

Биоимплантаты на основе ZrO_2 , устойчивые к процессу старения

А. В. Шевченко, В. В. Цукренко, Е. В. Дудник

Разработана биокерамика на основе нанокристаллического порошка состава (% (мол.)) $95ZrO_2-2CeO_2-3Y_2O_3$, полученного при гидротермальной обработке в щелочной среде смеси совместно осажденных гидроксидов исходных компонентов. Определена низкотемпературная фазовая стабильность композита после выдержки в автоклаве в гидротермальных условиях при температуре $140\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 7 ч. Показано, что после обработки в гидротермальных условиях фазовый состав и прочность керамики практически не изменяются. Установлено, что специально разработанный химический состав обеспечивает длительную фазовую стабильность материала и определяет устойчивость имплантата к процессу старения во время работы в агрессивной среде живого организма.

Ключевые слова: система $ZrO_2-CeO_2-Y_2O_3$, биокерамика, гидротермальная обработка, старение.

Введение

Биоинертные имплантаты на основе ZrO_2 разработаны как альтернатива имплантатам из Al_2O_3 . Благодаря повышенным механическим свойствам, которые являются результатом действия механизма трансформационного упрочнения, и высокой химической устойчивости к воздействию агрессивной среды живого организма диоксид циркония используется в ортопедической хирургии. Как следствие, предел прочности материалов на основе ZrO_2 в два—четыре раза превышает этот показатель у материалов на основе Al_2O_3 . Кроме того, вязкость разрушения материалов на основе ZrO_2 приблизительно в два раза выше, чем у Al_2O_3 . Предел прочности при изгибе материалов на основе ZrO_2 составляет 900—1200 МПа, а предел прочности при сжатии — 2000 МПа [1].

Трансформационное упрочнение — это увеличение вязкости разрушения материала в результате мартенситного превращения диоксида циркония тетрагональной модификации в диоксид циркония моноклинной модификации ($T-ZrO_2 \rightarrow M-ZrO_2$), происходящего в поле напряжений вокруг вершины возникшей и распространяющейся трещины. Мартенситное превращение — это корпоративная перестройка решетки, при которой атомы не обмениваются местами, а смещаются друг относительно друга на расстояния, не превышающие межуатомные. Лимитирующей стадией превращения является образование зародышей, так как возникающие кристаллы вырастают практически мгновенно ($\sim 10^{-7}$ с). Превращение довольно быстро останавливается при исчерпании мест зародышеобразования и для его возобновления нужен термодинамический стимул [2]. Для реализации трансформационного упрочнения в материале должна быть метастабильная фаза, способная к превращению под действием напряжения, а превращение должно проходить фактически мгновенно и быть связанным

с изменением формы и/или объема; хрупкость образующейся фазы не должна быть выше исходной [3].

В соответствии с концепцией структурной инженерии материалов [4] научно обоснованный подход к каждому этапу получения материалов на основе ZrO_2 , от синтеза исходных порошков до спекания, выбор, контролируемость и надежность комплексных технологических процессов являются необходимыми условиями формирования их оптимальной структуры и обеспечения требуемого высокого уровня физико-механических свойств.

Главная особенность создания материалов на основе ZrO_2 состоит в том, чтобы сохранить метастабильное состояние $T-ZrO_2$, способного к превращению под действием приложенной нагрузки. Это возможно в том случае, если в процессе синтеза порошка, его формования и термической обработки соблюдаются следующие основные требования: 1) при синтезе исходных порошков осуществлено их оптимальное легирование необходимым количеством добавок, гомогенно распределенных в ZrO_2 ; 2) при компактировании получены образцы (не обязательно высокоплотные) с регулярной ненапряженной микроструктурой, обладающие равномерным распределением пор по объему; размер этих пор должен быть соизмерим с размерами частиц исходного порошка; 3) режим термической обработки выбран таким образом, чтобы спекание заготовок протекало в узком температурном интервале, как правило, при температурах, не превышающих 1200—1300 °С; при этом ограничивается аномальный рост зерен и диффузия легирующих добавок и примесей на их границы, формируются чистые границы зерен с низкой концентрацией возможных дефектов (силикатных пленок, газовых включений, трещин и т. д.). При соблюдении этих условий получают материалы с минимально возможным уровнем остаточных напряжений, вызывающих образование дефектов при эксплуатации материалов [5].

