

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ
И НАНОМАТЕРИАЛЫ

УДК 54.056+617-089.844

**БИОСТЕКЛО 45S5, ЛЕГИРОВАННОЕ ДИОКСИДОМ ЦИРКОНИЯ:
ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА**

© 2022 г. Д. Н. Грищенко^{а, *}, Е. Э. Дмитриева^а, А. Н. Федорцев^б, М. А. Медков^а

^аИнститут химии ДВО РАН, пр-т 100-летия Владивостока, 159, Владивосток, 690022 Россия

^бДальневосточный федеральный университет, п. Аякс, 10, о. Русский, Владивосток, 690922 Россия

*e-mail: grishchenko@ich.dvo.ru

Поступила в редакцию 02.06.2021 г.

После доработки 06.07.2021 г.

Принята к публикации 17.07.2021 г.

Предложен метод синтеза биоактивного стекла и стеклокерамики легированием Bioglass 45S5 диоксидом циркония. Метод основан на пиролизе смеси органических растворов, содержащих олеат натрия, олеат кальция, тетраэтоксисилан, трибутилфосфат и олеат циркония. Легирование проведено в широком диапазоне (5–60 мас. % ZrO₂). Влияние диоксида циркония на свойства стекла исследовано методами рентгенофазового анализа, рентгеноэлектронной микроскопии, “экстремальных растворов”, погружения в SBF. Установлено, что легирование меняет физические и химические свойства Bioglass 45S5. Рентгеноаморфное состояние и пониженная химическая растворимость сохраняются при содержании диоксида циркония в стекле до 10 мас. %. Легирование свыше 10 мас. % частично выводит натрий и кремний из сетки стекла в нерастворимую кристаллическую фазу, что приводит к увеличению химической растворимости получившейся стеклокерамики. При этом потери биоактивных свойств материала не происходит. Предложен способ получения плотной стеклокерамики на основе ZrO₂, где биоактивной фазой выступает Bioglass 45S5. Материал обладает прочностью >450 МПа и может найти применение в восстановительной хирургии в качестве нагружаемых имплантов.

Ключевые слова: биоактивное стекло, стеклокерамика, диоксид циркония, пиролиз органических растворов

DOI: 10.31857/S0044457X22010056

ВВЕДЕНИЕ

Биоактивные стекла начали разрабатываться группой американских ученых в конце семидесятых годов прошлого века. Первые клинические применения датируются 1980 г. Исследования показали, что биостекла, деградируя, способны стимулировать процесс остеогенеза, хондрогенеза и срастаться с мягкими соединительными тканями. Существует два основных метода синтеза биостекол: первый – плавление смеси оксидов при температурах выше 1400°C [1], второй – золь-гель синтез. Этот процесс занимает более длительный период, но осуществляется при более низких температурах [2–4]. Биостекла применяют в качестве материалов, стимулирующих восстановление и устранение дефектов костной ткани, а также в качестве ненагружаемых имплантов в восстановительной хирургии [5, 6]. Показатели механической прочности и трещиностойкости биостекол существенно ниже, чем у естественной костной ткани, поэтому они не применяются в качестве несущих конструкций.

Композиция состава 45 SiO₂, 24.5 Na₂O, 24.5 CaO, 6 мас. % P₂O₅ известна как Bioglass 45S5. Указанное биостекло считается остеокондуктивным, остеоиндуктивным и деградируемым. Оно обеспечивает рост новой костной ткани вдоль границы кость–имплант за счет способности осажать на своей поверхности слой гидроксидированного карбоната апатита, схожего с минеральной фазой кости [7–9].

Известны недостатки использования Bioglass 45S5. Несоответствие скоростей деградации имплантируемого материала и роста костной ткани приводит к образованию зазора между костью и имплантом. Скорость образования костной ткани зависит от многих факторов, в том числе от индивидуальных особенностей пациента. В связи с этим появляется необходимость в создании искусственных материалов с разной скоростью резорбции. Известно, что натрий, высвобождаемый в процессе деградации материала, увеличивает рН окружающих тканей [10]. Функциональные добавки способны минимизировать негативное влияние. Изменяя состав биостекла, можно

управлять его биоактивностью и резорбируемостью [11, 12]. Внедрение различных катионов в матрицу стекла влияет на его физические свойства и микроструктуру. Такие функциональные добавки, как оксиды магния, цинка, стронция, меди, могут способствовать формированию и восстановлению здоровой костной ткани [13, 14]. Активные разработки новых продуктов для клинического применения способствуют расширению списка материалов, используемых в медицине, и созданию более перспективных стекол.

В мезопористых биостеклах состава $\text{SiO}_2/\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5 = 80 : 15 : 5$ (мол. %) проведено замещение CaO [15] или SiO_2 [16] на ZrO_2 в пределах 15 мол. %. В стеклах состава $\text{SiO}_2/\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5/\text{SrO} = 58 : 30 : 7 : 5$ (мас. %) проведено замещение CaO на ZrO_2 в пределах 11 мас. % [17]. Плавлением смеси оксидов получены биоактивные стекла 45S5, легированные диоксидом циркония. Легирование проведено путем замещения Na_2O на ZrO_2 в пределах 12 мас. % [18] и SiO_2 на ZrO_2 в пределах 10 мас. % [19]. Исследованы свойства полученных стекол. Авторы заявляют об улучшении свойств легированного биостекла. При сохранении способности к образованию апатита и отсутствии токсичности отмечено увеличение рентгеноконтрастности и прочности, уменьшение растворимости, а также снижение рН среды, окружающей материал.

