

На правах рукописи



Федоренко Надежда Юрьевна

Синтез и физико-химическое исследование нанопорошков и биокерамики с различной пористой структурой в системах $ZrO_2-Y_2O_3$, $ZrO_2-Y_2O_3-CeO_2$, $ZrO_2-Y_2O_3-Al_2O_3$

02.00.04 – физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Санкт-Петербург – 2020

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки
Ордена Трудового Красного Знамени Института химии силикатов им И.В. Гребенщикова
Российской академии наук

Научный руководитель: **Шилова Ольга Алексеевна**
доктор химических наук, профессор, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Трудового Красного Знамени Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова Российской академии наук

Официальные оппоненты: **Семёнов Константин Николаевич**
доктор химических наук, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Первый Санкт-Петербургский государственный медицинский университет им. академика И.П. Павлова" Министерства здравоохранения Российской Федерации

Симоненко Елизавета Петровна
доктор химических наук, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет»

Защита состоится «25» ноября 2020 г. в 11-00 часов на заседании диссертационного совета Д 002.107.01 по защите диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Ордена Трудового Красного Знамени Института химии силикатов им И.В. Гребенщикова Российской академии наук по адресу: 199034, г. Санкт-Петербург, наб. Макарова, д. 2.

Отзывы на автореферат в 2-х экземплярах просим направлять по адресу: 199034, г. Санкт-Петербург, наб. Макарова, д. 2., ученому секретарю диссертационного совета Д 002.107.01 Т.П. Масленниковой.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке Института химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН по адресу: 199034, г. Санкт-Петербург, наб. Макарова, д. 2.

Автореферат и диссертация размещены на сайте <http://www.iscras.ru>.

Автореферат разослан «__» _____

Ученый секретарь
диссертационного совета,
кандидат химических наук



Т.П. Масленникова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы работы и степень ее разработанности. В мировой промышленности для решения проблем создания высокопрочных керамических конструкций широко используют материалы на основе тетрагональной модификации диоксида циркония ($t\text{-ZrO}_2$), обладающие высокой твердостью, прочностью, трещиностойкостью, устойчивостью к износу и коррозии [1, 2].

Благодаря уникальному сочетанию свойств, сферы применения материалов на основе диоксида циркония разнообразны и включают в себя металлургию, химическую, нефтедобывающую и обрабатывающую отрасли, авиакосмическое приборостроение и технику, машиностроение, энергетику, ортопедическую хирургию, стоматологию и многие другие [3]. Керамика из $t\text{-ZrO}_2$ биосовместима с тканями человека, биоинертна и устойчива к отрицательному воздействию агрессивной среды полости рта и лимфатических жидкостей, перепадов температур и механических нагрузок в организме [4].

Для стабилизации диоксида циркония в тетрагональной модификации наиболее широко используют оксиды иттрия (Y_2O_3), церия (CeO_2), реже – кальция (CaO), магния (MgO) и другие. Однако наибольший интерес вызывают материалы на основе диоксида циркония стабилизированного оксидами иттрия и церия. Высокие значения физико-механических свойств керамики из $t\text{-ZrO}_2$, стабилизированной Y_2O_3 и CeO_2 , обусловлены механизмом трансформационного упрочнения [5]. Данный механизм основан на фазовом переходе метастабильной тетрагональной модификации $t\text{-ZrO}_2$ в термодинамически устойчивую моноклинную $m\text{-ZrO}_2$, который, сопровождаясь увеличением удельного объема, тормозит распространение трещины. Протекание такого процесса возможно в наноструктурированных материалах (средний размер частиц менее 1 мкм) с высоким содержанием легкотрансформируемой тетрагональной фазы, характеризующейся высоким значением степени тетрагональности (отношения параметров кристаллической решетки c/a) $t\text{-ZrO}_2$ [6, 7].

Существенным недостатком керамики на основе $t\text{-ZrO}_2(Y_2O_3)$ является снижение прочности под влиянием эффекта низкотемпературного «старения» в жидких средах при температурах 65–500 °С [8]. В связи этим, интерес вызывает изучение влияния стабилизирующих оксидов, метода синтеза порошков-прекурсоров и способа их консолидации на возможность повышения степени тетрагональности керамики из $t\text{-ZrO}_2$ и тем самым увеличении ее прочности при воздействии жидких сред.

При получении функциональной наноразмерной керамики с заданными характеристиками (пористостью, прочностью, твердостью и т.д.) немаловажную роль играют свойства и гранулометрический состав исходных порошков [9, 10]. Так, для создания прочной керамики со средним размером зерен менее 100 нм необходимы исходные порошки с узким

распределением частиц по размерам. Традиционные методы получения порошков на основе диоксида циркония имеют ряд существенных недостатков, не позволяющих получать материал с заданными свойствами [11, 12].

Несмотря на большое количество работ, посвященных получению и исследованию керамики из диоксида циркония, нет четких представлений о взаимосвязи физико-химических свойств получаемого материала и методов и условий синтеза порошков-прекурсоров из диоксида циркония, а также получения керамики различного функционального назначения [13–16].

Таким образом, определение взаимосвязи между условиями синтеза ксерогелей и порошков на основе диоксида циркония, их структурой и свойствами полученной из них керамики представляет существенный научный и практический интерес.

Цель диссертационной работы заключалась в разработке физико-химических основ жидкофазного синтеза нанодисперсных ксерогелей и порошков на основе тетрагональной модификации диоксида циркония для получения плотной и пористой биосовместимой керамики для стоматологии и эндопротезирования.

Для достижения данной цели были поставлены следующие задачи:

1. Жидкофазный синтез аэрогелей, ксерогелей и порошков в системах $ZrO_2-Y_2O_3$, $ZrO_2-Y_2O_3-CeO_2$ и $ZrO_2-Y_2O_3-Al_2O_3$, перспективных для получения биокерамики, с использованием методов совместного осаждения с последующей низкотемпературной обработкой, золь-гель и гидротермального синтеза. Исследование состава, структуры, морфологии и физико-химических свойств полученных материалов.

2. Получение плотной керамики в системе $ZrO_2-Y_2O_3-CeO_2$, отличающейся высоким значением модуля упругости (198–212 ГПа) и низкой открытой пористостью (6 %). Определение взаимосвязи состав – структура – свойства полученных материалов.

3. Выбор порообразующих добавок, условий формования и температурных режимов спекания нанопорошков в системах $ZrO_2-Y_2O_3$ и $ZrO_2-Y_2O_3-Al_2O_3$ для получения биокерамики с высокой пористостью (45–55 %) при сохранении высокой механической прочности. Установление взаимосвязи состав – структура – свойства полученных материалов.

4. Определение степени влияния полученной керамики на основе систем $ZrO_2-Y_2O_3-CeO_2$ и $ZrO_2-Y_2O_3-Al_2O_3$ на клетки живого организма и оценка базовой цитотоксичности полученных материалов в экспериментах *in vitro* с использованием модельных сред и культивируемых клеточных линий.

5. Установление влияния керамики на основе систем $ZrO_2-Y_2O_3-CeO_2$ и $ZrO_2-Y_2O_3-Al_2O_3$ на биологические ткани экспериментальных животных в экспериментах *in vivo*. Оценка состояния контактных тканей животного и процесса кровообращения в них.

Научная новизна и практическая значимость работы:

1. Разработаны физико-химические основы синтеза нанодисперсных порошков (средний размер частиц 8–10 нм) на основе тетрагональной модификации диоксида циркония методом совместного осаждения с последующей низкотемпературной обработкой. Показано, что порошки, полученные данным способом, в меньшей степени подвержены полимеризации и формированию цирконий-содержащих полимерных комплексов, что снижает степень их агломерации.

2. Керамика, полученная из синтезированных порошков, обладает монофазной тетрагональной структурой и высокими значениями степени тетрагональности ($c/a = 1.4384$), что способствует протеканию процесса трансформационного упрочнения в условиях агрессивного воздействия внешней среды и увеличению ее прочности и долговечности.

