

Ксерогели частично стабилизированного диоксида циркония и нанокристаллическая керамика для реставрационной стоматологии

**Л. В. Морозова, М. В. Калинина, М. Ю. Арсентьев,
И. А. Дроздова, О. А. Шилова**

Разработана инновационная технология синтеза нанодисперсных (8 – 10 нм) порошков на основе тетрагональной модификации диоксида циркония ($t\text{-ZrO}_2$) с высокой степенью тетрагональности ($c/a = 1,43661$). Исследованы фазовый состав, дисперсность, микроструктура и физико-механические свойства нанокерамики. Установлено, что синтезированная керамика на основе $t\text{-ZrO}_2$ является устойчивой и не подвергается разрушению во влажных средах. Показано, что предлагаемая технология позволяет получать керамические материалы для реставрационной стоматологии, стоимость которых на 15 – 20 % ниже по сравнению с зарубежными аналогами.

Ключевые слова: нанокерамика, реставрационная стоматология, диоксид циркония, совместное осаждение, степень тетрагональности, физико-механические свойства, стабильность во влажных средах.

Введение

Создание неорганических, полимерных и гибридных материалов для медицины приобретает все большее значение и является важным сегментом современного рынка наукоемких технологий. В настоящее время в России и за рубежом разрабатывается и испытывается широкий спектр неорганических материалов с целью их использования в различных областях медицины. Потребность в таких материалах в мире ежегодно возрастает на 15 – 20 % и, по прогнозам, в 2015 году может приблизиться к уровню потребности в медикаментах. Анализ отечественной [1 – 3] и зарубежной [4, 5] научной литературы позволяет констатировать, что в последнее десятилетие сформировался новый раздел науки — биоматериаловедение, основная задача которого состоит в решении проблемы по получению биоматериалов для медицины на основе оксидных нанокерамических композиций. Научный подход к данной проблеме заключается в разработке новых инновационных технологий получения порошков — прекурсоров, на основе которых в дальнейшем будут создаваться биоматериалы с заданными физико-химическими и механическими свойствами.

В последнее десятилетие большой интерес и спрос вызывают композиционные керамические материалы для реставрационной стоматологии. Гидроксиапатит (ГА) является основным минеральным компонентом костной ткани человека и по химическому составу близок к зубной ткани человека, также ГА отличается высокой степенью биосовместимости с тканями человеческого организма. Разработанные к настоящему времени способы получения синтетических порошков ГА позволяют контролировать химический состав и микроструктуру керамики [6, 7], однако, использовать синтезированный ГА в реставрационной стоматологии невозможно по нескольким причинам. Во-первых, не удается получить прочную керамику на основе ГА, так как критический коэффициент интенсивности напряжений K_{1C} , характеризующий трещиностойкость керамики, как правило, не превышает 1 – 2 МПа·м^{1/2} (у зубной ткани K_{1C} достигает 12 МПа·м^{1/2}). Во-вторых, существенным недостатком ГА — потеря устойчивости и частичное разрушение во влажной среде при pH < 4,5, а поскольку многие пищевые продукты имеют значения pH ниже 4,5 (кисломолочные продукты, фрукты, соки, газированные напитки), то использование композиционных материалов на его основе в стома-

тологии нецелесообразно. В-третьих, для ГА характерна высокая биоактивность и склонность к резорбции, что может вызвать нежелательное взаимодействие с тканями ротовой полости [4].

С начала XXI века в зарубежной стоматологии стремительно развиваются технологии получения биокomпозиций на основе диоксида циркония стабилизированного в тетрагональной модификации оксидом иттрия, поскольку данные материалы обладают комплексом уникальных физико-механических свойств: химической и структурной стабильностью, высокой трещиностойкостью, твердостью и прочностью, светопрозрачностью, сходной по показателям с натуральными зубами. Кроме того, диоксид циркония биологически совместим со слизистой оболочкой и тканями полости рта и не вызывает аллергических реакций, а также оказывает щадящее действие на нервы, поскольку обладает низкой теплопроводностью. Следует отметить, что в отличие от металла (например, золота), при изготовлении коронок и мостовидных протезов толщина каркаса из диоксида циркония не будет превышать 0,4 мм, это позволит проводить минимальную обточку зубов при протезировании. Однако, существует ряд вопросов, которые необходимо решить для использования $t\text{-ZrO}_2$ в реставрационной стоматологии: во-первых, материал должен обладать высокой степенью химической чистоты, во-вторых, прочностные характеристики керамики должны соответствовать заданным стандартам для стоматологических материалов, в-третьих, следует добиться снижения влияния эффекта низкотемпературного “старения” керамики во влажных средах [2].