Сохранение метастабильного $T-ZrO_2$ в композитах на основе ZrO_2 определяется целым рядом факторов: содержанием стабилизатора [6, 7], расположением локальных напряжений в окружающей матрице, формой и размером частиц. Так, в системе $ZrO_2-Y_2O_3$ критический размер частиц составляет 0,3 мкм, а в системе $Al_2O_3-ZrO_2$ он может изменяться от 0,6 до 1 мкм [8]. Кроме этого, на вероятность возникновения $M-ZrO_2$ влияют условия хранения порошков на основе ZrO_2 [9].

Максимально высокое содержание метастабильной фазы $T-ZrO_2$ в композитах на основе ZrO_2 , с одной стороны, определяет уникальные прочностные характеристики материала, а с другой — вследствие метастабильности $T-ZrO_2$ материал склонен к низкотемпературной дегградации (старению) в присутствии воды. Старение происходит путем поступательного превращения $T-ZrO_2 \rightarrow M-ZrO_2$ на поверхности, вызванного присутствием влаги, что приводит к поверхностной шероховатости и микрорастрескиванию. Это неизбежно влияет на износ головок эндопротеза тазобедренного сустава, так как появление шероховатости увеличивает скорость истирания сочлененных частей протеза. В это же время взаимосвязанные эффекты микрорастрескивания и износа генерируют дальнейший процесс выкрашивания зерен диоксида циркония. Изготовители биоимплантатов из $Y-TZP$ (тетрагонального поликристаллического ZrO_2 , стабилизированного Y_2O_3) считали проблему старения не

заслуживающей внимания до 2001 г., пока за очень короткий период времени не появились сообщения о сотнях разрушений Y-TZP-головок [10].

Детальный анализ процесса старения материалов на основе ZrO_2 во влажной атмосфере или в воде проведен в работе [11]. В настоящее время предложено несколько моделей, с помощью которых пытаются объяснить, каким образом наличие воды может способствовать превращению $T-ZrO_2 \rightarrow M-ZrO_2$. Некоторые экспериментальные результаты показывают, что группы OH^- проникают в решетку ZrO_2 в процессе выдержки во влажной среде. Предполагают, что кислород заполняет кислородные вакансии, а ионы водорода размещаются в прилегающих междоузлиях. В Y-TZP наличие многочисленных кислородных вакансий, образующихся вследствие гетеровалентного замещения ионов циркония ионами иттрия, повышает скорость диффузии воды в большей степени, чем в материалах другого химического состава на основе ZrO_2 , например в Ce-TZP (тетрагональном поликристаллическом ZrO_2 , стабилизированном CeO_2).

Согласно работе [12], превращение при старении происходит в результате процессов зародышеобразования и роста зерен. Проникновение водных радикалов приводит к сжатию решетки и, следовательно, к формированию растягивающих напряжений на поверхностных зернах и дестабилизации T-ZrO₂. В небольшом количестве зерен на поверхности отмечается мартенситное превращение $T-ZrO_2 \rightarrow M-ZrO_2$. Первоначальные зародыши обуславливают затем каскад превращений, идущих от одного зерна к другому таким образом, что превращение одного зерна, сопровождающееся объемным увеличением, вызывает напряжения в соседних зернах и способствует микрорастрескиванию. Этот процесс облегчает возможность дальнейшего проникновения воды вглубь кристаллической решетки.