3. Получена высокопористая прочная керамика на основе $t\text{-ZrO}_2$ с открытой пористостью 48%, модулем упругости 94 ГПа. Подобран оптимальный состав комплексной порообразующей добавки, состоящей из гидроксиапатита $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ (ГАП) и карбоната аммония $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$. Установлена возможность регулирования величины открытой пористости за счет изменения количества карбоната аммония.

4. Проведена оценка биоинертности керамики на основе $t\text{-ZrO}_2$ в SBF-растворе (synthetic body fluid), имитирующем по составу плазму крови человека, и физиологическом растворе. Изучено влияние изменения водородного показателя pH жидкостей. Установлено, что среды с низкими значениями pH не вызывают дегенеративных изменений керамики. Изучено влияние низкотемпературного «старения» во влажной среде на стабильность кристаллической структуры $t\text{-ZrO}_2$. Выявлено, что обработка керамики в биологических растворах и во влажной среде не вызывает ее структурных и химических изменений.

5. В ходе совместных работ с Институтом цитологии РАН подтверждена биосовместимость керамики с клетками живых организмов, что позволяет использовать ее в качестве материала для имплантатов и эндопротезов.

6. Совместно с Первым Санкт-Петербургским государственным медицинским университетом им. акад. И.П. Павлова и Российским научным центром радиологии и хирургических технологий им. акад. А.М. Гранова проведены исследования керамики *in vivo*, которые свидетельствуют об отсутствии токсического влияния имплантатов на основе диоксида циркония на организм лабораторных животных. Хорошая васкуляризация соединительно-тканной капсулы, сформированной вокруг керамики, свидетельствует о том, что сосуды из нее способны прорасти в поры керамического имплантата.

Методология и методы исследования. Получение аэрогелей в системе $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$ осуществляли золь-гель методом с использованием в качестве растворителей

изопропиловый спирт (ИПС), метил-трет-бутиловый эфир (МТБЭ) и углекислого газа CO_2 с сушкой в сверхкритических условиях¹. Методом совместного осаждения с последующей низкотемпературной обработкой осадков были получены ксерогели в системах $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$, $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$ и $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$. Синтез нанокристаллических порошков проводили обжигом данных ксерогелей. Получение порошков в системе $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$ осуществляли также гидротермальной обработкой соосажденного осадка.

Термическое поведение аэрогелей и ксерогелей на основе диоксида циркония было изучено с помощью дифференциально-термического анализа (ДТА).

Исследование текстурных характеристик проводили методом тепловой десорбции азота.

Полученные образцы аэрогелей, ксерогелей и порошков были изучены с помощью рентгенофазового анализа, электронной микроскопии, а также методами ИК-спектроскопии и адсорбции кислотно-основных индикаторов².

Консолидацию полученных порошков проводили методом холодного изостатического прессования с последующим спеканием. Проведена оценка термической усадки полученной керамики.

Значения кажущейся плотности, открытой и закрытой пористости и влагопоглощения спеченной керамики определяли методом гидростатического взвешивания. Также проведено изучение пористости керамических образцов методом ртутной порометрии.

Модуль упругости (модуль Юнга) керамики определяли резонансным методом акустического контроля частоты собственных колебаний.

Оценку смачиваемости керамических образцов проводили методом гониометрии.

Определение базовой цитотоксичности материалов проводили в экспериментах *in vitro* с помощью культивируемых клеточных линий³.

Для изучения биосовместимости мягких тканей животных и керамических материалов *in vivo* экспериментальную часть проводили на мелких лабораторных животных прижизненным наблюдением, гистологическими исследованиями. Оценку кровообращения в тканях, окружающих пористые пластины на основе диоксида циркония выполняли с помощью ультразвукового микроциркуляторного доплерографа «МинимаксДопплер-К»^{4,5}.

Положения, выносимые на защиту:

1. Синтез аэрогелей, ксерогелей и порошков в системах $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$, $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$ и $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ методами золь-гель синтеза, совместного осаждения с последующей низкотемпературной обработкой и гидротермального синтеза. Определение влияния метода и

¹ ИФАВ РАН

² СПбГТИ (ТУ)

³ ИНЦ РАН

⁴ ПСПБГМУ им. акад. И.П. Павлова

⁵ РНЦРХТ им. акад. А.М. Гранова

условий синтеза на дисперсность, фазовый состав, термическое поведение и текстурные характеристики полученных материалов.

2. Получение плотной однофазной наноструктурированной керамики состава $(\text{ZrO}_2)_{0.92}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.03}(\text{CeO}_2)_{0.05}$ с высоким значением степени тетрагональности. Оценка устойчивости керамики в условиях воздействия агрессивных жидких сред и низкотемпературного «старения» в них. Определение влияния условий метода синтеза исходных ксерогелей и порошков на свойства получаемой керамики.

3. Получение высокопористой керамики состава 80 мол.% $[(\text{ZrO}_2)_{0.97}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.03}]$ –20 мол.% Al_2O_3 с применением порообразующих добавок. Влияние порообразователей на плотность и прочность керамики.

4. Оценка биоинертности, биосовместимости и безопасности полученных керамических материалов в экспериментах *in vitro* и *in vivo*. Определение возможности прорастания соединительной ткани и кровеносных сосудов в поровое пространство керамических образцов.

Достоверность полученных данных подтверждается применением комплекса современных физико-химических методов анализа, воспроизводимостью полученных результатов при повторном проведении экспериментов и согласованностью с основополагающими научными представлениями и литературными данными.

Личный вклад автора. В диссертации представлены результаты работы, выполненной автором в лаборатории неорганического синтеза (ЛНС) ИХС РАН в период с 2012 по 2019 гг. в рамках темы НИР «Неорганический синтез и исследование керамических и органо-неорганических композиционных материалов и покрытий» (Руководитель: д.х.н., проф. О.А. Шилова, № государственной регистрации (ЦИТиС): АААА-А19-119022290091-8, уникальный номер (ИСГЗ): № 0097-2019-0017).

Автором проведен литературный поиск, планирование эксперимента, совместно с научным руководителем сформулированы цели и задачи работы. В ходе работы автором были подобраны условия синтеза и температурные режимы обжига ксерогелей и порошков и их спекания для получения керамических образцов. Проведен синтез всех исследуемых порошков, из которых получены плотные или пористые керамические образцы, проведены измерения их линейной усадки, относительной плотности, открытой пористости и влагопоглощения. Автором проведена подготовка образцов для проведения физико-химических исследований, обработка полученных результатов. Кроме того, автор принимал непосредственное участие в интерпретации и обобщении полученных в работе результатов, а также подготовке всех публикаций.

Апробация результатов и публикации. Результаты работы были представлены на региональных, всероссийских и международных научных конференциях: III Международной