Актуальность проблемы

Основными способами получения оксидных наноматериалов на основе ZrO_2 являются разные варианты химических методов, поэтому роль управляемого химического синтеза в формировании и модифицировании их свойств становится определяющей, поскольку именно на этой стадии закладываются размерные, фазовые, структурные характеристики, а, следовательно, химические, физические и механические свойства керамических материалов.

Главными производителями дисперсного порошка $t\text{-ZrO}_2$, используемого в стоматологических целях, являются зарубежные фирмы Tosoh (Япония), Sax IBS Ceramic Applications (Германия), Zirkonzahn (Южный Тироль, Италия). Технология данных фирм (рис. 1), базируется на многостадийном и достаточно энергозатратном процессе превращения силиката циркония ($ZrSiO_4$), который используют в качестве

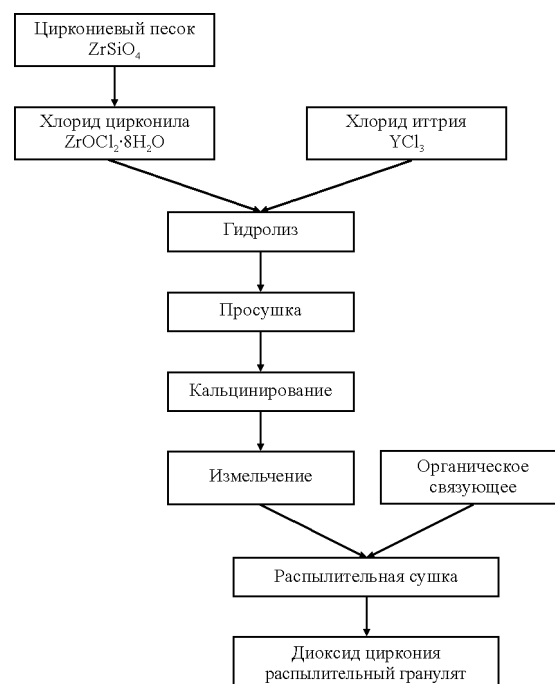


Рис. 1. Процесс производства порошка стабилизированного диоксида циркония (Инженерное бюро Sax IBS CERamic APPLications, Германия).

исходного реагента, в гранулят стабилизированного диоксида циркония. Производство порошка $t\text{-ZrO}_2$ требует дорогостоящего оборудования (установки для экстракции и распылительной сушки, планетарная мельница, высокотемпературная печь). Следует отметить, что на некоторых стадиях этого процесса возможно загрязнение производимого продукта органическими веществами, которые используют как вспомогательные реагенты. Порошок стабилизированного диоксида циркония, синтезированный по зарубежной методике, получается крупнозернистым, размер зерен составляет 400 нм и выше.

Цель работы — разработка надежной и эффективной технологии синтеза, позволяющей получать химически чистые и высокоактивные нанопорошки на основе твердого раствора $t\text{-ZrO}_2$ с высокой степенью тетрагональности и размерной однородностью частиц, а также изучение физико-механических свойств и структурной устойчивости нанокерамики $t\text{-ZrO}_2$ во влажных средах.

Экспериментальная часть

Получение ксерогелей в системах $ZrO_2 - Y_2O_3$ и $ZrO_2 - Y_2O_3 - CeO_2$

Для создания биокерамических композиций на основе диоксида циркония были выбраны составы:

$(\text{ZrO}_2)_{0,97}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,03}$ и $(\text{ZrO}_2)_{0,92}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,03}(\text{CeO}_2)_{0,05}$. Использование комбинированной добавки ($\text{Y}_2\text{O}_3 + \text{CeO}_2$) для стабилизации диоксида циркония в тетрагональной модификации диоксида даст возможность снизить эффект низкотемпературного “старения” во влажных средах [5, 8], в результате которого может происходить неконтролируемое фазовое превращение $t\text{-ZrO}_2$ в моноклинную модификацию ($m\text{-ZrO}_2$), что может привести к снижению плотности, прочности и трещиностойкости керамики.