Клинические отчеты показывают, что в некоторых случаях керамика Y-TZP может проявлять прогрессирующее старение даже в обычных условиях, что ограничивает ее долговременную стабильность. Ортопедическое сообщество оказалось, таким образом, перед проблемой создания вязкой, прочной и стабильной керамики, альтернативной Al_2O_3 и Y-TZP [11]. Например, альтернативой керамике Y-TZP является композит Ce-TZP/ Al_2O_3 , состоящий из 70% (об.) ZrO_2 (10% (мол.) CeO_2) и 30% (об.) Al_2O_3 . Кроме того, композит характеризуется более высокими показателями при испытаниях на предельную сжимающую нагрузку, чем композит Y-TZP. Показатели его износа сопоставимы с показателями Al_2O_3 и ZrO_2 при испытаниях на износ пар керамика—керамика и керамика—полиэтилен [13]. Наши исследования показали перспективность создания биоинертных имплантатов с использованием керамических материалов в системе $ZrO_2-Y_2O_3-CeO_2$ [14].

Микроструктура и свойства материалов в значительной мере определяются характеристиками исходных порошков, которые, в свою очередь, зависят от метода их получения [15]. С нашей точки зрения, в качестве исходных порошков для микроструктурного проектирования биоинертных имплантатов на основе ZrO_2 эффективно применить гидротермальные порошки в системе $ZrO_2-Y_2O_3-CeO_2-Al_2O_3$ [16—18]. Синтезированные порошки отличаются большой удельной поверхностью, обусловленной развитой внутренней пористостью агломератов.

Вследствие этого для формирования таких порошков, по-видимому, наиболее эффективно использовать холодное одноосное прессование с последующей гидростатической допрессовкой, что способствует получению более однородной микроструктуры заготовок биоимплантатов.

Цель настоящей работы — разработать керамический композит в системе $ZrO_2—Y_2O_3—CeO_2$ на основе ZrO_2 с длительной низкотемпературной фазовой стабильностью во влажных средах.

Экспериментальная часть

Для исследования выбран нанокристаллический порошок состава (% (мол.)) $95ZrO_2—2CeO_2—3Y_2O_3$, полученный гидротермальным методом в щелочной среде [5]. Порошок указанного состава находится в области существования $T-ZrO_2$ в тройной системе $ZrO_2—CeO_2—Y_2O_3$. При выборе состава исходили из предположения, что тетрагональный твердый раствор на основе ZrO_2 с 3% (мол.) Y_2O_3 будет более устойчив к эффекту старения во влажной среде в интервале температур 200—400 °С, если в него ввести небольшое количество (1—4% (мол.)) CeO_2 .

Для формирования головок эндопротезов тазобедренного сустава последовательно использованы методы холодного одноосного формования и холодного изостатического прессования при давлении 150—200 МПа [19]. Образцы спекали на воздухе при температуре 1300 ± 20 °С в течение 2 ч в режиме медленного повышения и снижения температуры.

Свойства полученных композитов исследованы методами рентгенофазового, химического, спектрального и электронно-микроскопического анализов. Рентгеновские исследования (РФА) выполнены на дифрактометре ДРОН-1,5 (CuK_α -излучение, скорость сканирования 1—4 °/мин). Интенсивность линий оценивали визуально по десятибалльной шкале или в процентах по относительной высоте пиков на дифрактограмме. Электронно-микроскопические исследования проведены на приборе Camebax SX-50. Для исследования гомогенности синтезированных нанокристаллических порошков использовали методику концентрационных профилей, благодаря которой можно определить изменение концентрации данного химического элемента в образце вдоль определенной линии (размер зонда при сканировании — 1 мкм).

Прецизионная механическая обработка спеченных керамических головок проведена с использованием абразивного и алмазного инструментов, алмазных паст и порошков, в том числе и нанопорошков, по методике [20]. Плотность полученного материала определяли методом гидростатического взвешивания.