Целью настоящего исследования является разработка нового способа получения композитов $\text{SiO}_2\text{--Na}_2\text{O--CaO--P}_2\text{O}_5\text{--ZrO}_2$ и изучение взаимодействия ZrO_2 с биостеклом 45S5 в широком интервале концентраций диоксида циркония (0–60 мас. %) для создания биоактивных материалов, используемых в инженерии костной ткани.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Замещением диоксидом циркония общей массы биостекла получены образцы стекла и стеклокерамики на основе Bioglass 45S5, содержащей 5, 10, 20, 40 и 60 мас. % ZrO_2 . В работе использовали: олеат натрия ($\text{C}_{18}\text{H}_{33}\text{O}_2\text{Na}$, 98%), олеат кальция ($\text{C}_{36}\text{H}_{66}\text{O}_4\text{Ca}$, 98%), тетраэтоксисилан ($\text{C}_8\text{H}_{20}\text{O}_4\text{Si}$, 99.5%), трибутилфосфат ($\text{C}_{12}\text{H}_{27}\text{O}_4\text{P}$, 99%), олеат цирконила ($\text{C}_{36}\text{H}_{66}\text{O}_5\text{Zr}$, 98%). Органическим растворителем служила смесь скипидара (сульфатного очищенного, для органического синтеза) с толуолом (C_7H_8 , 99.5%); соотношение компонентов раствора составляло 50 : 50.

Стекло, легированное диоксидом циркония, получали следующим способом. В приготовленный органический раствор олеата натрия с тетраэтоксисиланом добавляли раствор олеата кальция с трибутилфосфатом, затем раствор олеата цирконила. После смешивания всех компонен-

тов выполняли отгонку растворителя при 150–200°C. Полученный прекурсор подвергали пиролизу в муфельной печи Nabertherm L5/13/B180 при температуре 1300°C в течение 30 мин. Средняя скорость нагрева составляла 7 град/мин. Стеклование обеспечивали переносом в камеру отжига с температурой 550°C, где образец выдерживали 2 ч, а затем охлаждали при комнатной температуре.

Прочная стеклокерамика изготовлена следующим способом. Полученный вышеуказанным методом материал, содержащий 25 мас. % Bioglass 45S и 75 мас. % ZrO_2 , измельчали на вибрационной микромельнице Fritsch Pulverisette-0. 80% частиц имели размер <50 мкм. Размер частиц полученного порошка определяли ситовым методом (сито № 005). Порошок прессовали при 50 МПа на испытательной машине Shimadzu Autograp AG-X plus методом одноосного холодного прессования со скоростью 0.5 мм/с и выдержкой 120 с. Формованный образец прокаливали в муфельной печи Nabertherm L5/13/B180 до 1300°C. Изготовлено три одинаковых образца. Предел прочности образцов при сжатии определяли на испытательной машине Shimadzu Autograp AG-X plus.

Исследована химическая растворимость полученных материалов. За основу принят ГОСТ ISO 10993-14-2011 “Изделия медицинские. Оценка биологического действия медицинских изделий. Ч. 14. Идентификация и количественное определение продуктов деградации изделий из керамики”. Для исследования выбран метод “экстремального раствора”. Он заключается в следующем. Высушенные до постоянного веса образцы (из расчета 1 г образца на 20 мл жидкости) помещали в модельный раствор. Исследовали неизмельченный материал, поэтому для тестирования были отобраны образцы с одинаковой массой и формой. В растворе материал находился 120 ч при ежесуточном встряхивании и постоянной температуре 37°C, поддерживаемой термостатом Binder BD 115. Затем образцы промывали дистиллированной водой и сушили при температуре 100°C в течение 5 ч. В качестве модельного раствора использовали буферный раствор лимонной кислоты с уровнем рН 3.0. Химическую растворимость (A , %) рассчитывали по формуле: $A = (M_1 - M_2)/M_1 \times 100$, где M_1 – масса образца до испытания в модельном растворе, г; M_2 – масса образца после испытания в модельном растворе, г. Исследование фильтрата осуществляли на атомно-абсорбционном спектрофотометре Shimadzu AA 7000.

Рентгенофазовый анализ (РФА) образцов проводили на дифрактометре Stoe STADI P. Состав продуктов определяли с помощью программы поиска EVA с использованием базы порошковых данных ICDD PDF-2. Для исследования качественно, количественного элементного состава и морфо-

логии поверхности образцов использовали метод растровой электронной микроскопии (РЭМ). Изображения и энергодисперсионные спектры образцов получали на приборе CrossBeam 1540 XB с приставкой для энергодисперсионного спектрального анализа “ЭДС-микроанализ”. Для исследования образцы подвергали напылению тонкого проводящего слоя углерода. Измерения толщины образовавшегося покрытия выполнены на приборе CrossBeam 1540 XB.

Оценка влияния ZrO_2 на биологическую активность биостекла проведена *in vitro* с помощью модельной среды – SBF-раствора. Модельный раствор был приготовлен в соответствии с процедурой, предложенной в работе [20], pH доведен до 7.4. Образцы выдерживали в растворе в течение 19 сут при температуре 37°C. Раствор обновляли каждые 48 ч. Постоянную температуру поддерживали термостатом Binder BD 115.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Ранее был разработан метод получения биостекел пиролизом органических растворов [21]. Отмечен ряд преимуществ использования этого метода, в том числе возможность допирования биостекла различными соединениями при сохранении гомогенности прекурсора. В представленной статье пиролизом органических растворов получены биоактивные стекла и стеклокерамика, содержащие ZrO_2 . Допирование проводили замещением общей массы Bioglass 45S5 диоксидом циркония для сохранения отношения Si/Na/Ca/P.

РФА образцов с различным содержанием ZrO_2 в зависимости от температуры обжига прекурсора обнаружил фазы, указанные в табл. 1.

Поверхность образцов **1** и **2** однородна (рис. 1а, 1б). На поверхности образца **3**, содержащего 10 мас. % ZrO_2 , с помощью микроскопии обнаружены мелкие включения, равномерно распределенные в стеклофазе (рис. 1в). Образец **4** непрозрачен, помимо рентгеноаморфной фазы содержит дополнительную фазу $Na_2ZrSi_2O_7$. Микроскопия показывает многочисленные скопления мелких частиц (рис. 1г). Образец **5** кроме рентгеноаморфной фазы содержит две дополнительные фазы: $Na_4Zr_2Si_3O_{12}$ и ZrO_2 . Образец керамики состоит из стеклофазы, а также частиц сферической и кубической формы. Средний диаметр сферических частиц составляет 1 мкм, сторона ребра частиц кубической формы – 1.5 мкм (рис. 1д). Образец **6** схож с образцом **5**: наблюдаются частицы кубической и сферической формы, но стеклофаза в основном распределена в пространстве между частицами (рис. 1е).