конференции «Наноструктурные материалы – 2012: Россия-Украина-Беларусь» (Санкт-Петербург, 2012); Российской конференции (с международным участием) «Высокотемпературная химия оксидных наносистем» и Международной конференции – научной школы молодых ученых «Новые материалы для электромашиностроения и радиоэлектроники» (Санкт-Петербург, 2013); III Международной конференции стран СНГ «Золь-гель синтез и исследование неорганических соединений, гибридных функциональных материалов и дисперсных систем» (Суздаль, 2014); XXII Всероссийском совещании по неорганическим и органосиликатным покрытиям (Санкт-Петербург, 2014); XV Всероссийской молодежной научной конференции с элементами научной школы – «Функциональные материалы: синтез, свойства, применение» (Санкт-Петербург, 2014); Междисциплинарном научном форуме «Новые материалы. Дни науки. Санкт-Петербург-2015» и Региональной конференции – научной школе молодых ученых для научно-исследовательских институтов и высших учебных заведений «Инновационно-технологическое сотрудничество в области химии для развития Северо-Западного Региона России (Санкт-Петербург, 2015); Симпозиуме «Химия для биологии, медицины, экологии и сельского хозяйства» (Санкт-Петербург, 2015); Научной конференции «Неорганическая химия - фундаментальная основа в материаловедении керамических, стеклообразных и композиционных материалов» (Санкт-Петербург, 2016); VI Научно-технической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых (с международным участием) «Неделя науки – 2016» (Санкт-Петербург, 2016); Региональной конференции - научной школе молодых ученых для научно-исследовательских институтов и высших учебных заведений «Инновационно-технологическое сотрудничество в области химии для развития Северо-Западного региона России (Санкт-Петербург, 2016); 13-й Международном междисциплинарном конгрессе «Нейронаука для медицины и психологии» (Крым, Судак, 2017); XVII Всероссийской молодежной научной конференции с элементами научной школы – «Функциональные материалы: синтез, свойства, применение», посвященной 110-летию со дня рождения член-корр. АН СССР Н. А. Торопова (Санкт-Петербург, 2018); VIII Межвузовский конкурс-конференция им. чл.-корр. АН СССР А.А. Яковкина «Физическая химия – основа новых технологий и материалов» (Санкт – Петербург, 2019); Международная научно-техническая конференция «Наукоемкие технологии функциональных материалов» (Санкт – Петербург, 2019); IX научно-техническая конференция студентов, аспирантов и молодых ученых в рамках мероприятий, посвященных 150-летию открытия Периодического закона химических элементов Д.И. Менделеевым «НЕДЕЛЯ НАУКИ-2019» (с международным участием) (Санкт – Петербург, 2019); XVII Молодежная научная конференция, школа молодых ученых (Санкт – Петербург, 2019); XXIII Всероссийская конференция с международным участием по неорганическим и органосиликатным покрытиям (Санкт – Петербург, 2019).

По материалам кандидатской диссертации опубликовано 11 работ в научных журналах, входящих в перечень рецензируемых научных журналов и изданий ВАК РФ, 3 публикации в сборниках статей и 35 публикаций в сборниках материалов различных конференций, получен патент РФ.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, обзора литературы (глава 1), описания методов синтеза и исследований (глава 2), изложения основных результатов проведенных исследований (глава 3), выводов, заключения, списка сокращений и условных обозначений, списка цитируемой литературы (225 наименований) и приложений. Общий объем работы составляет 150 страниц, в том числе 50 рисунков и 25 таблиц.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность работы, сформулированы цели и задачи исследования, показана научная новизна и практическая значимость работы, описаны использованные методы, изложены основные положения, выносимые на защиту, представлены сведения об апробации результатов диссертационной работы.

В **главе 1** приведен обзор литературных данных. В разделе 1.1 представлены общие сведения о полиморфизме диоксида циркония, раздел 1.2 содержит информацию о способах стабилизации его высокотемпературных фаз. В разделе 1.3 описан механизм протекания процесса трансформационного упрочнения в керамике на основе $t\text{-ZrO}_2$, а также влияние на него степени тетрагональности. Раздел 1.4 посвящен основным методам синтеза аэрогелей, ксерогелей и порошков. Описан механизм агломерации частиц порошков на основе диоксида циркония, а также возможные пути ее минимизации. Раздел 1.5 содержит сведения о методах консолидации порошков. В разделе 1.6 представлены общие сведения о применении аэрогелей, ксерогелей, порошков и керамики на основе диоксида циркония; показаны достоинства наноструктурированных материалов. В заключении к главе 1 (раздел 1.7) приведены выводы из анализа литературных данных.

Глава 2 содержит описание методов синтеза, консолидации, а также исследования материалов. В разделе 2.1 описаны методы синтеза аэрогелей, ксерогелей и порошков в системах $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$, $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$ и $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$. В качестве исходных реагентов использовали оксинитрат циркония, нитраты иттрия, церия и алюминия. Золь-гель синтез аэрогелей (раздел 2.1.1) проводили с применением сверхкритической сушки в различных растворителях: изопропиловый спирт (ИПС), метил-*трет*-бутиловый эфир (МТБЭ) и диоксид углерода (CO_2). Совместное осаждение гидроксидов проводили с использованием в качестве осадителя водный раствор аммиака (раздел 2.1.2). Для снижения степени агломерации применяли низкотемпературную обработку осадка при $-25\text{ }^\circ\text{C}$ (24 ч). Сушку замороженных

осадков проводили при температуре 110 °С (2 ч). Обжиг высушенных ксерогелей осуществляли при 600–800 °С с изотермической выдержкой в течение 1 ч. Гидротермальный синтез (раздел 2.1.3) осуществляли в автоклавах, в платиновых тиглях, заполненных соосажденным ксерогелем и дистиллированной водой, при давлении 70 МПа, температуре 250 °С (4 ч). Раздел 2.2 содержит описание методов консолидации порошков для получения керамики с различной пористостью. В разделе 2.3 описаны методы исследования полученных материалов: электронная микроскопия, термический анализ, ИК-спектроскопия, рентгенофазовый анализ, тепловая десорбция азота, метод адсорбции кислотно-основных индикаторов. Характеристику поровой структуры полученной керамики определяли с помощью методов гидростатического взвешивания, ртутной порометрии, а также определяли линейную термическую усадку образцов. Механические свойства определяли методом акустического контроля частоты собственных колебаний. Биологическую инертность и устойчивость в биологических жидкостях определяли методом гониометрии с использованием физиологического раствора и SBF-раствора, имитирующим по составу плазму крови человека. Биосовместимость и безопасность керамики исследовали в экспериментах *in vitro* с помощью наблюдения и оценки пролиферации культивируемых клеточных линий и *in vivo* на мелких лабораторных животных с помощью гистологического исследования. Оценку кровообращения в тканях, окружающих пористые пластины на основе диоксида циркония, выполняли с помощью доплерографии «МинимаксДопплер-К».

В **главе 3** приведено обсуждение основных результатов, полученных в ходе выполнения работы.

Раздел 3.1 посвящен сравнительному исследованию морфологических особенностей микроструктуры аэрогелей и ксерогеле в системе ZrO_2 – Y_2O_3 – CeO_2 – рисунки 1, 2 (раздел 3.1.1).

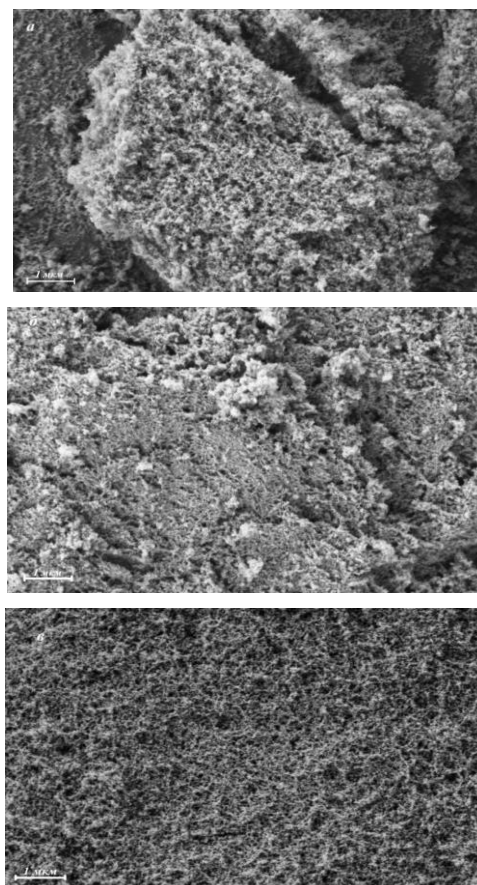


Рисунок 1 – Микроструктура аэрогелей состава $(ZrO_2)_{0.92}(Y_2O_3)_{0.03}(CeO_2)_{0.05}$, полученного по золь-гель технологии, высушенного в изопропиловом спирте (ИПС) (а), метил-трет-бутиловом эфире (МТБЭ) (б), углекислом газе CO_2 (в). Увеличение $\times 30$.