Для определения низкотемпературной фазовой стабильности композита состава (% (мол.)) $95ZrO_2—2CeO_2—3Y_2O_3$ применен метод ускоренного старения керамики — выдержка образцов в течение нескольких часов в автоклаве в гидротермальных условиях при температуре 140 °С. Испытание образцов биоимплантатов в гидротермальных условиях (при 140 °С в течение 7 ч) эквивалентно 20 годам нахождения биоимплантата в организме человека [21].

Обсуждение результатов исследования

Оптимальное микроструктурное проектирование материалов для создания головок эндопротезов на основе ZrO_2 в системе $ZrO_2—CeO_2—Y_2O_3$

Рис. 1. Фрактограмма излома головки эндопротеза тазобедренного сустава состава $95\text{ZrO}_2-2\text{CeO}_2-3\text{Y}_2\text{O}_3$.



базируется на трех основных положениях: использование нанокристаллического порошка ZrO_2 , совместно легированного оксидами церия и иттрия; получение регулярной микроструктуры образцов из этих порошков; спекание образцов при пониженной (≤ 1300 °C) температуре, обеспечивающей формирование мелкозернистой структуры головок. Сохранение высокой удельной поверхности исходного порошка, как фактора сохранения его активности, является необходимым, но не достаточным условием достижения требуемых прочностных характеристик спеченного материала. Свойства материала определяются совокупностью свойств исходных порошков и заготовок, а также особенностями процесса спекания последних [22].

Изучение химического состава биокерамики показало, что в ее состав входят ZrO_2 , Y_2O_3 , CeO_2 и HfO_2 , которые в сумме составляют более 99% (мас.). Диоксид гафния является естественной примесью в количестве 0,5—1,2% (мас.). Микроструктура материала высокоплотная, однородная, мелкозернистая, со средним размером зерна порядка 0,2 мкм (рис. 1). По фазовому составу — это T-ZrO_2 ; плотность полученной биокерамики составила 6,01—6,03 г/см³.

В результате проведенных исследований получен материал, предел прочности которого, определенный по методу 4-точечного изгиба, находился в пределах 600—660 МПа. Из этого материала при механической алмазной обработке изготовлены опытные образцы керамических головок эндопротезов тазобедренного сустава диаметром $28 \pm 0,02$ мм.

На рис. 2 представлены рентгенограммы эндопротезов состава (% (мол.)) $95\text{ZrO}_2-2\text{CeO}_2-3\text{Y}_2\text{O}_3$ после спекания и последующей выдержки в автоклаве во влажной среде в течение 7 ч. Видно, что после обработки в гидротермальных условиях фазовый состав образцов практически не изменился. Отмечается незначительное увеличение интенсивности отражения, характерного для M-ZrO_2 . Прочность образцов также изменилась незначительно. Изучение поверхности образцов до и после обработки в гидротермальных условиях показало,

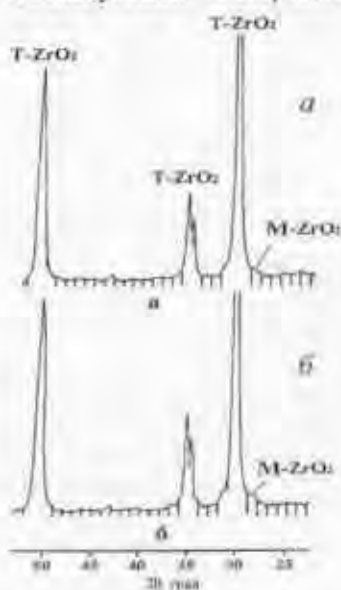


Рис. 2. Рентгенограммы эндопротезов из нанокристаллического порошка состава (% (мол.)) $95\text{ZrO}_2-2\text{CeO}_2-3\text{Y}_2\text{O}_3$ после спекания при 1300 °C 2 ч на воздухе (а) и после обработки в гидротермальных условиях при 140 °C 7 ч (б).

что шероховатость поверхности R_a исходного образца составляла 3,761 нм, после обработки в гидротермальных условиях она незначительно уменьшилась до 3,461 нм.

