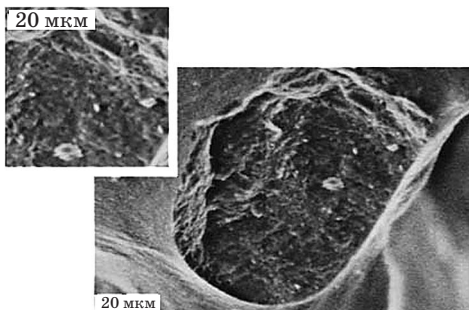


Рис. 4. Микроструктура участка ячейки с покрытием из биоактивного стекла Bioglass® (матрица состава (мол. %) $95\text{ZrO}_2 - 3\text{Y}_2\text{O}_3 - 2\text{CeO}_2$)

После нанесения биоактивного покрытия из стекла Bioglass® на внешней поверхности ячеек сформировался тонкий плотный слой покрытия толщиной до 5 мкм. Фазовый состав матрицы не изменился. На рентгенограмме идентифицированы отражения T-ZrO_2 . Внутренняя поверхность ячеек сохранилась высокопористой (средний размер пор составляет 1—2 мкм).

На рис. 4 видно, что эта поверхность сформирована спеченными (размером до 10—15 мкм) конгломератами частиц T-ZrO_2 .

Направленное расположение спеченных конгломератов частиц, по-видимому, обусловлено особенностями строения исходной матрицы из полистирола, на которой сформована заготовка биоинертной керамической матрицы. Сочетание в микроструктуре композита высокопористых биоинертных участков на основе T-ZrO_2 и более плотных участков с биоактивным покрытием Bioglass®, по-видимому, будет спо-

способствовать формированию более прочных связей между костью и биоимплантатом.

Заключение

В результате экспериментов получен пористый материал с ячеистой микроструктурой. После нанесения биоактивного покрытия состава Bioglass® в нем сформировалась сложная микроструктура, объединяющая области с покрытием и пористые участки перешейков, на которых не отмечено существенного проникновения покрытия из биоактивного стекла. Проведенные исследования открывают перспективы для создания биоимплантатов сложной формы различного назначения.

Библиографический список

1. Hench L. L. Bioceramics // J. Amer. Ceram. Soc. — 1998. — 81, N 7. — P. 1705—1728.
2. Pilliar R. M. Porous surfaced metallic implants for orthopedic applications / R. M. Pilliar // J. Biomed. Mater. Res. — 1987. — Vol. 21. — P. 1—33.
3. Баринов С. М. Керамические и композиционные материалы на основе фосфатов кальция для медицины / Баринов С. М. // Успехи химии. — 2010 — Т. 79, № 1. — С. 15—32.
4. Биоматериалы для костной пластики // Биоматериалы. — 2004. — № 2. — С. 2—4.
5. Chevalier J. Ceramics for medical applications: A picture for the next 20 years / J. Chevalier, L. Gremillard // J. Eur. Ceram. Soc. — 2009. — Vol. 29. — P. 1245—1255.
6. Шевченко А. В. Биоинертные имплантаты на основе нанокристаллических порошков ZrO_2 / А. В. Шевченко, Е. В. Дудник, В. А. Дубок [и др.] // Техника машиностроения. — 2006. — № 2 (58). — С. 32—35.
7. Шевченко А. В. Гидротермальный синтез нанокристаллических порошков в системе ZrO_2 — Y_2O_3 — CeO_2 / А. В. Шевченко, Е. В. Дудник, А. К. Рубан [и др.] // Порошковая металлургия. — 2007. — № 1/2. — С. 23—30.
8. Дудник Е. В. Микроструктурное проектирование материалов в системе ZrO_2 — Y_2O_3 — CeO_2 — Al_2O_3 / Е. В. Дудник, А. В. Шевченко, А. К. Рубан [и др.] // Порошковая металлургия. — 2010. — № 9/10. — С. 43—53.

Рецензент к. т. н. Казначеева Н. М.