

Сергей Федорович Забелин¹,
доктор технических наук, профессор, член корреспондент РАН,
Забайкальский государственный университет
(672039, Россия, г. Чита, ул. Александро-Заводская, 30),
e-mail:s.zabelin2012@yandex.ru

Жанна Юрьевна Коновалова,
магистрант,
Забайкальский государственный университет
(672039, Россия, г. Чита, ул. Александро-Заводская, 30),
e-mail:s.zabelin2012@yandex.ru

Анализ технологий получения биокерамики для имплантатов

Проведен анализ способов получения керамических и костно-керамических имплантатов, а также способов усиления остеогенеза с помощью дополнительных стимулирующих факторов. Рассмотрен перечень характеристик технологий и стимулирующих факторов. Предложена технология изготовления на основе модификаций биоактивной керамики фирм «Allomatrix» (США) и «Osteonatum» (Украина). Указанные методы протезирования на керамических имплантатах и их производных имеют ряд существенных недостатков и нуждаются в доработке, либо создании новых технологий изготовления имплантатов. Однако рассмотренные технологии получения биокерамики являются перспективными и имеют тенденцию к развитию и улучшению.

Ключевые слова: пористость, спекание, горячее прессование, плазмохимический метод, холодное прессование, метод литья из термопластичных шликеров

Sergey F. Zabelin²,
Doctor of Engineering Science, Professor,
Corresponding Member of the Russian Academy of Natural Sciences,
Transbaikal State University
(30 Aleksandro-Zavodskaya st., Chita, 672039, Russia),
e-mail:s.zabelin2012@yandex.ru

Jeanne Yu. Konovalova,
Graduate Student,
Transbaikal State University
(30 Aleksandro-Zavodskaya st., Chita, 672039, Russia),
e-mail:s.zabelin2012@yandex.ru

Analysis of Producing Bioceramics for Implants Technology

We analyzed the methods for producing ceramic and bone-ceramic implants as well as the ways to enhance osteogenesis with additional stimulating factors. The paper considers a list of characteristics of technologies and enabling factors. We proposed manufacturing technology on the basis of modifications of bioactive ceramics “Allomatrix” (USA) and “Osteopathic” (Ukraine).

¹С. Ф. Забелин — основной автор, является организатором исследования, формулирует выводы и обобщает итоги реализации коллективного проекта.

²S. F. Zabelin is the main author who has organized the study, formulated the conclusions and findings in realization of the group project.

The stated methods of prosthetics on ceramic implants and their derivatives have a number of fundamental defects and need some improvement or new techniques of implant manufacturing. However, the techniques of bioceramic production studied are perspective and tend to develop and improve.

Keywords: porosity, sintering, hot pressing, plasma-chemical method, cold pressing, molding of thermoplastic slips

Согласно археологическим данным, еще в древности в стоматологической ортопедии применяли имплантаты, изготовленные из природных материалов: кораллов, слоновой кости, а также из костей человека и животных [5]. Проблема замещения твердых тканей не ограничивается стоматологией: так, в настоящее время одним из важных направлений в этой области является разработка материалов для остеопластики (костных имплантатов), которые предназначены для замены или лечения поврежденной костной ткани.

Потребности отечественного здравоохранения в костных имплантатах достигают 200 тыс. ед. в год; при этом, согласно общемировому прогнозу, к 2020 г. не менее 70 млн чел. ежегодно будут испытывать острую необходимость в подобных материалах [1]. Проблемой является восстановление нарушенных функций отдельных органов, частей скелета и всего опорно-двигательного аппарата и обеспечение в последующем для пациента комфортной полноценной жизни [5].

Возможны два подхода к решению проблемы восстановления физиологических функций кости: механическое замещение дефекта кости имплантатом с созданием целостной биоинженерной конструкции, либо регенерация поврежденной костной ткани — остеосинтез *de novo* в месте дефекта. Соответственно, разрабатывают материалы двух видов, отличающиеся по микроструктуре, свойствам и поведению *in vivo* в организме человека [6]. Основными принципами применения биокерамики является замещение костной ткани или врастание в костную ткань.