Установлено, что наибольшими значениями удельной площади поверхности ($878 \text{ м}^2/\text{г}$) и общего объема пор ($4 \text{ см}^3/\text{г}$) обладает образец аэрогеля, высушенного в ИПС. Площадь удельной поверхности ксерогеля, полученного методом соосаждения с последующей низкотемпературной обработкой осадка, составила $120.4 \text{ м}^2/\text{г}$. Такие различия связаны с особенностями методов синтеза материалов. Методом дифференциального термического анализа установлено, что температура кристаллизации ZrO_2 в образцах аэрогелей ниже более чем на $100 \text{ }^\circ\text{C}$ по сравнению с температурой, характерной для ксерогеля, полученного методом соосаждения с последующей низкотемпературной обработкой осадка (раздел 3.1.2). Однако данный процесс в образцах аэрогелей протекает с потерей массы 30–40 %, что обусловлено особенностями метода золь-гель синтеза. Полученные данные также подтверждаются результатами ИК-спектроскопии.

Фазовый состав аэрогелей отличается друг от друга в зависимости от выбранного растворителя. После обжига при $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ во всех образцах зафиксировано образование тетрагонального твердого раствора диоксида циркония $t\text{-ZrO}_2$. Наименьшим размером ОКР характеризуется образец аэрогеля, полученного с использованием ИПС (25 нм).

Раздел 3.2 посвящен изучению влияния методов синтеза на физико-химические свойства порошков на основе системы $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$, полученных гидротермальным методом и обжигом соосажденного ксерогеля при $600 \text{ }^\circ\text{C}$ после низкотемпературной обработки. По данным электронной микроскопии (раздел 3.2.1) порошок, полученный обжигом ксерогеля, состоит из мелких закристаллизованных частиц ($d_{\text{ср}} = 5\text{--}8 \text{ нм}$) с низкой степенью агломерации $\sim 30\text{--}40 \text{ нм}$ – рисунок 3.

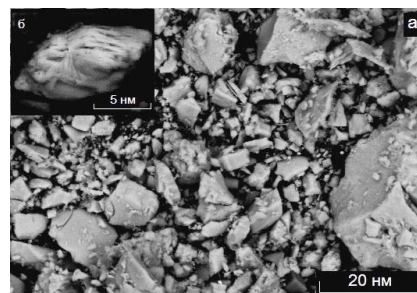


Рисунок 2 – Микроструктура ксерогеля состава $(\text{ZrO}_2)_{0.92}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.03}(\text{CeO}_2)_{0.05}$, полученного методом совместного осаждения гидроксидов с последующей низкотемпературной обработкой. Увеличение $\times 400$

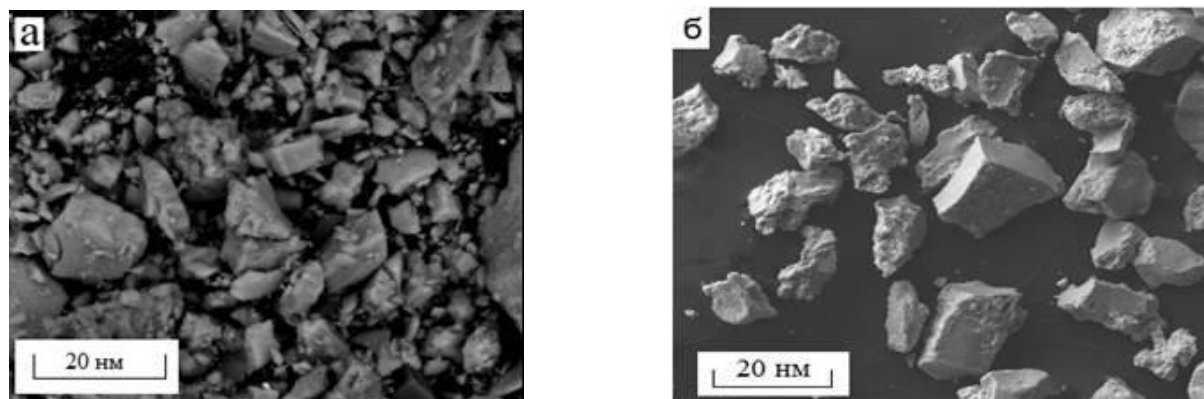


Рисунок 3 – Микроструктура порошка на основе системы $\text{ZrO}_2 - \text{Y}_2\text{O}_3 - \text{CeO}_2$, полученного обжигом соосажденного ксерогеля, (а) и порошка, полученного гидротермальным методом (б).

Порошки, полученные гидротермальным методом, характеризуются широким распределением частиц разной геометрической формы с размерами 4 – 20 нм и бóльшим значением площади удельной поверхности ($155.8 \text{ м}^2/\text{г}$) по сравнению с порошком, полученным обжигом соосажденного ксерогеля ($96.1 \text{ м}^2/\text{г}$) – таблица 1.

Таблица 1 – Характеристики ксерогеля и порошков состава $(\text{ZrO}_2)_{0.92}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.03}(\text{CeO}_2)_{0.05}$

Условия синтеза Характеристика	Совместное осаждение		Гидротермальная обработка при $250 \text{ }^\circ\text{C}$ (70 МПа, 4 часа)
	Сушка при $110 \text{ }^\circ\text{C}$	Обжиг при $600 \text{ }^\circ\text{C}$	
Площадь удельной поверхности, $S_{\text{уд.}} \text{ м}^2/\text{г}$	120.4	96.1	155.8
Сорбционный объем, V_s , $\text{м}^3/\text{г}$	85.7	102.2	114.9
Общий объем пор, $\text{см}^3/\text{г}$	0.12	0.1	0.18
Средний размер частиц, рассчитанный по формуле Гурвича, d нм	2.9	4.3	2.9

По результатам исследования термолитиза порошка, полученного гидротермальным методом синтеза (раздел 3.2.2) установлено, что потеря массы, сопутствующая процессу дегидратации в области $100\text{--}200 \text{ }^\circ\text{C}$, значительно выше, чем в образце ксерогеля, полученного методом совместного осаждения, и протекает в два этапа. Продолжительный процесс дегидратации данного порошка может быть связан с особенностями обработки в гидротермальных условиях. Отделение OH^- -групп требует большего теплового эффекта для разрыва сформировавшихся связей. Вымораживание же значительного количества воды в процессе низкотемпературной обработки способствует интенсификации процесса дегидратации на стадии сушки.

Результаты исследования порошков методом адсорбции кислотно-основных индикаторов и ИК-спектроскопии (рисунок 4) показывают, что соотношение между содержанием брэнстедовских (БКЦ) и льюисовских (ЛКЦ) кислотных центров на поверхности частиц, характеризующее степень ее гидроксильирования – образования поверхностных OH^- -групп, сильно зависит от способа их получения.

Порошки, полученные методом совместного осаждения с последующей низкотемпературной обработкой, в меньшей степени подвержены полимеризации, по сравнению с порошками, полученными гидротермальным методом. Кроме того, состав поверхности частиц сильно зависит как от наличия или отсутствия низкотемпературной обработки соосажденных ксерогелей, так и от времени выдержки осадков в маточном растворе.

Методом рентгенофазового анализа установлено, что порошок, полученный обжигом соосажденного ксерогеля, представляет собой тетрагональный твердый раствор t' -ZrO₂ со средним размером ОКР ~ 8 нм. Данная фаза имеет отношение параметров элементарной ячейки $a/c = 1$, однако, относится к пространственной группе симметрии $P42/nmc$ вследствие смещения атомов кислорода в анионной подрешетке. Порошки, полученные гидротермальной обработкой осадка, также представляют собой твердый раствор t' -ZrO₂ со средним размером ОКР ~ 9 нм. После термообработки порошков при температуре 1400 °С (температуре спекания керамики) образцы сохраняют однофазную тетрагональную структуру. Однако, размер частиц в порошке, полученном гидротермальным методом, существенно выше, чем в порошке, полученном обжигом соосажденных ксерогелей. В процессе рекристаллизации при спекании спрессованных из данных порошков компактов размер зерен керамики увеличится. Таким образом, с большой долей вероятности, керамика из порошка, полученного гидротермальным методом, будет иметь средний размер зерна выше 100 нм, что отрицательно скажется на свойствах материала. Поэтому для дальнейшего исследования был выбран порошок, полученный в результате обжига соосажденных ксерогелей.