Для получения оксидных наноматериалов наиболее широко используют так называемые методы “мягкой химии”, основанные на синтезе наноструктур из водных растворов солей соответствующих металлов при низких температурах (~ 300 °С). Синтез нанодispersных порошков в системах $\text{ZrO}_2 - \text{Y}_2\text{O}_3$ и $\text{ZrO}_2 - \text{Y}_2\text{O}_3 - \text{CeO}_2$ осуществляли методом совместного осаждения гидроксидов циркония, иттрия, церия, который является достаточно простым, не требует дорогого оборудования и реактивов. Метод обеспечивает высокую степень однородности смешиваемых компонентов, что позволяет снизить температуру синтеза и спекания керамики и уменьшить энергетические затраты при получении конечного продукта [9 – 11]. В качестве исходных реагентов использовали водные растворы оксинитрата циркония ($\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), нитратов иттрия ($\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), церия ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) и водный раствор аммиака.

Исследования, выполненные ранее [9 – 13], позволили подобрать оптимальные условия для проведения процесса соосаждения. Было установлено, что для получения осадка с высокой степенью дисперсности целесообразно использовать разбавленные растворы солей циркония, иттрия и церия (~ 0,1 – 0,2 М), поскольку это снижает коагуляцию осаждаемых частиц и затрудняет образование агломератов. Процесс осаждения следует осуществлять с минимальной скоростью ($V_{\text{ос}} = 0,02 \text{ см}^3/\text{с}$) при интенсивном перемешивании образующегося осадка гидроксидов для предотвращения слипания осаждаемых частиц. Время нахождения осадка в маточном растворе должно быть минимальным, чтобы избежать образования “жестких” агломератов, которое происходит в результате “остывающего созревания” осадка [14] и гидrolитической полимеризации гидроксида циркония [9, 10].

Полученные гелеобразные осадки фильтровали, а затем замораживали при –25 °С в течение 24 ч, в результате чего происходило образование ксерогелей. Быстрое замораживание продукта осаждения ослабляет силы взаимодействия кристаллических частиц осадка между собой и способствует снижению степени агломерации осадка. Следует учиты-

вать, что температура замораживания осадка не должна быть очень низкой, поскольку при быстром замораживании (например, при температуре жидкого азота) криокристаллизация гидроксидов может протекать лишь частично и есть вероятность сохранения некоторого количества аморфной фазы в гранулах образовавшегося ксерогеля, что приведет к нарушению однородности конечного продукта [15, 16].

Методы исследования

В работе были использованы следующие методы исследования: 1) Седиментационный анализ для определения размера агломератов соосажденных гидроксидов (лазерный анализатор Horiba LB-550); 2) Метод низкотемпературной адсорбции азота для измерения удельной площади поверхности порошков (анализатор Quantachrome NovaWin); 3) Дифференциальный термический анализ (ДТА) для изучения процессов термолитиза, протекающих в соосажденных порошках и ксерогелях при нагревании в интервале температур 20 – 1000 °С (дериватограф Q-1000 фирмы MOM); 4) Рентгенофазовый анализ (РФА) для исследования структуры кристаллических фаз (дифрактометр D8-Advance “Bruker”, CuK_α -излучение). Идентификацию фаз проводили по международной базе данных ICDD-2006. Средний размер кристаллитов (d) рассчитывали по формуле Дебая – Шерера [17]: $d = 0,9 \lambda / (\beta \cdot \cos\theta)$, где λ — длина волны CuK_α , β — ширина дифракционного максимума на полувысоте; 5) Изотермическая обработка порошков и компактов в интервале температур 100 – 1300 °С (печь фирмы Nabertherm с программным управлением); 6) Метод электронной микроскопии для определения микроструктуры керамики (микроскоп ЭМ-125); 7) Метод гидростатического взвешивания для определения открытой пористости керамики (ГОСТ 473.4-81) [18]; 8) Методы определения предела прочности при статическом изгибе, трещиностойкости и твердости по Викерсу (ГОСТ 473.4-81) [18]; 9) Метод определения теплопроводности на измерительном блоке ИТ- λ -400 (ГОСТ-7076) [18].