На рис. 2 представлены энергодисперсионные спектры (ЭДС) образовавшихся фаз образца **5**. Спектр, соответствующий сферическим части-

цам, содержит преимущественно линии циркония и относится к ZrO_2 (рис. 2а). Спектр, соответствующий кубическим частицам, содержит в основном линии кремния, натрия, циркония и относится к $Na_4Zr_2Si_3O_{12}$ (рис. 2б). Стеклофаза характеризуется повышенным содержанием кальция и кремния, она образует рентгеноаморфную фазу, являющуюся биоактивной (рис. 2в).

Как следует из карт элементов, все атомы равномерно распределены в матрице стекла для образцов с содержанием ZrO_2 до 20 мас. % включительно. Для образцов с более высоким содержанием диоксида циркония (**5** и **6**) обращает на себя внимание идентичное распределение фосфора и циркония (рис. 3).

Сопоставление данных РФА и РЭМ (карты элементов) позволяет сделать заключение, что обнаруженные в образцах **5** и **6** фазы $Na_4Zr_2Si_3O_{12}$ являются твердыми растворами состава $Na_{1+x}Zr_2Si_xP_{3-x}O_{12}$, которые кристаллизуются в ромбоэдрической сингонии и имеют типичный состав $Na_3Zr_2Si_2PO_{12}$, известный как NASICON [22, 23]. В образце, содержащем 20% оксида циркония, присутствует паракелдышит $Na_2ZrSi_2O_7$, кристаллизующийся в триклинной сингонии. Как отмечено выше, при содержании оксида циркония <20 мас. % образцы рентгеноаморфны, что может соответствовать композиции $Na_{1+x}Zr_{2-x/3}Si_xP_{3-x}O_{12-2x/3}$ в стеклообразной форме с частичным катионным замещением натрия на кальций (натриевое суперионное проводящее стекло, известное как NASIGLAS [24]). Таким образом, взаимодействие оксида циркония с биостеклом, вероятно, можно представить как трансформацию Bioglass 45S5 → NASIGLAS → NASICON.

Все исследованные образцы после пребывания в SBF-растворе имеют покрытия из гидроксипатита в виде плотной растрескавшейся корки (рис. 4). На рис. 5 представлены микрофотографии покрытия и его ЭДС. Покрытие имеет слоистую структуру (рис. 5а), состоящую из наноразмерных частиц диаметром 20–40 нм (рис. 5б). В энергодисперсионном спектре содержатся все компоненты: кремний, кислород, натрий, кальций, фосфор и цирконий (рис. 5в), однако содержание кальция и фосфора в покрытии заметно выше их количества в образце до помещения в модельный раствор, что свидетельствует об образовании кальций-фосфатного слоя. Сравнительная табл. 2 это подтверждает. Спектр показывает наличие незначительных количеств Mg, источником которого является SBF-раствор.

В работе [25] показано, что Ta_2O_5 улучшает механические и физические свойства стекла, но снижает биологическую активность материала. Добавка в количестве 3 мол. % Ta_2O_5 (или 18 мас. %) полностью лишает материал биоактивности. Ис-

Таблица 1. Результаты рентгенофазового анализа образцов, полученных при различных температурах

Номер образца	Состав прекурсора, мас. %	Фазы при обжиге		
		500°C	1000°C	1300°C
1	45 SiO ₂ , 24.5 Na ₂ O, 24.5 CaO, 6 P ₂ O ₅	p/a*; Na ₂ CaSi ₃ O ₈ ; Na ₃ PO ₄ ; Ca ₂ SiO ₄ · Ca ₃ (PO ₄) ₂	p/a*; Na ₂ CaSi ₃ O ₈ ; Na ₃ PO ₄ ; Ca ₂ SiO ₄ · Ca ₃ (PO ₄) ₂	p/a*
2	5 ZrO ₂ 42.75 SiO ₂ , 23.275 Na ₂ O, 23.275 CaO, 5.7 P ₂ O ₅	p/a*; Ca ₂ SiO ₄	p/a*; Ca ₂ SiO ₄ Na ₄ Ca ₄ Si ₆ O ₁₈	p/a*
3	10 ZrO ₂ 40.5 SiO ₂ , 22.05 Na ₂ O, 22.05 CaO, 5.4 P ₂ O ₅	p/a*; Ca ₂ SiO ₄	p/a*; Na ₂ ZrSi ₂ O ₇ ; Na _{15,78} Ca ₃ Si ₆ O ₁₂	p/a*
4	20 ZrO ₂ 36 SiO ₂ , 19.6 Na ₂ O, 19.6 CaO, 4.8 P ₂ O ₅	p/a*	p/a*; Na ₂ ZrSi ₂ O ₇ ; Na ₄ Ca ₄ Si ₆ O ₁₈	p/a*; Na ₂ ZrSi ₂ O ₇
5	40 ZrO ₂ 27 SiO ₂ , 14.7 Na ₂ O, 14.7 CaO, 3.6 P ₂ O ₅	p/a*	p/a*; Na ₂ ZrSi ₂ O ₇ ; Na ₄ Zr ₂ Si ₃ O ₁₂	p/a*; Na ₄ Zr ₂ Si ₃ O ₁₂ ZrO ₂
6	60 ZrO ₂ 18 SiO ₂ , 9.8 Na ₂ O, 9.8 CaO, 2.4 P ₂ O ₅	p/a*	p/a*; Na ₂ ZrSi ₂ O ₇ ; Na ₄ Zr ₂ Si ₃ O ₁₂ ZrO ₂ Ca _{0,2} Zr _{0,8} O _{1,8}	p/a*; Na ₄ Zr ₂ Si ₃ O ₁₂ ZrO ₂

*p/a – Рентгеноаморфная фаза.