Раздел 3.3 посвящен исследованию керамики в системе ZrO₂-Y₂O₃-CeO₂. Для подтверждения наличия взаимосвязи между функциональным составом поверхности частиц порошков-прекурсоров и свойствами керамики были получены керамические компакты и определены значения открытой пористости и модуля упругости для каждого образца (раздел 3.3.1). Установлено, что керамика, полученная из осадка, не подверженного выдержке в маточном растворе, но с низкотемпературной обработкой обладает максимальным значением модуля Юнга (211.7 ГПа) и оптимальной открытой пористостью (6 %).

Методом РФА (раздел 3.3.2) установлено, что полученная керамика сохраняет однофазную тетрагональную структуру с высоким значением степени тетрагональности ($c/a = 1.4384$) при оптимальной пористости (6 %), что будет способствовать эффективности

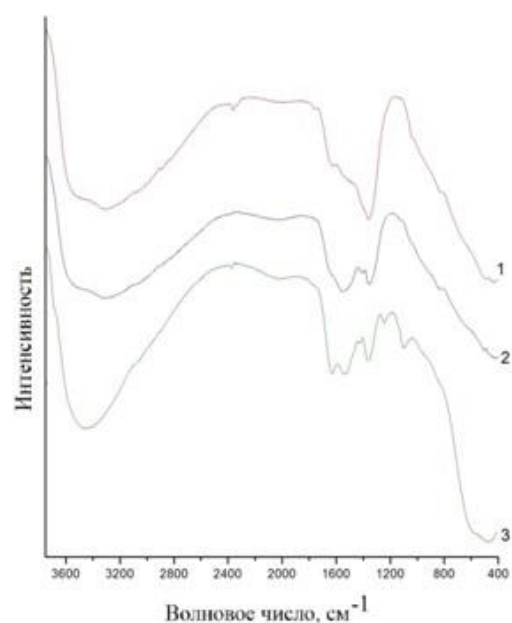


Рисунок 4 – ИК-спектры пропускания ксерогелей на основе системы ZrO₂-Y₂O₃-CeO₂, полученного методом совместного осаждения с применением низкотемпературной обработки (1), без низкотемпературной обработки (2) и порошка, полученного гидротермальным методом (3)

процесса трансформационного упрочнения и минимизации износа конструкции в процессе эксплуатации в качестве имплантатов и протезов. По результатам исследования влияния обработки керамики в различных жидких средах (раздел 3.3.3) установлено, что кристаллическая структура поверхностного слоя образцов керамики не претерпела никакой трансформации в результате влияния жидкостей различной кислотности (рН 3–9) и температуры (25–80 °С) – рисунок 5.

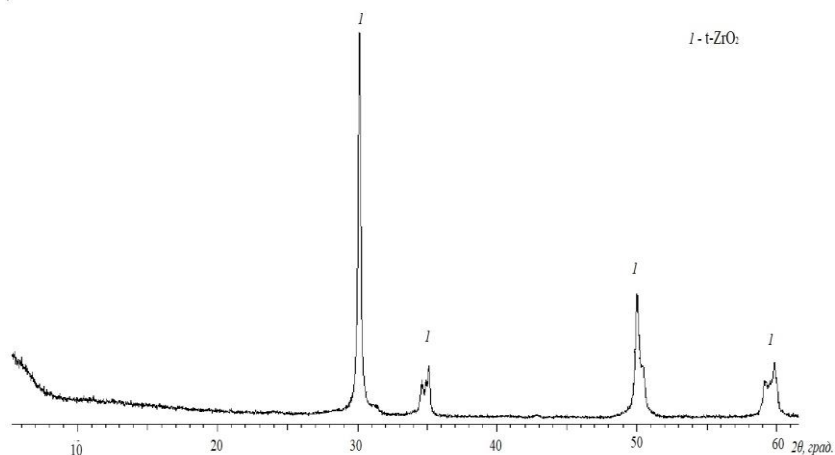


Рисунок 5 – Дифрактограмма образца керамики на основе $t\text{-ZrO}_2$ после обработки при 25°С в кислой среде (рН=5) в течение 350 ч.

Раздел 3.4 посвящен изучению ксерогелей и порошков в системах $\text{ZrO}_2\text{--Y}_2\text{O}_3$ и $\text{ZrO}_2\text{--Y}_2\text{O}_3\text{--Al}_2\text{O}_3$. Исследование (раздел 3.4.1) порошка состава $(\text{ZrO}_2)_{0.97}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.03}$, полученного обжигом сосажденного ксерогеля при 800 °С, с помощью электронной микроскопии показало, что он состоит из мелких частиц неправильной формы со средним размером 30 нм и агломератов, с размерами 80–220 нм – рисунок 6.

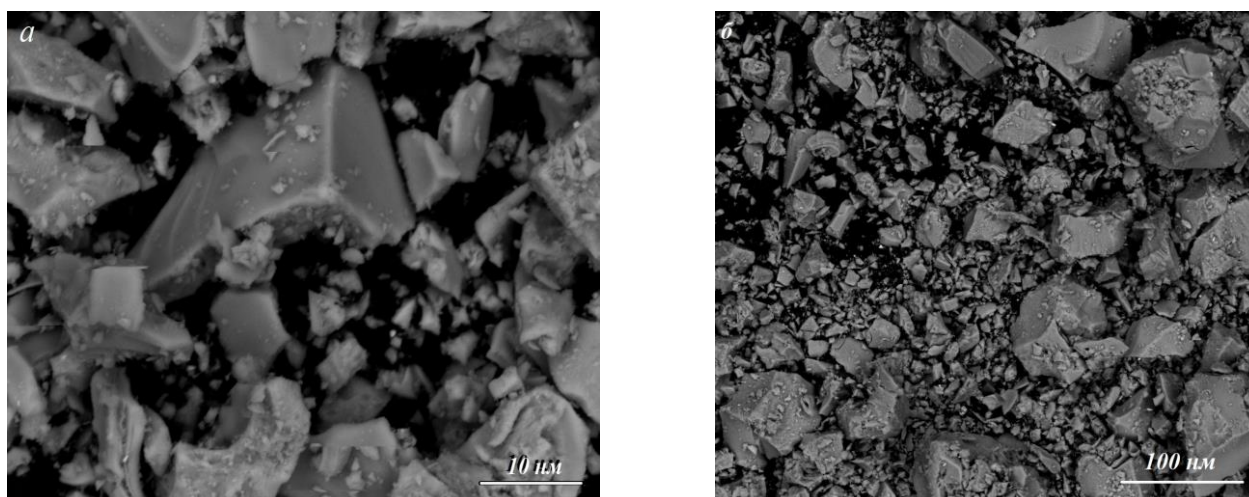


Рисунок 6 – Микроструктура порошка состава $(\text{ZrO}_2)_{0.97}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.03}$ при увеличении $\times 3000$ (а) и $\times 400$ (б).

Нанодисперсный порошок состава 80 мол. % $(\text{ZrO}_2)_{0.97}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.03}$ –20 мол. % Al_2O_3 состоит из более мелких частиц – средний размер ~20 нм. Размеры агломератов в данном порошке лежат в более узком интервале – 50–100 нм. Методом РФА (раздел 3.4.2) установлено, что увеличение

количества введенного Al_2O_3 (от 15 до 25 мол. %) способствует уменьшению среднего размера ОКР твердого раствора $t\text{-ZrO}_2$ от 52 до 42 нм при температуре 1300 °С, соответствующей температуре спекания спрессованных из данных порошков компактов.

