

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК

**Институт металлургии  
и материаловедения  
им. А.А. Байкова РАН**

**80 лет**

Москва

ИМЕТ РАН

2018 г.

**УДК 669.1; 546.1; 546.3**

Институт металлургии материаловедения им. А.А. Байкова РАН – 80 лет.  
Сборник научных трудов.  
М.: Интерконтакт Наука, 2018, 644 с.

ISBN 978-5-902063-58-2

Сборник подготовлен в связи с 80-летием создания Института Металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук. В статьях содержатся материалы по основным направлениям научной деятельности в области металлургии черных, цветных и редкоземельных металлов, материаловедения металлических, керамических, нанокристаллических, композиционных материалов, развития методов исследования состава, структуры и свойств материалов.

Материалы сборника могут представлять интерес для ученых и сотрудников научно-исследовательских и учебных институтов и университетов, промышленных предприятий, работающих в области металлургии черных, цветных и редких металлов, материаловедения неорганических материалов и методов исследования.

*Редакционная коллегия*

Академик К.А. Солнцев (ответственный редактор), академик О.А. Банных (зам. Ответственного редактора), академик В.М. Бузник, академик В.М. Иевлев, академик Ю.В. Цветков, чл.-корр. РАН М.И. Алымов, чл.-корр. РАН С.М. Баринов, чл.-корр. РАН Г.С. Бурханов, чл.-корр. РАН Григорович К.В., чл.-корр. РАН А.Г. Колмаков, чл.-корр. РАН В.С. Комлев, д.ф.-м.н. С.В. Симаков, к.т.н. О.Н. Фомина (ответственный секретарь)

ISBN 978-5-902063-58-2

© ИМЕТ РАН, 2018

## Создание новых керамических материалов на основе диоксида циркония и оксида алюминия для медицинских применений.

*М.А. Гольдберг \*, В.В. Смирнов , С.М. Баринов*

ИМЕТ РАН

\*e-mail: naiv.syper@gmail.com

DOI: 10.30791/978-5-902063-58-2-286-292

Увеличение продолжительности жизни населения планеты приводит к росту количества людей, подверженных заболеваниям опорно-двигательного аппарата. В связи с этим растет потребность в применении новых подходов в лечении и в разработке материалов для медицинской практики. Материалы на основе диоксида циркония характеризуются высокой механической прочностью, износостойкостью, стойкостью к коррозии и биосовместимостью [1]. Такие материалы находят применение в медицинской практике в качестве материалов для стоматологии, имплантатов для тазобедренных суставов, а также в качестве материала покрытия для эндопротезов [2]. Также перспективными для медицины являются материалы на основе оксида алюминия. Корунд ( $Al_2O_3$ ) характеризуется биосовместимостью, поддерживает адгезию остеобластов и стромальных клеток [3], при этом обладает высокой износостойкостью, коррозионной стойкостью, прочностью [4]. Перспективными являются материалы на основе диоксида циркония, содержащие оксид алюминия в качестве второй фазы. Вследствие высокого модуля упругости и ограниченной растворимости, введение  $Al_2O_3$  препятствует процессу рекристаллизации циркониевой керамики и способствует повышению механических свойств. К недостаткам данных материалов можно отнести высокую температуру спекания выше  $1500-1700^\circ C$  [5,6].

В лаборатории №20 ИМЕТ РАН ведутся разработки в области создания новых керамических материалов на основе диоксида циркония и оксида алюминия с пониженной температурой спекания. Одним из подходов для снижения температуры спекания является введение легкоплавких добавок, образующих эвтектические расплавы. Использование таких добавок может способствовать существенному снижению температуры спекания и

формированию мелкокристаллической структуры материалов, увеличению механических свойств керамики.

Силикат натрия при взаимодействии с диоксидом циркония образует низкотемпературные эвтектические расплавы с температурой плавления около  $1077^{\circ}\text{C}$  [7]. Благодаря введению силиката натрия была получена плотноспеченная керамика на основе частично стабилизированного диоксида циркония (ЧСДЦ) при  $1250^{\circ}\text{C}$  [8]. Материал характеризовался плотной однородной структурой, состоящей из округлых зерен с размером 100-200 нм. Увеличение температуры спекания до  $1330^{\circ}\text{C}$  приводило к росту размеров зерен до 200-600 нм. Без использования добавки материалы спекались до плотного состояния только при температурах выше  $1500^{\circ}\text{C}$  с формированием крупнокристаллической структуры – размером кристаллов от 3 до 10 мкм.