Таблица 2. Результаты элементного анализа образца 5

Элемент	Содержание в стеклофазе до SBF, ат. %	Содержание в сферической частице до SBF, ат. %	Содержание в кубической частице до SBF, ат. %	Содержание в покрытии (суммарный спектр), ат. %
СК	23.71	33.40	25.79	14.76
OK	54.02	51.30	52.47	59.32
NaK	5.22	2.19	6.69	7.93
SiK	10.01	1.21	5.17	11.48
CaK	3.90	0.67	2.09	3.91
Zr L	3.08	11.23	7.79	1.68
PK	0.06	0.00	0.00	0.73
MgK				0.19

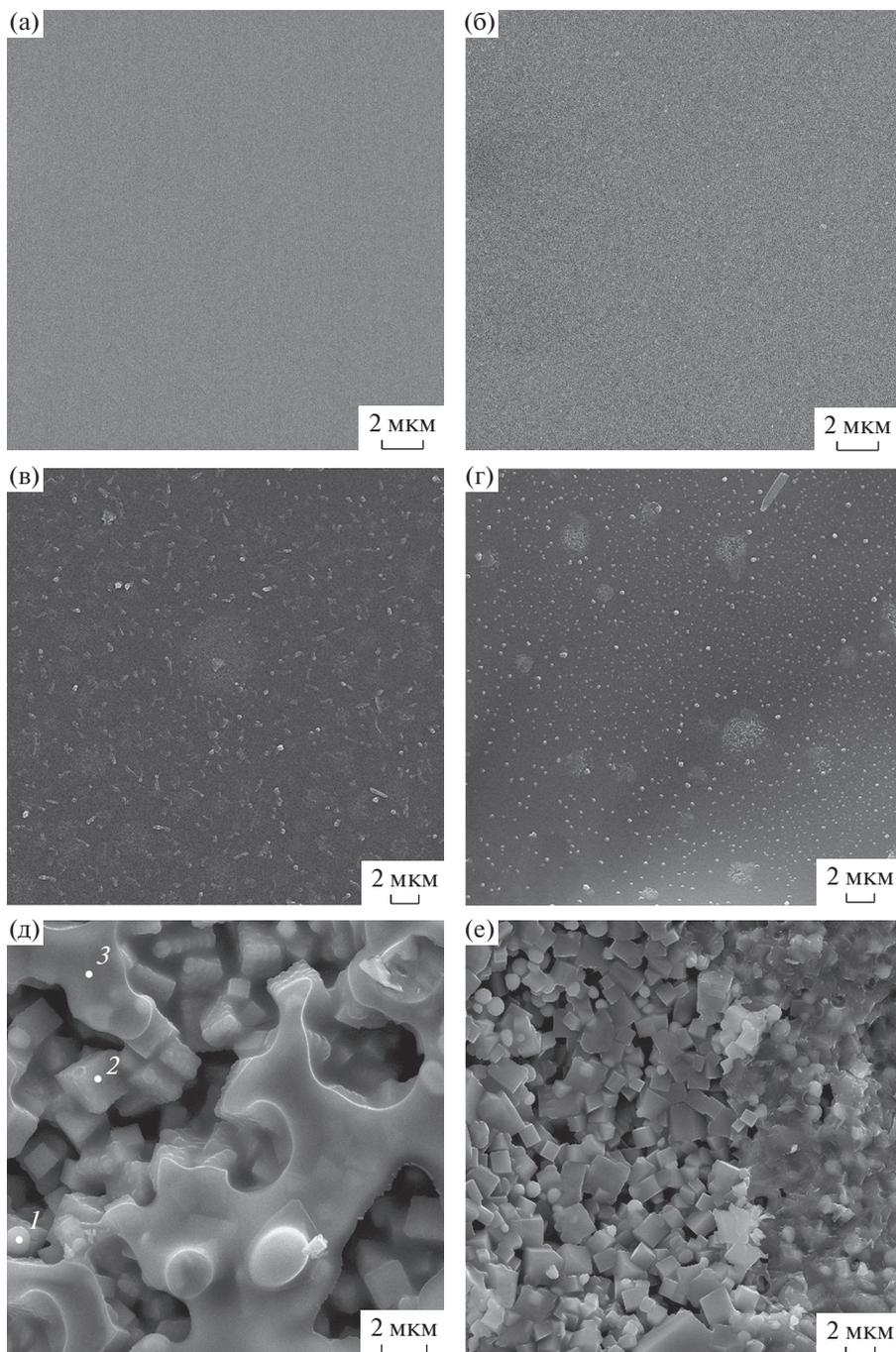


Рис. 1. РЭМ-изображения образцов: 1 (а), 2 (б), 3 (в), 4 (г), 5 (д), 6 (е).

следование [26] показало резкое уменьшение биоактивности стекла для образца с 8 мас. % Bi_2O_3 . К аналогичным выводам приходят авторы работ [21, 27, 28] при рассмотрении легирования стекол оксидами висмута, вольфрама, тантала, титана. Содержание функциональной добавки, достаточной для резкого снижения биоактивности материала, находится в пределах 8–12 мас. %. На примере оксида тантала изучена причина подавления биологической активности стекол [29].

Легирование оксидом тантала приводит к образованию в материале нерастворимых кристаллов CaTa_2O_6 . Таким образом, происходит выведение катионов кальция, участвующих в образовании биоактивного слоя, из сетки стекла в кристаллическую фазу, что является основной причиной снижения биоактивности материала.