В разделе 3.5 представлены результаты исследования структуры и свойств пористой керамики в системах $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ и $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$. В ходе изучения влияния индивидуальных порообразователей на свойства пористой керамики состава $(\text{ZrO}_2)_{0,97}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,03}$ было установлено, что использование 20 масс.% $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ или 15 масс.% $\text{Al}(\text{OH})_3$ не позволяет получать материал с открытой пористостью выше 45%. В смеси порообразователей $\text{Al}(\text{OH})_3$ и $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ увеличение количества карбоната аммония до 30 масс.% привело к незначительному возрастанию открытой пористости керамики (образец 3, таблица 2), а уменьшение количества гидроксида алюминия до 10 масс.% не оказало отрицательного влияния на величину модуля упругости.

Таблица 2 – Свойства пористой керамики на основе $t\text{-ZrO}_2$

№ состава	Исходные порошки	Состав порообразующей композиции, масс.%	Кажущая плотность $\rho_{\text{каж}}$, Г/см ³	Открытая пористость P_o , %	Закрытая пористость P_z , %	Модуль упругости E , ГПа
1	$(\text{ZrO}_2)_{0,97}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,03}$	15 $\text{Al}(\text{OH})_3$ + 20 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	4.91	19	0.16	53
2	80 мол.% $(\text{ZrO}_2)_{0,97}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,03}$ – 20 мол.% Al_2O_3	15 $\text{Al}(\text{OH})_3$ + 20 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	4.13	33	0.11	73
3		10 $\text{Al}(\text{OH})_3$ + 30 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	3.67	39	0.12	81
4		10 ГАП + 10 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	4.10	33	0.12	102
5		10 ГАП + 30 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	3.22	48	0.10	94

Для исследования влияния гидроксиапатита $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ (ГАП) на свойства керамики была использована порообразующая композиция, в которой $\text{Al}(\text{OH})_3$ заменили таким же количеством ГАП (10 масс.%), содержание $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ уменьшили также до 10 масс.%. Значение модуля упругости образцов керамики увеличилось (образец 4, таблица 2) до требуемых для эндопротезирования, что может быть 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 °С и частичной термической диффузии ионов Ca^{2+} в решетку ZrO_2 . 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 масс.% при сохранении количества ГАП (образец 5, таблица 2) позволило получить прочную керамику с открытой пористостью 48%.

В разделе 3.6 приведены результаты исследования биоинертности и биосовместимости полученной керамики.

Результаты изучения биоинертности (раздел 3.6.1) материала показали, что по истечении 7 суток выдерживания образца керамики в SBF-растворе (synthetic body fluid), на поверхности материала образовывается слой (< 1 мм) осадка, который легко удаляется при кратковременном промывании в дистиллированной воде. После контрольного взвешивания образцов масса их не уменьшилась. Таким образом, процессы растворения керамики не зафиксированы, что свидетельствует о ее биологической инертности. Методом гониометрии (раздел 3.6.2)

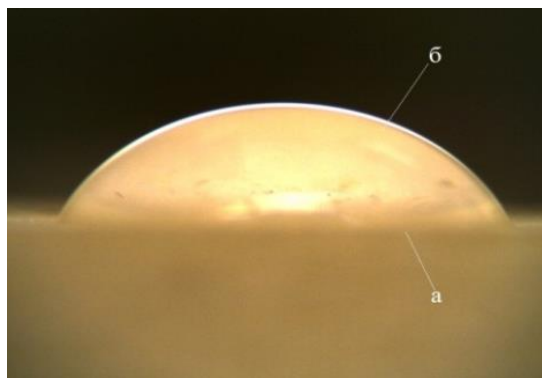


Рисунок 7 – Смачиваемость материала на основе $ZrO_2-Y_2O_3-CeO_2$ SBF-раствором по истечении 10 минут: а – поверхность образца материала, б – капля SBF-раствора на поверхности

установлено, что поверхности всех образцов хорошо смачиваются физиологическим раствором, дистиллированной водой и SBF-раствором, имитирующим по составу плазму крови человека – рисунок 7. На основании полученных результатов можно прогнозировать прочное сцепление биологических жидкостей и клеток с поверхностью имплантата.

В разделе 3.7 представлены результаты исследования безопасности полученной керамики. Результаты определения базовой цитотоксичности керамики в экспериментах *in vitro* (раздел 3.7.1), показали, что клетки (фибробласты человека) адгезируют на поверхности материала, распластаются и пролиферируют, образуя клеточный монослой – рисунок 8.

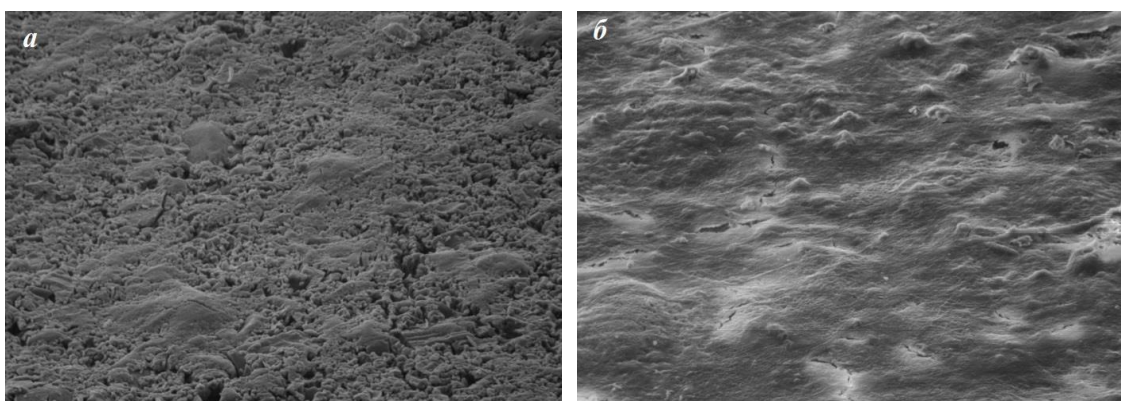


Рисунок 8 – Поверхность керамики без клеток, ув. х 600 (а), клеточный монослой на поверхности керамики, ув. х600 (б)

Таким образом, установлено, что полученная керамика не оказывает токсического влияния на жизнедеятельность клеток и может быть изучена в экспериментах *in vivo*.

В разделе 3.7.2 описаны результаты исследования влияния керамики на основе $t\text{-ZrO}_2$ на состояние мышечной и соединительной тканей экспериментальных животных (самцы крысы) при внутримышечном введении. При исследовании гистологических препаратов, полученных

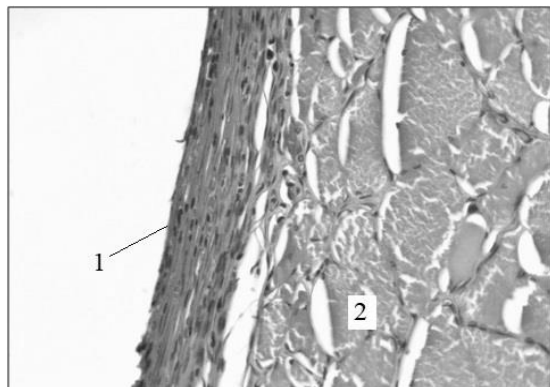


Рисунок 9 – Капсула, окружающая пластину, имплантированную в поперечнополосатую скелетную мышечную ткань. Окраска гематоксилином и эозином, ок. $\times 10$, об. $\times 40$. 1 – соединительнотканная капсула с сосудами, 2 – поперечнополосатая скелетная мышечная ткань

через 90 суток после имплантации пластины, не было выявлено значимых изменений в клеточном составе капсулы вокруг имплантата.