Для материалов, содержащих оксид алюминия и спекающую добавку – силикат натрия, – спекание при  $1250^{\circ}\text{C}$  приводило к увеличению пористости по мере роста количества  $\text{Al}_2\text{O}_3$  от 1 до 16 масс.%. Оксид алюминия препятствует спеканию ЧСДЦ вследствие низкой его растворимости и отсутствию взаимодействия между оксидами алюминия и циркония при низких температурах [9]. При увеличении температуры спекания до  $1330^{\circ}\text{C}$  наблюдается образование плотных материалов (открытая пористость менее 1%) при содержании оксида алюминия в количестве 1 и 5 масс.%, что связано с ростом растворимости оксида алюминия в диоксиде циркония при  $1330^{\circ}\text{C}$  до  $\sim 3\%$  [8].

Анализ микроструктуры материалов, спеченных при  $1330^{\circ}\text{C}$ , показал что с увеличением содержания оксида алюминия наблюдалось плавное уменьшение размера кристаллов. Так, средний размер кристаллов при содержании 1 % оксида алюминия составил 200-400 нм, а при содержании 5 % - 150-300 нм (рис.1 а, б, в). Наиболее плотная структура наблюдается при 5 масс. % оксида алюминия.

Одним из направлений улучшения биосовместимости материалов из ЧСДЦ является введение в их состав фосфатов кальция, которые являются биосовместимыми и остекондуктивными [10]. Известны спеченные композиционные керамические материалы в системе гидроксипатит (ГА) – ЧСДЦ [11]. К технологическим сложностям получения таких материалов относится низкая термическая стабильность ГА, которая дополнительно снижается в присутствии  $\text{ZrO}_2$ . Взаимодействие между ГА и ЧСДЦ приводит к образованию цирконата кальция и оксида кальция, что ограничивает температуры спекания керамических материалов и не позволяет достичь

высокопрочных спеченных образцов [12]. Дальнейшее развитие создания композиционных материалов ЧСДЦ – фосфаты кальция может быть достигнуто при переходе к более термически стабильным высокотемпературным фазам, таким как трехкальциевый фосфат (ТКФ). Матрицы из ТКФ применяются для замещения и восстановления дефектов костных тканей [13]. Создание композиционного материала в системе ЧДСЦ - ТКФ перспективно из-за возможности сохранения фазового состав исходных компонентов, достижения высоких прочностных характеристик и достижения улучшенных биологических свойств.