Согласно нашим исследованиям, диоксид циркония ведет себя иначе. Он частично выводит натрий и кремний из сетки стекла, образуя кри-

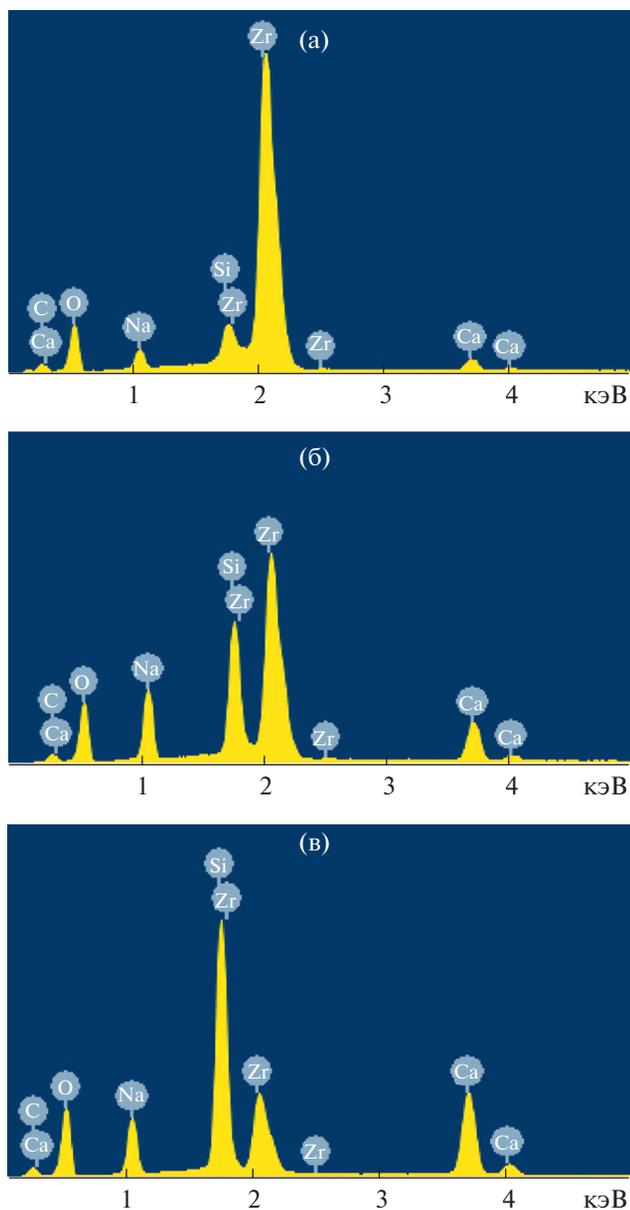


Рис. 2. Энергодисперсионный спектр образца 5 в точках, указанных на рис. 1д: 1 – (а), 2 – (б), 3 – (в).

сталлы $\text{Na}_2\text{ZrSi}_2\text{O}_7$ или $\text{Na}_4\text{Zr}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ (табл. 1). В результате содержание кальция, участвующего в формировании слоя апатита, остается на прежнем уровне. Очевидно, это является причиной сохранения биоактивности материала. Предположение подтверждается исследованиями толщины биоактивного слоя, образовавшегося в SBF-растворе, на образцах. Средняя толщина покрытия составляет 2.5 мкм для образцов 1 и 2, 1.8 мкм для образца 3, 1 мкм для образца 4, 0.5 мкм для образца 5 и 0.3 мкм для образца 6. Уменьшение толщины покрытия, на наш взгляд, нельзя расценивать как снижение биоактивности. Толщина, образовавшегося кальций-фосфатного слоя, законо-

мерно снижается с уменьшением массовой доли биоактивной стеклофазы в образце. Частичное выведение натрия из сетки стекла в нерастворимую фазу должно препятствовать высвобождению большого количества натрия в живую ткань при деградации биоактивной фазы. Как следствие, это должно поддерживать более стабильное значение pH во время биохимических процессов вокруг импланта. Наши исследования согласуются с результатами работ [15–19], где легирование биостекла сохраняло способность к образованию апатита и снижало pH модельной среды.

Химическая растворимость – важный показатель для материалов медицинской практики. Для исследования материала выбран метод экстремального раствора. Модельная жидкость имитирует биологическую среду, в которой лимонная кислота высвобождается остеокластами. Низкие значения pH необходимы для исследования деградации керамических материалов в ускоренном режиме. Метод используется в качестве скрининг-теста.

Растворимость образцов представлена в табл. 3. Исследования показывают, что величина химической растворимости зависит от содержания ZrO_2 в образце. Ее значения падают при увеличении содержания ZrO_2 до 10 мас. % и растут с последующим увеличением оксида легирующего элемента. Увеличение растворимости стекла при содержании $\text{ZrO}_2 > 10$ мас. %, вероятно, связано с изменением элементного состава стеклофазы за счет образования кристаллических цирконосиликатов. Относительное уменьшение растворимости образца, содержащего 60 мас. % ZrO_2 , скорее всего, связано с уменьшением массовой доли резорбируемой фазы в общей массе материала. Эти данные согласуются с результатами работ [15–19], где химическая растворимость материалов с рентгеноаморфной структурой падала с увеличением содержания ZrO_2 .

Приведенные в табл. 3 данные об изменении в растворе концентрации кальция, натрия и кремния в зависимости от содержания в образцах диоксида циркония косвенно свидетельствуют о различной скорости резорбции, что расширяет возможности выбора материалов для имплантации. Можно предположить, что цирконийсодержащие биостекла и стеклокерамика, полученные пиролизом органических растворов, будут обладать всеми свойствами, выявленными авторами других работ у аналогичных материалов, а именно: рентгеноконтрастностью, повышенной прочностью, отсутствием токсичности и более низким значением pH по сравнению с нелегированным биостеклом.