Через 195 суток от момента имплантации вокруг пластин формируется тонкая, организованная, хорошо васкуляризированная соединительно-тканная капсула – рисунок 9.

Методом доплерографии через 550 суток после имплантации зафиксирована хорошая перфузия тканей в зоне внедрения пористого керамического имплантата из $t\text{-ZrO}_2$, что говорит о наличии в капсуле кровеносных сосудов.

Таким образом, показано, что сосуды смогут внедриться в поровую структуру

керамического имплантата.

Методом РФА установлено, что после извлечения имплантата через 550 суток кристаллическая структура не претерпела никаких фазовых изменений.

ВЫВОДЫ

1. Разработаны физико-химические основы синтеза нанодисперсных аэрогелей, ксерогелей и нанопорошков (средний размер частиц 8–10 нм) в системах $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$, $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$, $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$. Показано, что использование разработанной методики синтеза нанопорошков методом химического соосаждения с последующей низкотемпературной обработкой осадка, позволяет получать ксерогели и нанопорошки на основе диоксида циркония с низкой степенью агломерации.

2. Впервые методом золь-гель синтеза с последующей сушкой в изопропиловом спирте получен аэрогель на основе $t\text{-ZrO}_2$ с высокой площадью удельной поверхности $878 \text{ м}^2/\text{г}$.

3. Впервые получена керамика на основе $t\text{-ZrO}_2$ с высокой степенью тетрагональности ($c/a = 1.4384$) и оптимальным сочетанием пористости (открытая пористость 6 %) и прочности (модуль упругости 212 ГПа).

4. Выявлено, что протекание процесса трансформационного упрочнения в полученной керамике на основе $t\text{-ZrO}_2$ позволяет минимизировать негативные влияния жидкостей

различного состава и кислотности на ее физико-химические свойства, препятствуя в дальнейшем быстрому износу конструкции в процессе эксплуатации в качестве имплантатов и протезов.

5. Получена высокопористая прочная керамика на основе $t\text{-ZrO}_2$ (открытая пористость 48%, модуль упругости 94 ГПа). Подобран уникальный состав порообразующей добавки, состоящей из карбоната аммония $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ и гидроксиапатита $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$. Впервые показана возможность регулирования величины открытой пористости за счет изменения количеств $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ при условии наличия в порообразующей композиции $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, способствующего сохранению высокой прочности керамики.

6. Установлен гидрофильный характер взаимодействия поверхности керамики с физиологическими жидкостями, что стимулирует адгезию белков и является важным условием протекания контактного остегенеза. Показана биоинертность керамики.

7. В условиях *in vitro* доказана биосовместимость исследуемого материала на основе $t\text{-ZrO}_2$ с живыми клетками и установлена возможность его имплантации в живой организм.

8. В экспериментах *in vivo* установлено, что полученная в работе керамика на основе диоксида циркония не оказывает негативного влияния на внутренние ткани, органы и общее состояние экспериментальных животных. Показана возможность внедрения сосудов и соединительной ткани в поры полученных высокопористых керамических образцов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных исследований разработан новый способ синтеза низкоагломерированных порошков-прекурсоров и биокерамики на основе диоксида циркония (патент RU № 2536593), который перспективен для использования в промышленности (Письмо от АО «ЧМЗ» (Госкорпорация «Росатом»)).

Полученные результаты свидетельствуют о возможности использования разработанной биокерамики в качестве стоматологических имплантатов, эндопротезов и фрагментов костей для трансплантологии (Отчет ПСПБГМУ им. акад. И.П. Павлова Минздрава РФ).

ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи в рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК:

1. Морозова, Л.В. Синтез и исследование наноконпозиций на основе диоксида циркония с целью создания новых биоматериалов / Л.В. Морозова, М.В. Калинина, **Н.Ю. Ковалько** [и др.] // Физика и химия стекла. – 2012. – Т. 38. – № 6S. – С.346 – 352.

2. Морозова, Л.В. Синтез нанокерамики на основе диоксида циркония с высокой степенью тетрагональности / Л.В. Морозова, М.В. Калинина, **Н.Ю. Ковалько** [и др.] // Физика и химия стекла. – 2014. – Т. 40. – № 3. – С.462 – 468. [Morozova, L.V. Preparation of Zirconia-

Based Nanoceramics with a High Degree of Tetragonality / L.V. Morozova, M.V. Kalinina, **N.Yu. Koval'ko** [et al.] // Glass Physics and Chemistry. – 2014. – Vol. 40. – No. 3. – Pp. 352 – 355].

3. **Ковалько, Н.Ю.** Исследование лиофильных свойств и цитотоксичности наноструктурированной биокерамики на основе систем ZrO_2 - Y_2O_3 - CeO_2 и ZrO_2 - Y_2O_3 - Al_2O_3 / **Н.Ю. Ковалько**, М.В. Калинина, Л.В. Морозова [и др.] // Физика и химия стекла. – 2016. – Т. 42. – №6. – С. 790-797. [**Koval'ko, N.Yu.** Study of the Lyophilic Properties and Cytotoxicity of Nanostructured Bioceramics Based on the $ZrO_2 - Y_2O_3 - CeO_2$ and $ZrO_2 - Y_2O_3 - Al_2O_3$ Systems/ N.Yu. Koval'ko, M.V. Kalinina, L.V. Morozova [et al.] //Glass Physics and Chemistry. – 2016. – V.42. – No. 6. – P. 609-614].

4. **Ковалько, Н.Ю.** Биосовместимость нанокерамики на основе диоксида циркония с культивируемыми клетками. / **Н.Ю. Ковалько**, К.А. Колобов, М.В. Калинина [и др.] // Цитология. – 2016. – Т.58. – №11. – С.891-896.

5. **Ковалько, Н.Ю.** Синтез и сравнительное исследование ксерогелей, аэрогелей и порошков на основе системы ZrO_2 - Y_2O_3 - CeO_2 / **Н.Ю. Ковалько**, М.В. Калинина, А.Н. Малкова [и др.] // Физика и химия стекла. – 2017. – Т. 43. – № 4. – С. 415-424. [**Koval'ko, N.Yu.** Synthesis and Comparative Studies of Xerogels, Aerogels, and Powders Based on the ZrO_2 - Y_2O_3 - CeO_2 System / **N.Yu. Koval'ko**, M.V. Kalinina, A.N. Malkova [et al.]// Glass Physics and Chemistry. – 2017. – V.43. – No. 4. – Pp. 368 – 375].

6. **Ковалько, Н.Ю.** Сравнительное исследование порошков на основе системы ZrO_2 - Y_2O_3 - CeO_2 , полученных различными жидкофазными методами синтеза / **Н.Ю. Ковалько**, М.В. Калинина, Т.П. Масленникова [и др.] // Физика и химия стекла. – 2018. – Т. 44. – № 5. – С.500–508. [**Koval'ko, N.Yu.** Comparative Study of Powders Based on the ZrO_2 - Y_2O_3 - CeO_2 System Obtained by Various Liquid Phase Methods of Synthesis / **N.Yu. Koval'ko**, M.V. Kalinina, T.P. Maslennikova [et al.] // Glass Physics and Chemistry. – 2018. – Vol. 44. – No. 5. – P. 433 – 439].

7. **Ковалько, Н.Ю.** Жидкофазный синтез и исследование порошков на основе диоксида циркония / **Н.Ю. Ковалько**, А.С. Долгин, Л.Н. Ефимова [и др.] // Физика и химия стекла. – 2018. – Т. 44. – №6. – С.77-83. [**Koval'ko, N.Yu.** Liquid-phase Synthesis and Investigation of Powders Based on Zirconium Dioxide / **N.Yu. Koval'ko**, A.S. Dolgin, L.N. Efimova [et al.] // Glass Physics and Chemistry. – 2018. – Vol. 44. – No. 6. – Pp.611 – 616.]