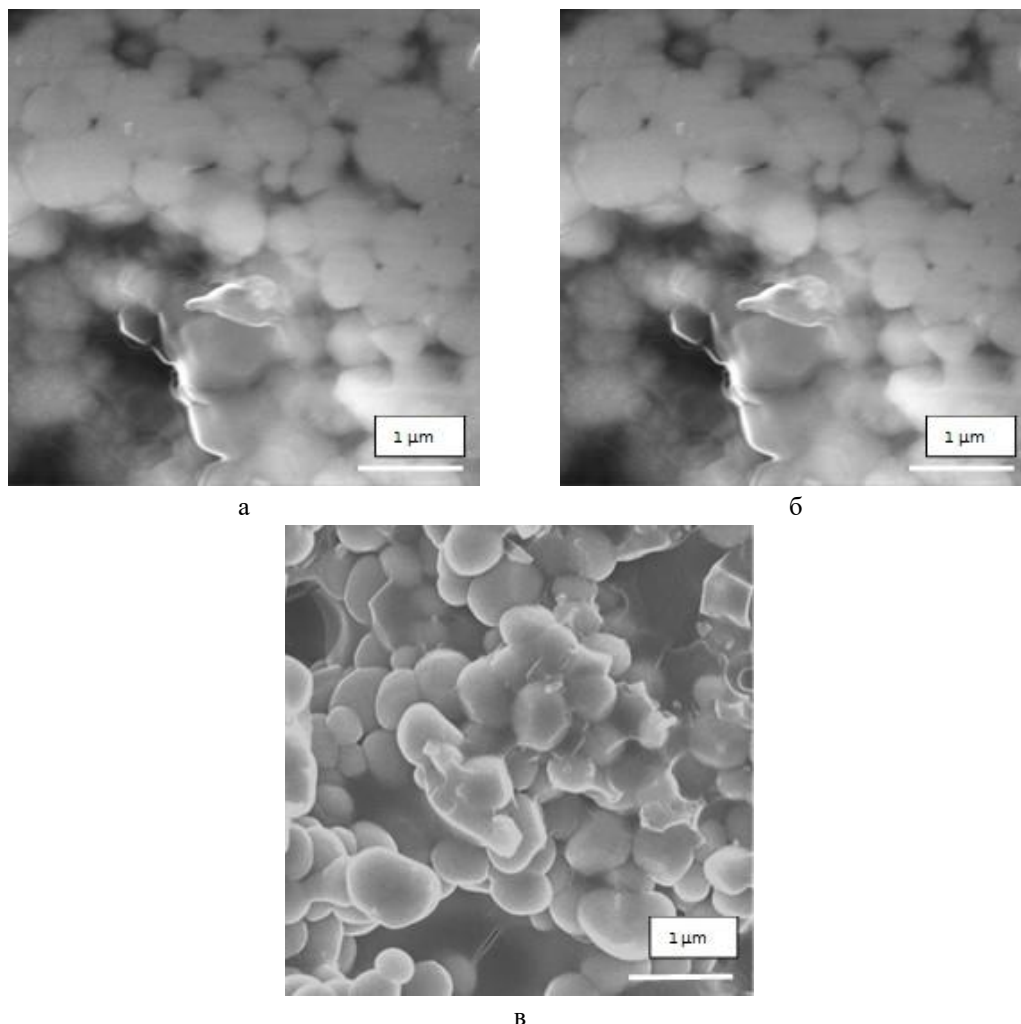


Рис.1. РЭМ-изображения микроструктуры ЧСДК в зависимости от содержания оксида алюминия, где а- 0%, б – 1%, с -5%.

Спекание материалов в системе ЧДСЦ - ТКФ в диапазоне температур от 1250 до 1350° С показало увеличение линейной усадки по мере роста температуры спекания для всех составов [14]. После спекания композиционные керамические материалы, не содержащие спекающую добавку на основе  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ , состояли из  $\text{ZrO}_2$  тетрагональной модификации, а также из ТКФ со структурой витлокита ( $\beta$  – трехкальциевый фосфат). Для материалов, содержащих спекающую добавку, характерно появление моноклинной фазы, количество которой возрастает с увеличением содержания  $\text{ZrO}_2$ . Формирование моноклинной модификации связано с тем, что  $\text{Y}_2\text{O}_3$  взаимодействует с  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  и выделяется из решетки  $\text{ZrO}_2$ , что снижает степень стабилизации ЧДСЦ. Дальнейший рост температуры спекания до 1350° С способствовал увеличению степени закристаллизованности основных фаз, количество моноклинной модификации  $\text{ZrO}_2$  возрастало незначительно – в пределах 3 масс. %.

Механические испытания керамических материалов проводили на образцах, спеченных при 1350° С, с пористостью менее 5 %. Наиболее прочными были образцы композиционных керамических материалов, полученные с использованием спекающей добавки, характеризующиеся плотной равномерной структурой, а именно, состав 60 масс.%  $\text{ZrO}_2$  характеризовался прочностью 150±5 МПа, состав 80 масс.%  $\text{ZrO}_2$  - 260±10 МПа. Такая прочность достигается за счет присутствия значительного количества  $\text{ZrO}_2$  тетрагональной модификации, а также формирования плотной спеченной микроструктуры.

Для повышения химической стабильности композита в среде организма вместо ГА используют фторзамещенный аналог – фторгидроксиапатит (ФГА), обладающий меньшей растворимостью в жидкостях организма [15]. Получение композитов в системе ФГА- $\text{ZrO}_2$  является сложной задачей, что обусловлено взаимодействием между компонентами при температурах 1100-1200° С – ниже температуры спекания. По мере увеличения содержания  $\text{ZrO}_2$  в композите температура спекания возрастает. Поэтому большинство известных работ направлено на получение композитов, в которых содержание  $\text{ZrO}_2$  не превышает 40 масс.% [16,17]. Прочность при изгибе таких материалов достигает 200-220 МПа, а трещиностойкость 2,5 МПа\*м<sup>1/2</sup> [18], что выше прочности (до 100 МПа) и трещиностойкости (до 1 МПа\*м<sup>1/2</sup>) неармированной ФГА-керамики [15]. Дальнейшее повышение прочности может быть достигнуто за счет введения третьего армирующего компонента – пластичных частиц или частиц, создающих поле напряжений в керамической матрице [19]. В качестве

третьего компонента перспективно использование металлического титана, обладающего высокой прочностью и пластичностью, а также высокопрочных биосовместимых соединений на его основе, например, карбида или нитрида титана. Таким образом, было предложено получение композита в системе ФГА-ZrO<sub>2</sub>-Ti (TiN) методом горячего прессования.