Характеристики разработанного материала головок сопоставимы с характеристиками керамических головок эндопротезов, изготавливаемых швейцарской фирмой "Norton Desmarquest" и французской фирмой "Metoxit", а также отвечают требованиям международных стандартов ISO 13356 к материалам на основе диоксида циркония для имплантатов и ISO 7206 — к головкам для эндопротезов [14].

Выводы

Разработана биокерамика на основе ZrO_2 для изготовления головок эндопротезов тазобедренного сустава, которые по своим техническим характеристикам и параметрам соответствуют требованиям международных стандартов и не уступают аналогичным изделиям известных фирм. Основные преимущества разработанной биокерамики состоят в том, что микроструктура материала имплантата характеризуется средним размером частиц 0,2 мкм, а специально разработанный химический состав обеспечивает длительную фазовую стабильность материала и длительную устойчивость имплантата к процессу старения во время работы в агрессивной среде живого организма.

1. *Manicone P. F.* An overview of zirconia ceramics: Basic properties and clinical applications / P. F. Manicone, P. R. Iommetti, L. Raffaelli // *J. of Dentistry*. — 2007. — 35. — P. 819—826.
2. *Курдюмов А. В.* Фазовые превращения в материалах // *Неорганическое материаловедение*. — К.: Наук. думка, 2008. — Т. 1. — С. 550—567.
3. *Kelly P. M.* The martensitic transformation in ceramics its role in transformation toughening / P. M. Kelly, L. R. Francis Rose // *Progress in Mater. Science*. — 2002. — 47. — P. 463—557.
4. *Скороход В. В.* Иерархия структурных уровней и структурная инженерия неорганических материалов // *Неорганическое материаловедение*. — К.: Наук. думка, 2008. — Т. 1. — С. 339—357.
5. *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.
6. *Tsubakino H.* Relationship between transformation temperature and time-temperature-transformation curves of tetragonal-to-monoclinic martensitic transformation in zirconia-yttria system / H. Tsubakino, N. Matsuura // *J. Amer. Ceram. Soc.* — 2002. — 85, No. 8. — P. 2102—2106.
7. *Глушкова В. Б.* Получение наноразмерных порошков твердых растворов систем ZrO_2 — CeO_2 и HfO_2 — CeO_2 / В. Б. Глушкова, Т. И. Панова // *Неорганические материалы*. — 2006. — 42, № 10. — С. 1182—1189.
8. *Heuer A. H.* Stability of tetragonal ZrO_2 particles in ceramic matrices / [A. H. Heuer, N. Claussen, W. M. Kriven et al.] // *J. Amer. Ceram. Soc.* — 1982. — 65, No. 12. — P. 642—650.
9. *Попов В. В.* Исследование процессов образования и устойчивости метастабильных фаз в нанокристаллическом ZrO_2 / В. В. Попов, В. Ф. Петрунин // *Огнеупоры и техн. керамика*. — 2007. — № 8. — С. 8—13.
10. *Chevalier J.* Ceramics for medical applications: A picture for the next 20 years / J. Chevalier, L. Gremillard // *J. Eur. Ceram. Soc.* — 2009. — 29, No. 7. — P. 1245—1255.
11. *Chevalier J.* Low-temperature degradation of zirconia and implications for biomedical implants / J. Chevalier, L. Gremillard, S. Deville // *Annu. Rev. Mater. Res.* — 2007. — 37. — P. 1—32.
12. *Schubert H.* Stability of Y-TZP during hydrothermal treatment-neutron experiments and stability considerations / H. Schubert, F. Frey // *J. Eur. Ceram. Soc.* — 2005. — 25. — P. 1597—1602.