8. **Ковалько, Н.Ю.** Исследование влияния биокерамических образцов на основе t - ZrO_2 на состояние мышечной и соединительной тканей экспериментальных животных при внутримышечном введении / **Н.Ю. Ковалько**, М.В. Калинина, Д.Н. Суслов [и др.] // Перспективные материалы. – 2019. – №5. – С. 41–49. [**Koval'ko, N.Yu.** Effect of t - ZrO_2 -Based Ceramic Samples on the Condition of Muscular and Connecting Tissues in Experimental Animals with

Intramuscular Introduction / **N.Yu. Koval'ko**, M.V. Kalinina, D.N. Suslov [et al.] // Inorganic Materials: Applied Research. – 2019. – Vol. 10. – No. 5. – P. 1109–1114.]

9. **Koval'ko, N.Yu.** Preparation and Study of Porous Ceramics Based on Zirconium Dioxide for Endoprosthesis / **N.Yu. Koval'ko**, M.A. Ponomareva, T.V. Khamova [et al.] // Glass Physics and Chemistry. – 2019. – Vol. 45. – No. 6. – P. 551–554.

10. **Федоренко (Ковалько), Н.Ю.** Влияние условий синтеза ксерогелей в системе ZrO_2 - Y_2O_3 - CeO_2 на свойства керамики на их основе / **Н.Ю. Федоренко (Ковалько), С.В. Мьякин, В.М. Франк** [и др.] // Физика и химия стекла. – 2020. – № 2. – С. 206–212. [**Fedorenko (Kovalko), N. Yu.** Influence of Xerogel Synthesis Conditions in the ZrO_2 - Y_2O_3 - CeO_2 System on the Properties of Powders and Ceramics Based on Them / **N.Yu. Fedorenko (Kovalko), S.V. Myakin, V.M. Frank** [et al.] // Glass Physics and Chemistry. – 2020. – Vol. 46. – No. 2. – P. 176 – 180.]

11. Калинина, М.В. Исследование влияния высокопористой биокерамики на основе системы ZrO_2 - Y_2O_3 - CeO_2 на биологические ткани экспериментальных животных / М.В. Калинина, **Н.Ю. Ковалько**, Д.Н. Суслов [и др.] // Перспективные материалы. – 2020. – № 7. – С. 29 – 39.

Патент:

1. Патент 2536593 РФ, МПК С 04 В 35/486. Способ получения керамики на основе диоксида циркония для реставрационной стоматологии / О.А. Шилова, М.В. Калинина, Л.В. Морозова, **Н.Ю. Ковалько** – Приоритет от 10.09.2013 г.; Бюл. № 36, опублик. 27.12.2014.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шевченко, В.Я. Введение в техническую керамику / В.Я. Шевченко. – М.: Наука, 1993. – 112 с.

2. Шевченко, В.Я. Техническая керамика / В.Я. Шевченко, С.М. Баринев. – М.: Наука, 1993. – 187 с.

3. Жигачев, А.О. Мир материалов и технологий. Керамические материалы на основе диоксида циркония / А.О. Жигачев, Ю.И. Головин, А.В. Умрихин [и др.]; под общ. ред. Ю.И. Головина. – М.: ТЕХНОСФЕРА, 2018. – 358 с.

4. Ибрагимов, Т.И. Новый нанокерамический материал для CAD/CAM систем / Т.И. Ибрагимов, Н.А. Цаликова // Стоматология для всех. – 2008. – № 3. – С. 44–46.

5. Лукин, Е.С. Современная оксидная керамика и области ее применения / Е.С. Лукин, Н.А. Макаров, А.И. Козлов [и др.] // Конструкции из композиционных материалов. – 2007. – № 1. – С. 3–13.

6. Михайлина, Н.А. Керамика на основе тетрагонального диоксида циркония для реставрационной стоматологии / Н.А. Михайлина, Л.И. Подзорова, М.Н. Румянцева [и др.] // Перспективные материалы. – 2010. – № 3. – С. 44–48.

7. Акимов, Г.Я. Влияние модификаций тетрагональной фазы поверхностных слоев керамики на основе диоксида циркония на ее прочность / Г.Я. Акимов, Г.А. Маринин, В.М. Тимченко // Физика твердого тела. – 2005. – Т. 47. – № 11. – С. 1978 – 1980.
8. Гветадзе, Р.Ш. Исследование старения, усталости и деградации с целью повышения надежности стоматологической циркононой керамики. Обзор статей в мировых журналах / Р.Ш. Гветадзе, Е.Е. Дьяконенко, И.Ю. Лебеденко // Стоматология. – 2016. – № 6. – С. 51 – 60.
9. Дудник, Е.В. Влияние Al_2O_3 на свойства нанокристаллического порошка ZrO_2 , содержащего 3 мол. % Y_2O_3 / Е.В. Дудник, А.В. Шевченко, А.К. Рубан [и др.] // Неорганические материалы. – 2010. – Т. 46. – № 2. – С. 212–216.
10. Лукин, Е.С. Современная высокоплотная оксидная керамика с регулируемой микроструктурой. Часть 1. Влияние агрегации порошков оксидов на спекание и микроструктуру керамики / Е.С. Лукин // Огнеупоры и техническая керамика. – 1996. – №1. – С. 5–12.
11. Мананков, А.В. Физико-химические основы наноструктурной минералогии в получении современных материалов / А.В. Мананков // Вестник ТГАСУ. – 2012. – №2. – С. 120–136.
12. Андриевский, Р.А. Наноматериалы: концепция и современные проблемы / Р.А. Андриевский // Российский химический журнал (Журнал Российского химического общества им. Д.И. Менделеева). – 2002. – Т. XLVI. – № 5. – С. 50–56.
13. Кульметьева, В.Б. Синтез нанокристаллического диоксида циркония, стабилизированного оксидом иттрия, для низкотемпературного спекания / В.Б. Кульметьева, С.Е. Порозова, Е.С. Гнедина // Известия высших учебных заведений. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. – 2011. – № 2. – С. 3–9.
14. Иванова, Е.А. Проблемы агломерации порошков-прекурсоров системы ZrO_2 - HfO_2 - Y_2O_3 / Е.А. Иванова, В.Г. Конаков // Вестник СПбГУ. Сер.4. – 2007. – Вып. 2. – С.106–110.
15. Петрунин, В.Ф. Синтез нанокристаллических высокотемпературных фаз диоксида циркония / В.Ф. Петрунин, В.В. Попов, Чжу Хунчжи [и др.] // Неорганические материалы. – 2004. – Т. 40. – № 3. – С. 303–311.
16. Анциферов, В.Н. Влияние ультразвуковой обработки и выдержки в среде этилового спирта на распределение по размерам и степень агломерации нанопорошков системы ZrO_2 - Y_2O_3 - CeO_2 - Al_2O_3 / В.Н. Анциферов, Е.Н. Макарова // Перспективные материалы. – 2015. – № 1. – С. 41–48.

БЛАГОДАРНОСТИ

Автор выражает искреннюю благодарность научному руководителю д.х.н., профессору О.А. Шиловой за руководство работой и помощь в интерпретации результатов, к.х.н. М.В. Калининой за помощь в проведении работы, оформлении и обсуждении результатов, а также сотрудникам ИХС РАН за содействие в проведении исследований и дружескую поддержку. Автор благодарит к.б.н. М.И. Блинову (ЛКБ ИНЦ РАН) за помощь в проведении исследований по определению биосовместимости керамики с использованием различных клеточных культур и интерпретации полученных результатов; д.х.н., проф. О.В. Галибина (Отдел биотехнологий ПСПбГМУ им. акад. И.П. Павлова), к.м.н. Д.Н. Сулова (РНЦ радиологии и хирургических технологий им. акад. А.М. Гранова), к.б.н., доц. Г.Ю. Юкину (Лаборатория патоморфологии ПСПбГМУ им. акад. И.П. Павлова) за помощь в проведении исследований по определению биосовместимости керамики на лабораторных животных и интерпретации полученных результатов.