Наиболее плотную микроструктуру имели образцы, полученные горячим прессованием при 1100° С, которые характеризовались равномерным распределением фаз с плотным контактом между ними. Наблюдалось 3 основных фазы – диоксид циркония тетрагональной модификации, апатитовая фаза и нитрид титана (рис. 2). Апатитовая фаза и частицы ZrO<sub>2</sub> имели средний размер около 200 нм, частицы TiN имели размер от 1 до 10 мкм, отдельные до 40 мкм. Взаимодействия между тремя основными компонентами не наблюдалось до 800-900° С. При температуре выше 1000° С происходит образование новой фазы – нитрида титана, образующегося в результате взаимодействия с атмосферой азота, в которой происходило спекание. Кроме того, в материале присутствует незначительное количество субоксида титана, что является следствием окисления титана в результате его взаимодействия с оксидными компонентами композита.

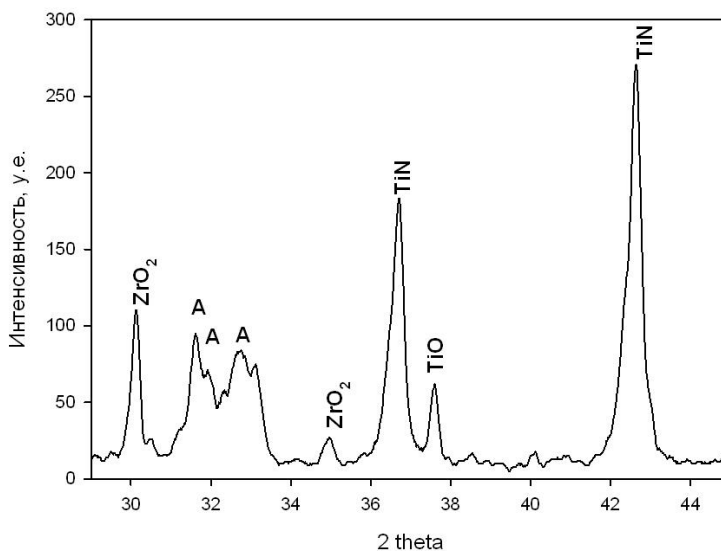


Рис.2. Фазовый состав композита после спекания в среде азота методом горячего прессования, где А- фторгидроксиапатит, ZrO<sub>2</sub>-диоксид циркония тетрагональной модификации, TiN-нитрид титана.

Горячепрессованные образцы имели следующие показатели механических свойств - трещиностойкость  $3,3 \pm 0,2$  МПа\*м<sup>1/2</sup> и прочность при изгибе  $260 \pm 15$  МПа. Высокие показатели механических свойств являются следствием беспористой мелкокристаллической микроструктуры композита с плотным срастанием частиц отдельных фаз между собой, а также наличия ZrO<sub>2</sub> тетрагональной модификации, что способствует повышению прочности и трещиностойкости [19]. Кроме того, повышению прочности способствует образование нитрида титана, характеризующегося высокой прочностью и высоким значением модуля упругости [20]. В процессе разрушения распространяющиеся трещины огибают прочные твердые частицы нитрида титана, что приводит к росту поверхности разрушения материалов и, как следствие, повышению их трещиностойкости. Увеличение прочности можно также объяснить увеличением объема частиц, происходящим при нитридизации Ti до TiN, что должно приводить к остаточным сжимающим напряжениям и, как следствие, к упрочнению.

Таким образом, в лаборатории №20 ИМЕТ РАН были созданы различные композиционные материалы в системе диоксид циркония – оксид алюминия, в том числе содержащие фосфаты кальция, такие как ТКФ и ФГА, характеризующиеся повышенными механическими свойствами и биосовместимостью. Такие материалы могут быть использованы в медицине для перманентных костных имплантатов.

Авторы выражают благодарность Гранту Президента для молодых ученых МК-5661.2018.8.