Важнейшими характеристиками биокерамических материалов, помимо требования биосовместимости, являются:

1) способность к резорбции, которая коррелирует с растворимостью материалов в слабощелочных и нейтральных средах;

2) остеокондуктивность (или остеопроводимость) – способность материала обеспечивать проходимость биологических потоков, прорастание в имплантат кровеносных сосудов (васкуляризация), адгезию и связывание остеогенных клеток; эти характеристики коррелируют с физической проницаемостью пористого тела [1].

Биокерамика может иметь кристаллическую или аморфную форму. По химическому составу делится на 2 группы: фосфаты кальция и другие материалы, включающие циркониевую керамику, стабилизированную иттрием, и алюминиевую керамику, силикаты и фосфаты, относящиеся к стеклам и кристаллическим стеклам (стеклокерамике) [2].

Клиническое использование различных видов биокерамики связано с ее пористостью, то есть с количеством и размером пор. По структуре различают керамику: тонкая (менее 5 % пор), грубая (от 5 до 30 % пор), высокопористая (более 30 % пор) [Там же]. Необходимое количество пор и их морфология достигаются введением специальных порообразующих добавок.

Основными методами, используемыми для формирования биосовместимых покрытий, являются: плазменное напыление, лазерная абляция, микродуговое оксидирование, электрофорез, золь-гель метод и др. Эти методы имеют определенные ограничения: несбалан-

сированность по элементному составу, сложность контроля фазового состава, низкая величина адгезионной прочности покрытия, ограниченность в выборе материала основы и т. д. [4].

Используя остеокондуктивные добавки к керамике, в частности, гидроксиапатит (ГА), можно добиться и биоактивной фиксации материала в организме (посредством химических связей). Существенным недостатком такого композиционного материала является более низкая прочность, которая уменьшается с увеличением в композите доли ГА.

Другим возможным способом придания биоактивных свойств инертной керамике может быть формирование биопокровов на основе ГА. Получение диэлектрических покрытий на поверхности непроводящего материала является довольно сложной задачей, решить которую можно с помощью метода высокочастотного напыления, неоднократно применяемого для формирования биоактивных кальций-фосфатных покрытий с высокой адгезионной прочностью на поверхности различных металлических материалов [6]. При использовании магнетронного распыления на свойства покрытий оказывают влияние: величины отрицательного электрического смещения на подложке, мощность разряда, давление рабочих газов. С помощью этого напыления можно получать покрытия различного состава, обладающие высокой адгезионной прочностью к подложкам из различных материалов [4].

Технологические способы получения материалов влияют на свойства имплантатов. На свойства керамики влияют условия ее синтеза. Микроструктура биокерамики зависит от размера зерен (не более 100 нм). Рассмотрим возможные способы получения керамических материалов: традиционный метод спекания; метод горячего прессования; плазмохимический метод; метод холодного прессования с последующим спеканием в вакуумной или атмосферной печи; метод литья термопластичных шликеров. Для анализа отличий данных способов рассмотрим их краткую характеристику.

После *традиционного метода* спекания керамика имеет крупную зернистую структуру (размер зерна достигает сотен микрон). Минусом данного способа являются низкие прочностные характеристики, что ограничивает область ее применения. Известно, что при уменьшении размера зерна до 1–5 мкм происходит уменьшение пористости и увеличение предела прочности. Получение мелкозернистой керамики традиционными методами спекания имеет ряд сложностей. При высоких температурах спекания до (2000 К) происходит значительное увеличение размера зерна, что можно исправить только с помощью горячего прессования, в котором объединены операции прессования и спекания [2].

Метод горячего прессования используют для получения высокопрочных материалов при содержании высокодисперсных порошков в качестве исходного материала и получения керамики с высокими механическими и прочностными характеристиками не только на основе диоксида циркония и оксида алюминия, но и на основе других тугоплавких соединений. Основное преимущество метода горячего прессования – это совмещение операций прессования и спекания, что сокращает время изготовления. Но и у данного метода есть недостатки, это – использование жаропрочных дорогостоящих пресс-форм и их быстрый износ, а также невысокая производительность.

Плазмохимический метод выделяется тем, что позволяет за счет высокой скорости охлаждения продуктов реакции получать высокотемпературные фазы, в том числе в неравновесном состоянии, например, твердые растворы с низкой растворимостью в равновесных условиях одного компонента в другом. То есть можно получать оксиды, нитриды, карбиды, силициды и другие тугоплавкие неметаллические соединения, пригодные для изготовления

керамических изделий [2].