Предлагаемый нами метод позволяет получать стеклокерамику на основе Bioglass 45S5 с содер-

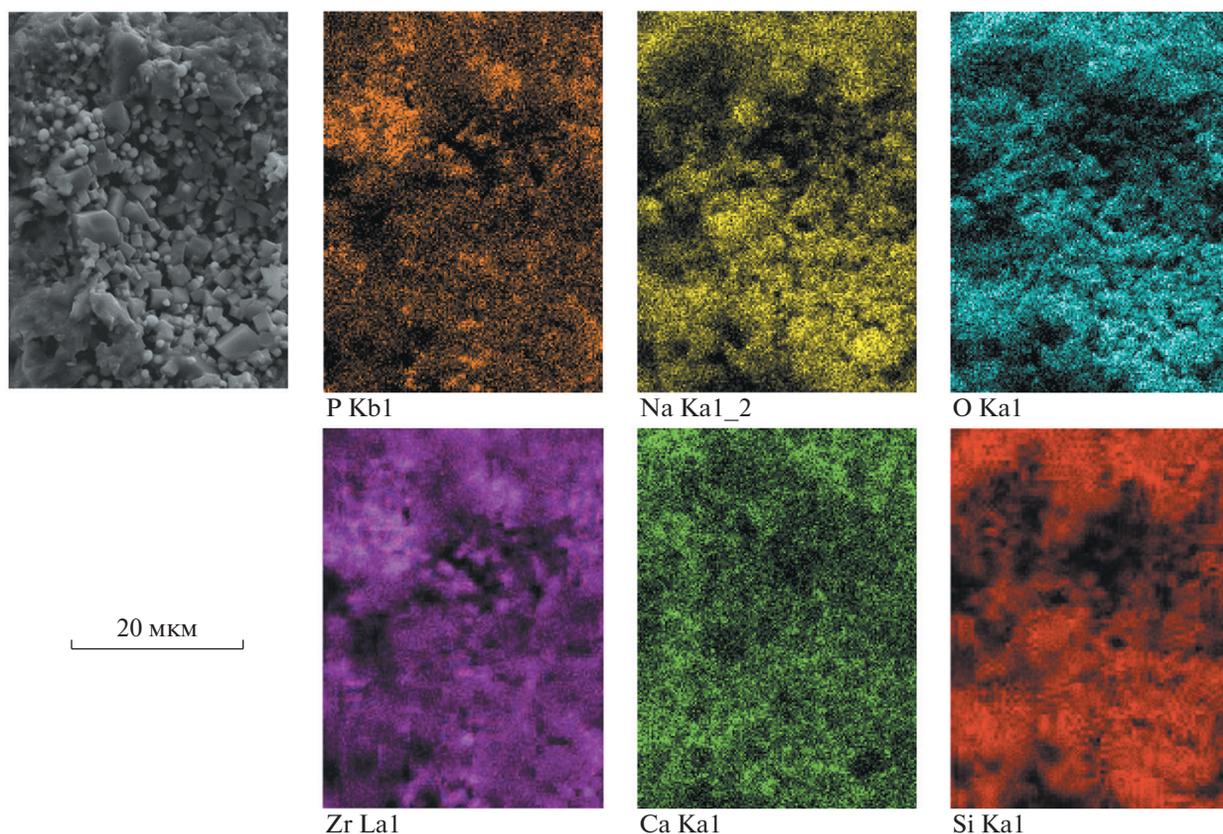


Рис. 3. Карты распределения элементов по поверхности образца 6.

жанием ZrO_2 в широком интервале концентраций и с широким диапазоном свойств. Например, стеклокерамика, содержащая 25 мас. % биостекла 45S5 и 75 мас. % ZrO_2 , имеет предел прочности при сжатии 470 ± 20 МПа. Материал имеет потенциальное применение в инженерии костной ткани.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработан новый способ получения композитов $SiO_2-Na_2O-CaO-P_2O_5-ZrO_2$. Исследовано

взаимодействие диоксида циркония с биостеклом 45S5 в широком интервале концентраций ZrO_2 (0–60 мас. %) для создания биоактивных материалов, используемых в инженерии костной ткани.

Установлено, что ZrO_2 меняет физические и химические свойства Bioglass 45S5, сохраняя биоактивную способность материала.

Показано, что легирование Bioglass 45S5 диоксидом циркония до 10 мас. % сохраняет рентгеноаморфное состояние и уменьшает химическую

Таблица 3. Зависимость химической растворимости образца и концентрации высвобождающихся в модельный раствор элементов от содержания ZrO_2

Содержание ZrO_2 , мас. %	Химическая растворимость A, %	Ca, мг/л	Si, мг/л	Na, мг/л
0	2.0	440	45	514
5	0.8	150	25	185
10	0.4	83	22	135
20	3.2	280	220	550
40	9.1	430	888	1325
60	8.3	377	507	808