13. Nakamura T. Novel zirconia/alumina composites for TJR // Key Engineering Mater. — 2003. — 240—242. — P. 765—768.
14. Лашнева В. В. Керамика на основе диоксида циркония / В. В. Лашнева, А. В. Шевченко, Е. В. Дудник // Стекло и керамика. — 2009. — № 4. — С. 25—28.
15. Шевченко А. В. Высокотехнологичная керамика на основе диоксида циркония / А. В. Шевченко, А. К. Рубан, Е. В. Дудник // Огнеупоры и техническая керамика. — 2000. — № 9. — С. 2—8.
16. Shevchenko A. V. Production of nanocrystalline powders in the system $ZrO_2-Al_2O_3-Y_2O_3-CeO_2$ / [A. V. Shevchenko, A. K. Ruban, E. V. Dudnik et al.] // British Ceramic Proceeding. — 1999. — 2, No. 60. — P. 236—237.
17. Shevchenko A. V. Nanocrystalline powders based on ZrO_2 for materials of biomedical applications and power engineering / [A. V. Shevchenko, E. V. Dudnik, A. K. Ruban et al.] // Порошковая металлургия. — 2002. — № 11/12. — С. 3—8.
18. Дудник Е. В. Синтез и свойства нанокристаллического порошка состава 90% (мас.) $ZrO_2 (Y_2O_3, CeO_2)$ —10% (мас.) Al_2O_3 / [Е. В. Дудник, А. В. Шевченко, А. К. Рубан и др.] // Неорган. материалы. — 2008. — 44, № 4. — С. 477—481.
19. Дудник Е. В. Влияние условий получения нанокристаллических порошков в системе $ZrO_2-CeO_2-Y_2O_3$ на их консолидацию / [Е. В. Дудник, А. В. Шевченко, А. К. Рубан и др.] // Порошковая металлургия. — 2007. — № 7/8. — С. 45—58.
20. Coll B. T. Surface modification of medical implants and surgical devices using TiN layers / B. T. Coll, P. Jagot // Surface and Coat. Techn. — 1988. — 36. — P. 867—878.
21. Deville S. Influence of surface finish and residual stresses on the aging sensitivity of biomedical grade zirconia / S. Deville, J. Chevalier, L. Gremillard // Biomaterials. — 2006. — 27. — P. 2186—2192.
22. 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—54.

Біоімпланти на основі ZrO_2 , стійкі до процесу старіння

О. В. Шевченко, В. В. Цукренко, О. В. Дуднік

Розроблено біокераміку на основі нанокристалічного порошку складу (% (мол.)) $95ZrO_2-2CeO_2-3Y_2O_3$, отриманого при обробці у гідротермальних умовах у лужному середовищі суміші сумісно осаджених гідроксидів вихідних компонентів. Визначено низькотемпературну фазову стабільність композита після витримки в автоклаві у гідротермальних умовах при температурі 140 °С впродовж 7 год. Показано, що після обробки у гідротермальних умовах фазовий склад і міцність кераміки практично не змінюються. Встановлено, що спеціально розроблений хімічний склад забезпечує тривалу фазову стабільність матеріалу і визначає стійкість імплантату до процесу старіння під час роботи в агресивному середовищі живого організму.

Ключові слова: система $ZrO_2-CeO_2-Y_2O_3$, біокераміка, гідротермальна обробка, старіння.

ZrO_2 bioimplants stable to “aging”

A. V. Shevchenko, V. V. Tsukrenko, E. V. Dudnik

Bioceramics based on nanocrystalline powder of composition (% (mol.)) $95ZrO_2-2CeO_2-3Y_2O_3$ was designed. The nanocrystalline powder was produced after hydrothermal treatment in the alkaline medium of the co-precipitated hydroxides bland. Low-temperature phase stability of the composite was determined by aging in an autoclave under hydrothermal conditions at 140 °C for 7 hours. It was shown that phase composition and strength of ceramics were not varied after hydrothermal treatment. It was found that a specially designed chemical composition provides long-term phase stability of composite and determines the stability of the implant to aging in corrosive medium of a living organism.

Keywords: $ZrO_2-CeO_2-Y_2O_3$ system, bioceramics, hydrothermal treatment, aging.