К достоинствам данного метода относятся высокая производительность и химическая активность получаемых изделий.

Недостатки метода – широкое распределение по размерам частиц, высокое содержание примесей в изделии, что требует дополнительного оборудования для очистки, небольшое количество получаемых изделий.

Холодное прессование и спекание. Операция формования предназначена для придания определенной формы, размеров и механической прочности заготовкам из порошков, необходимых для изготовления изделий, обладающих комплексом заданных функциональных и механических свойств. Как правило, это может быть достигнуто приложением давления к заготовке тем или иным способом. Окончательные свойства получаемых изделий во многом зависят от плотности сформованных заготовок и распределения плотности по их объему. Общая относительная плотность заготовок и характер распределения плотности по объему зависят от способа формования (прессования), прикладываемого давления, среднего размера зерен или частиц порошка, наличия смазок при формовании в пресс-формах.

В идеальном случае порошки из частиц с узким распределением по размерам должны уплотняться таким образом, чтобы размеры пор между ними не превышали размера одной частицы. Такая регулярная микроструктура заготовки сокращает время спекания и обеспечивает более равномерную усадку. Высокую степень регулярности и дисперсности структуры необходимо сохранять в течение всего процесса уплотнения.

Прессование может быть *односторонним* и *двухсторонним*. Одностороннее прессование применяют только для формования изделий простой формы, у которых отношение высоты к ширине сечения составляет не более единицы, а сама высота – не более 0,02 м. Во всех других случаях используют различные схемы двухстороннего прессования: стационарную пресс-форму с двумя пуансонами, плавающую матрицу, подвижный верхний пуансон и матрицу. Давление прессования порошков на основе ZrO_2 обычно не превышает 100–200 МПа [2].

Достоинства данного метода формования: принципиальная простота реализации, возможность автоматизации и механизации с высокой производительностью (2–3 тыс. деталей в час), высокая воспроизводимость размеров заготовок, удаление пластификатора не требует проведения отдельной операции. Однако имеются определенные недостатки: неоднородность распределения плотности, возможность появления расслоения заготовок за счет пониженной плотности центральной части, невозможность изготовления изделий высокого класса точности без механической обработки и невозможность получения сложных форм заготовок. Методом холодного прессования нельзя спрессовать изделия с тонкими стенками и резкими перепадами по высоте и поперечному сечению, а применение механической обработки получаемых изделий увеличивает стоимость процесса.

Формование керамических изделий также производят путем литья *из термопластичных шликеров* – суспензий, состоящих из органической связки, в которой находится дисперсный керамический порошок. Перед литьем изготовленный шликер вакуумируют при остаточном давлении 15–20 мм. рт. ст. [2]. Данная технология используется для тонкостенных изделий сложных форм с высокой чистотой поверхности и точных размеров, а также мало- и крупногабаритных, полых, что является его несомненным преимуществом.

Недостатком является высокая длительность процесса получения заготовок, необходимость изготовления и хранения больших количеств, адсорбирующих форм, потребность в

мощном сушильном хозяйстве.

На данный момент предлагаются более совершенные технологии изготовления биоактивной керамики, создания на ее основе композиционных материалов с новыми свойствами. Примерами являются такие материалы, как «*Allomatrix*» (США) – комбинация сульфата кальция, деминерализованного костного матрикса и костных чипсов-доноров в виде сферических элементов до 10 мм в диаметре; обладает osteoconductive свойствами и за счет включения в состав деминерализованного костного матрикса osteoinductive свойствами; «*Osteonatum*» (Украина) – на основе минеральных гранул костей животного происхождения и биостекла в виде губчатых цилиндрических блоков и в виде геля; обладает osteoconductive и биоактивностью за счет включения в состав минерального компонента ксенокости (кость животного происхождения) [2].

Следует отметить, что использование данных покрытий может придать биоинертной керамике биоактивность, что будет способствовать врастанию имплантата в костную ткань и его прочной фиксации в организме.