## Литературы

1. Manicone P. F., Iommetti P. R., Raffaelli L. An overview of zirconia ceramics: basic properties and clinical applications. // Journal of dentistry. – 2007. – №35(11). – 819-8262.
2. Afzal A. Implantable zirconia bioceramics for bone repair and replacement: A chronological review. // Materials Express. – 2014. – №4(1). – 1-12.
3. Popat K. C., Chatvanichkul K. I., Barnes G. L., Latempa T. J., Grimes C. A., Desai T. A. Osteogenic differentiation of marrow stromal cells cultured on nanoporous alumina surfaces// Journal of biomedical materials research Part A. – 2007. – №80(4). – 955-964.
4. В. Ю. Евдокимов, С. В. Гнидаш, П. Д. Чхетиани, А. А. Егоров, Ю. Б. Тюткова, Н. А. Аладьев, С. М. Баринов Механические свойства керамического композиционного материала корунд—алюминид титана // Материаловедение. - 2011. - N 2. - С. 44-48
5. Piconi C., Maccaro G. Zirconia as a ceramic biomaterial //Biomaterials. – 1999. – Т. 20. – №. 1. – С. 1-25.
6. Андрианов Н. Т., Балкевич В. Л., Беляков А. В. Химическая технология керамики. – М. : ООО РИФ" Стройматериалы", 2003.
7. Барзаковский В.П. и др. Диаграммы состояния силикатных систем. Справочник. вып. 3. Тройные силикатные системы – М. : Наука, 1972.



8. Смирнов В. В., Крылов А. И., Смирнов С. В., Гольдберг М. А., Антонова О. С., Шворнева Л. И., Баринов С. М. Исследование жидкофазного спекания материалов на основе диоксида циркония, содержащего оксид алюминия. – 2016 – Материаловедение. – №6. – С. 46-48.
9. Lakiza S. M., Lopato L. M. Stable and metastable phase relations in the system alumina–zirconia–yttria // *Journal of the American Ceramic Society*. – 1997. – Т. 80. – №. 4. – С. 893-902.
10. Y. M. Kong, C. J. Bae, S. H. Lee, H. W. Kim, H. E. Kim Improvement in biocompatibility of  $ZrO_2-Al_2O_3$  nano-composite by addition of HA. // *Biomaterials*. – 2005. – №.26(5). – 509-517.
11. Z. Evis Reactions in hydroxylapatite–zirconia composites // *Ceramics international*. – 2007. –№.33(6). – С. 987-991.
12. C. H. Leong, K. F. Lim, A. Muchtar, N. Yahaya Decomposition of hydroxyapatite in hydroxyapatite/zirconia composites for dental applications // *Advanced Materials Research*. –2013. – №.750. – С. 1664-1668.
13. M. A. Goldberg, V. V.Smirnov, P. V. Protsenko, O. S. Antonova, S. V. Smirnov, A. A. Fomina, A. A. Kononov, A. V. Leonov, A. A. Ashmarin, S. M. Barinov Influence of aluminum substitutions on phase composition and morphology of  $\beta$ -tricalcium phosphate nanopowders // *Ceramics International*. – 2017. – №.43(16). – С. 13881-13884.
14. В. В. Смирнов, М.А. Гольдберг, А.И. Крылов, С.В. Смирнов, О.С. Антонова, Ю.Б. Тютюкова, А.А. Коновалов, Л.И. Подзорова, С.М. Баринов Композиционные материалы в системе диоксид циркония – трехкальциевый фосфат для костных имплантатов // *Доклады академии наук*. – 2018. В печати.
15. Баринов С.М., Комлев В.С. Биокерамика на основе фосфатов кальция. – М.: Наука. 2014. С. 204.
16. Chiu C.Y., Hsu H.C., Tuan W.H. Effect of zirconia addition on the microstructural evolution of porous hydroxyapatite // *Ceramic International*. – 2007. – №. 33. –P. 715–718.
17. Ramachandra Rao R., Kannan T.S. Synthesis and sintering of hydroxyapatite–zirconia composites // *J. Materials Science and Engineering C*. – 2002. – №. 20. – P. 187–193.
18. Guo H., Khor K. A., Boey Y. C., Miao X. Laminated and functionally graded hydroxyapatite/yttria stabilized tetragonal zirconia composites fabricated by spark plasma sintering. // *Biomaterials* – 2003– №24(4). – pp.667-675.
19. Шевченко В. Я., Баринов С. М. Техническая керамика. М.: Наука. 1993. С. 187.
20. Зглат-Лозинский О. Б., Рагуля А. В., Дуб Н. В. Свойства нанокристаллических материалов на основе нитрида титана // *Наноструктурное материаловедение*. – 2010.– № 1. – С. 30-38.