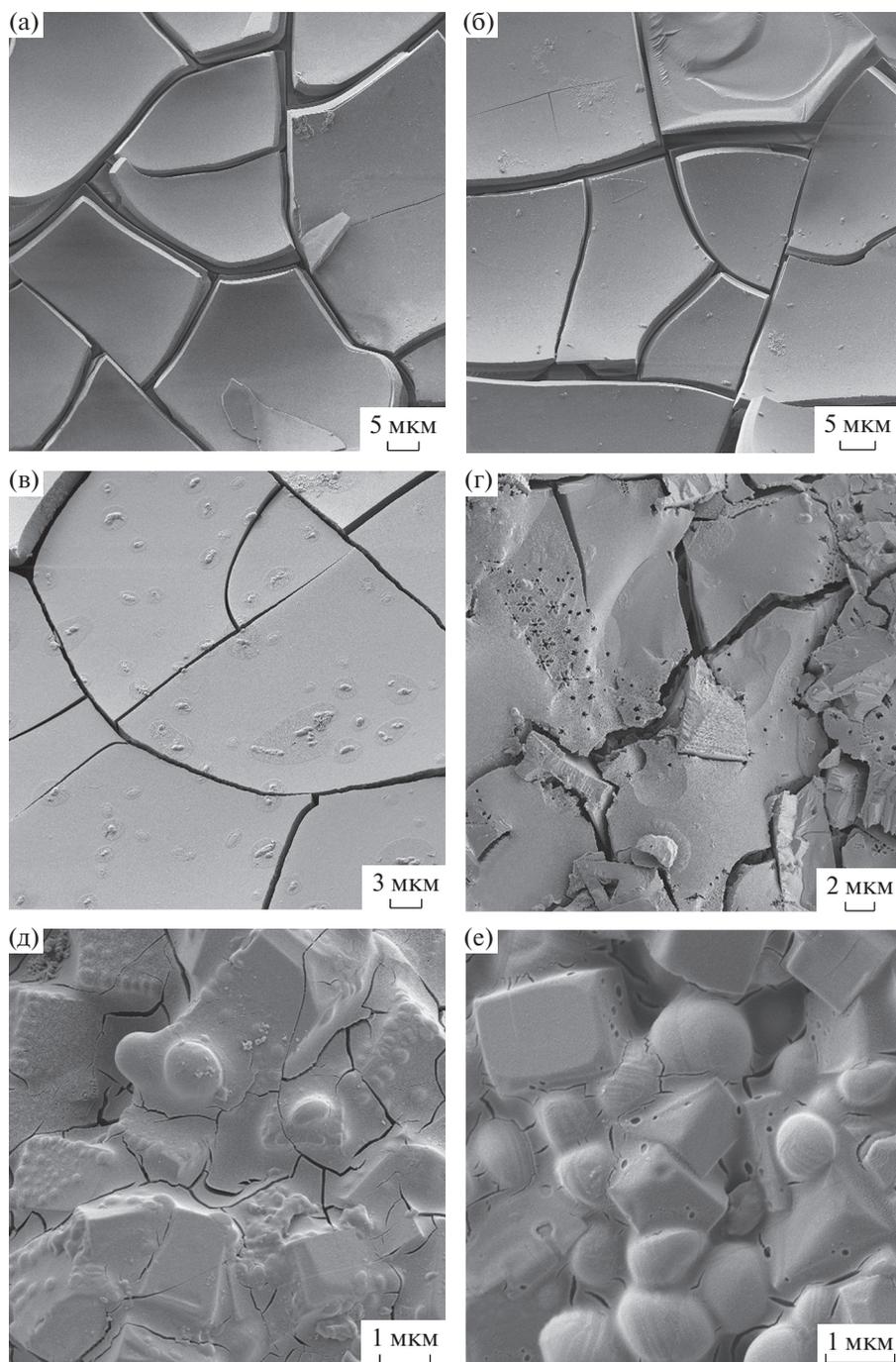


Рис. 4. РЭМ-изображения образцов после пребывания в SBF-растворе: 1 (а), 2 (б), 3 (в), 4 (г), 5 (д), 6 (е).

растворимость композита. Материал может быть использован в восстановительной хирургии в качестве ненагружаемых или слабонагружаемых имплантов, а также порошковых материалов для заполнения дефектов костной ткани.

Полученная в работе плотная стеклокерамика, состоящая из 25 мас. % биостекла 45S5 и 75 мас. %

ZrO₂, обладает прочностью >450 МПа и биоактивной фазой. Материал пригоден для обработки и создания импланта любой конфигурации без ущерба для биоактивности конструкции. После дополнительных исследований материал может быть предложен для производства нагружаемых имплантов.