Указанные методы протезирования керамических имплантатов и их производные имеют ряд существенных недостатков и нуждаются в доработке, либо создании новых технологий изготовления имплантатов. Однако рассмотренные технологии получения биокерамики являются перспективными и имеют тенденцию к развитию и улучшению.

Список литературы

1. Евдокимов П. В. Двойные фосфаты $\text{Ca}(3-x)\text{M}_2\text{x}(\text{PO}_4)_2$ ($\text{M}=\text{Na}, \text{K}$) как основа макропористой биокерамики со специальной архитектурой: автореф. дис. ... канд. хим. наук: 02.00.21. М., 2014. 18 с.
2. Керамические и костно-керамические имплантаты: перспективные направления / И. А. Кириллова [и др.] // Хирургия позвоночника. 2013. № 4. С. 52–62.
3. Колмаков А. Г., Баринов С. М., Алымов М. И. Основы технологий и применение наноматериалов. М.: Физматлит, 2012. 208 с.
4. Сурменев Р. А. Зависимость свойств магнетронных Са-Р покрытий, сформированных из плазмы ВЧ-разряда, от параметров напыления // Физика и химия обработки материалов. Томский политех. ун-т, 2010. № 4. С. 57–65.
5. Подзорова Л. И., Ильичева А. А., Михайлина Н. А., Пенькова О. И. Керамика на основе нанопорошков Al_2O_3 и T-ZrO_2 в медицинском материаловедении // Институт металлургии им. А. А. Байкова РАН-75 лет: сб. науч. тр. / под ред. К. А. Солнцева. М.: Интерконтакт наука, 2013. С. 602–609.
6. Шаркеев Ю. П. Биоактивные ВЧ-Магнетронные покрытия на поверхности керамики // Изв. Высш. учеб. заведений (физика). Т. 56, № 12/3. 2013. С. 49–52.

References

1. Evdokimov P. V. Dvoynye fosfaty $\text{Ca}(3-x)\text{M}_2\text{x}(\text{PO}_4)_2$ ($\text{M}=\text{Na}, \text{K}$) kak osnova makroporistoi biokeramiki so spetsial'noi arkhitekturoi: avtoref. dis. ... kand. khim. nauk: 02.00.21. М., 2014. 18 s.
2. Keramicheskie i kostno-keramicheskie implantaty: perspektivnyye napravleniya / I. A. Kirillova [i dr.] // Khirurgiya pozvonochnika. 2013. № 4. S. 52–62.

3. Kolmakov A. G., Barinov S. M., Alymov M. I. Osnovy tekhnologii i primenenie nanomaterialov. M.: Fizmatlit, 2012. 208 s.

4. Surmenev R. A. Zavisimost' svoistv magnetronnykh Ca-P pokrytii, sformirovannykh iz plazmy VCh-razryada, ot parametrov napyleniya // Fizika i khimiya obrabotki materialov. Tomskii politekh. un-t, 2010. № 4. S. 57–65.

5. Podzorova L. I., Il'icheva A. A., Mikhailina N. A., Pen'kova O. I. Keramika na osnove nanoporoshkov Al₂O₃ i T–ZrO₂ v meditsinskom materialovedenii // Institut metalurgii im. A. A. Baikova RAN-75 let: sb. nauch. tr. / pod red. K. A. Solntseva. M.: Interkontakt nauka, 2013. S. 602–609.

6. Sharkeev Yu. P. Bioaktivnye VCh-Magnetronnye pokrytiya na poverkhnosti keramiki // Izv. Vyssh. ucheb. zavedenii (fizika). T. 56, № 12/3. 2013. S. 49–52.

Библиографическое описание статьи

Забелин С. Ф., Коновалова Ж. Ю. Анализ технологий получения биокерамики для имплантатов // Ученые записки Забайкальского государственного университета. Сер. Физика, математика, техника, технология. 2016. Т. 11, № 3. С. 85–90.
DOI:10.21209/2308-8761-2016-11-4-85-90.

Reference to article

Zabelin S. F., Konovalova Zh. Yu. Analysis of Producing Bioceramics for Implants Technology // Scholarly Notes Of Transbaikal State University. Series Physics, Mathematics, Engineering, Technology. 2016. Vol. 11, No 4. P. 85–90.
DOI:10.21209/2308-8761-2016-11-4-85-90.

Статья поступила в редакцию 15.04.2016