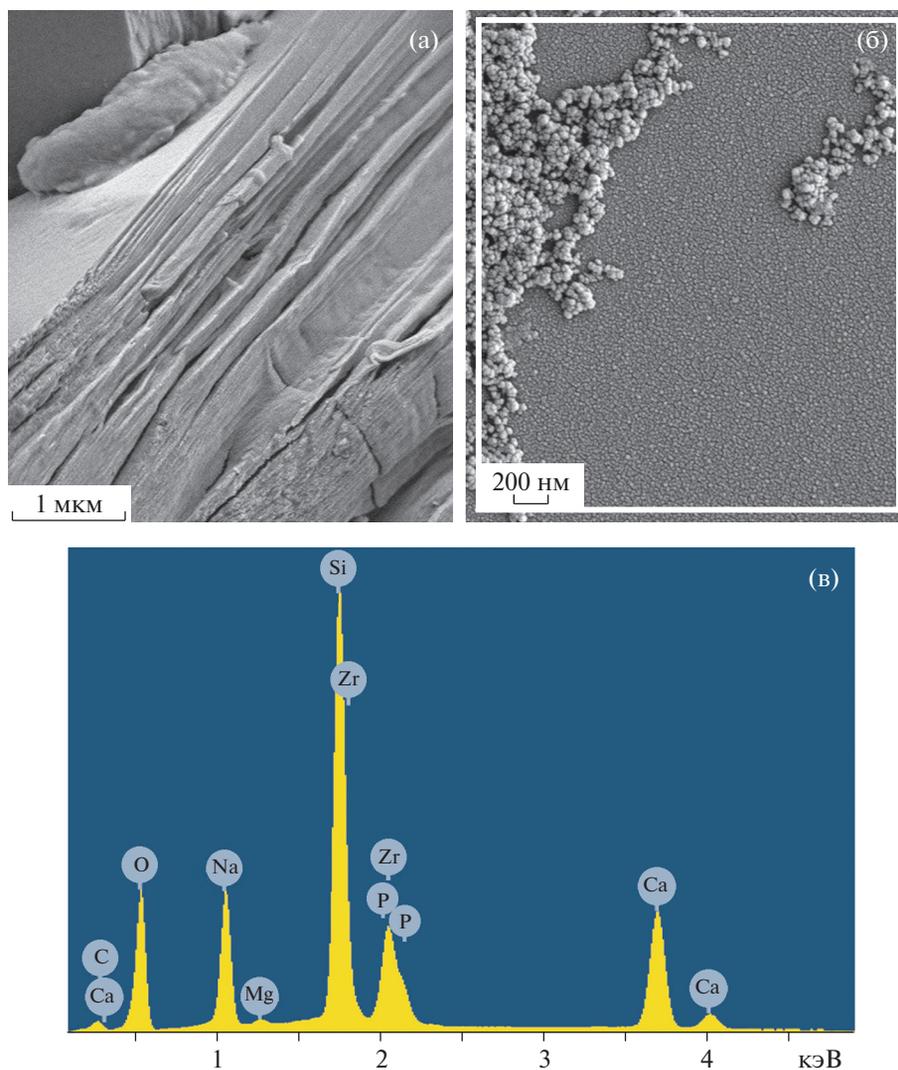


Рис. 5. РЭМ-изображения покрытия (а, б) и его энергодисперсионный спектр в области сканирования, указанной на рис. 5б (в).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Prasad S., Datta S., Adarsh T. et al. // J. Non-Cryst. Solids. 2018. V. 498. P. 204. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2018.06.027>
2. Deliomanli A.M., Yildirim M. // J. Austral. Ceram. Soc. 2016. V. 52. № 2. P. 9. md5:7cea23b06c018a3c17bb-cd7e93b59f12
3. Furlan R.G., Correr W.R., Costa Russi A.F. et al. // J. Sol-Gel Sci. Technol. 2018. V. 88. № 1. P. 181. <https://doi.org/10.1007/s10971-018-4806-8>
4. Jie Q., Lin K., Zhong J. et al. // J. Sol-Gel Sci. Technol. 2004. V. 30. № 1. P. 49. <https://doi.org/10.1023/B:JSST.0000028196.09929.a3>
5. Wu C., Miron R., Sculean A. et al. // Biomaterials. 2011. 32. № 29. P. 7068. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2011.06.009>
6. Yang Q., Chen S., Shi H. et al. // Mater. Sci. Eng., C. 2015. V. 55. P. 105. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2015.05.049>
7. Бучилин Н.В., Строганова Е.Е. // Стекло и керамика. 2008. № 8. С. 8.
8. Chen Q.Z., Thompson I.D., Voccacini A.R. // Biomaterials. 2006. V. 27. P. 2414.
9. Hench L., Jones J. Biomaterials, Artificial Organs and Tissue Engineering. Woodhead Publishing, 2005. 304 p.
10. Silver I.A., Deas J., Erecinska M. // Biomaterials. 2001. V. 22. № 2. P. 175. [https://doi.org/10.1016/S0142-9612\(00\)00173-3](https://doi.org/10.1016/S0142-9612(00)00173-3)
11. Ahmed I., Lewis M., Olsen I., Knowles J.C. // Biomaterials. 2004. V. 25. P. 491. [https://doi.org/10.1016/S0142-9612\(03\)00546-5](https://doi.org/10.1016/S0142-9612(03)00546-5)

12. *Navarro M., Ginebra M.-P., Clement J. et al.* // J. Am. Ceram. Soc. 2003. V. 86. P. 1345.
<https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.2003.tb03474.x>
13. *Gentleman E., Fredholm Y.C., Jell G. et al.* // Biomaterials. 2010. V. 31. № 14. P. 3949.
<https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2010.01.121>
14. *Cacciotti I.* // J. Mater. Sci. 2017. V. 52. P. 8812.
<https://doi.org/10.1007/s10853-017-1010-0>
15. *Zhu Y., Zhang Y., Wu C. et al.* // Microporous Mesoporous Mater. 2011. V. 143. № 2–3. P. 311.
<https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2011.03.007>
16. *Tallia F., Gallo M., Pontiroli L. et al.* // Mater. Lett. 2014. V. 130. P. 281.
<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2014.05.062>
17. *Yin P., Yuan J.-W., Liu L.-H. et al.* // Ceram. Int. 2017. V. 43. № 13. P. 9691.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.04.143>
18. *Kang T.-Y., Seo J.-Y., Ryu J.-H. et al.* // J. Biomed. Mater. Res. 2021. V. 109. P. 1196.
<https://doi.org/10.1002/jbm.a.37113>
19. *Mondal D., So-Ra S., Lee B.-T.* // J. Mater. Sci. 2013. V. 48. № 5. P. 1863.
<https://doi.org/10.1007/s10853-012-6956-3>
20. *Kokubo T., Takadama H.* // Biomaterials. 2006. V. 27. № 15. P. 2907.
<https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2006.01.017>
21. *Medkov M.A., Grishchenko D.N., Dmitrieva E.E., Kuryavyi V.G.* // Theor. Found. Chem. Eng. 2020. V. 54. № 4. P. 1005.
<https://doi.org/10.1134/S0040579520050188>
22. *Zhao C., Liu L., Qi X. et al.* // Adv. Energy Mater. 2018. V. 8. P. 1703012.
<https://doi.org/10.1002/aenm.201703012>
23. *Jalalian-Khakhshour A., Phillips C.O., Jackson L., et al.* // J. Mater. Sci. 2020. V. 55. P. 2291.
<https://doi.org/10.1007/s10853-019-04162-8>
24. *Niyompan A., Holland D.* // J. Non-Cryst. Solids. 2001. V. 293. № 1. P. 709.
[https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(01\)00781-5](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(01)00781-5)
25. *Riaz M., Zia R., Saleemi F., et al.* // Mater. Sci. Poland. 2016. V. 34. № 1. P. 13.
<https://doi.org/10.1515/msp-2016-0013>
26. *Sakthi Prasad S., Itishree Ratha, Tarun Adarsh, et al.* // J. Mater. Res. 2018. V. 33. № 2. P. 178.
27. *Magyari K., Stefan R., Vulpoi A., Baia L.* // J. Non-Cryst. Solids. 2015. V. 410. P. 112.
<https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2014.11.033>
28. *Medkov M.A., Grishchenko D.N.* Radiopaque bioactive glasses: preparation and properties. “Scientific research of the SCO countries: synergy and integration”. February 11–12, 2019. Beijing, PRC Part 1 – Reports in English. P. 128.
29. *Grishchenko D.N., Slobodyuk A.B., Kuryavyi V.G., Medkov M.A.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. № 10. P. 1606. [Грищенко Д.Н., Слободюк А.Б., Курявый В.Г., Медков М.А. // Журн. неорганической химии. 2020. Т. 65. № 10. С. 1408.]
<https://doi.org/10.1134/S0036023620100083>