Синтез нанокристаллических порошков твердых растворов на основе $t\text{-ZrO}_2$

По результатам РФА установлено, что ксерогели, полученные после замораживания при –25 °С, имеют рентгеноаморфную структуру (рис. 2), площадь их удельной поверхности составляет 220 – 230 м²/г. Методом седиментационного анализа определено, что преобладающий размер агломератов в ксерогелях лежит в достаточно узком интервале от 80 до 220 нм

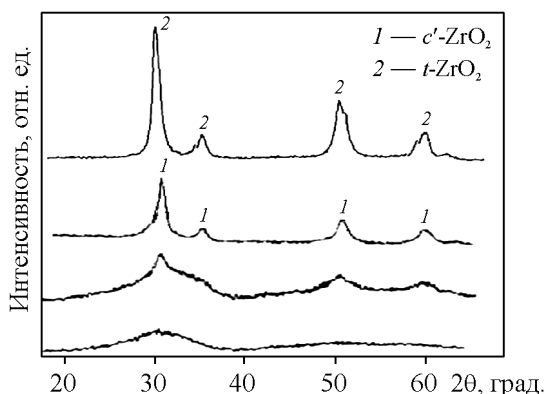


Рис. 2. Последовательность образования твердого раствора на основе $t\text{-ZrO}_2$ в системах $\text{ZrO}_2 - \text{Y}_2\text{O}_3$ и $\text{ZrO}_2 - \text{Y}_2\text{O}_3 - \text{CeO}_2$; a — ксерогель после замораживания при -25°C ; b — 300°C ; v — 400°C ; z — 600°C .

для образца $(\text{ZrO}_2)_{0,97}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,03}$ и от 100 до 250 нм — для образца $(\text{ZrO}_2)_{0,92}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,03}(\text{CeO}_2)_{0,05}$ (рис. 3), это в 10 – 15 раз меньше размера агломератов осадков, не подвергнутых замораживанию.

Процессы термолитза полученных ксерогелей исследовали методом ДТА. На рис. 4а, 4б приведены

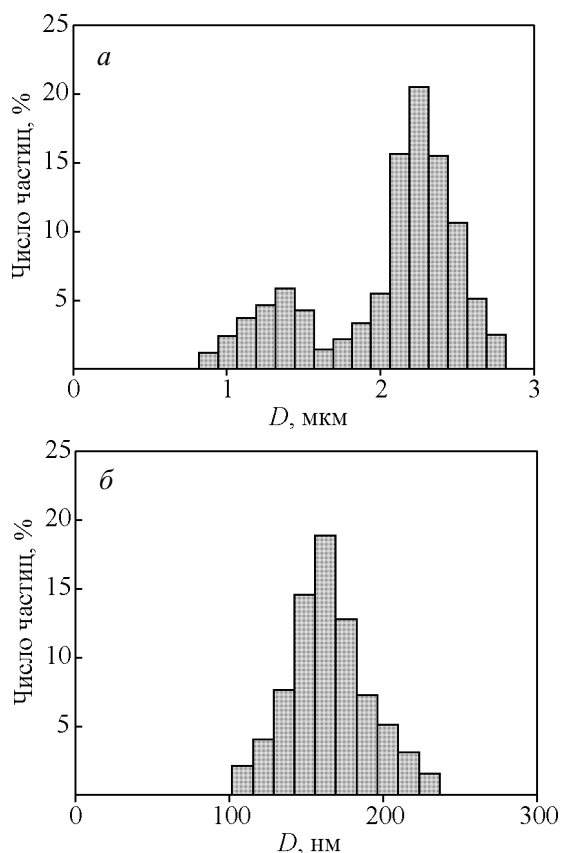


Рис. 3. Распределение частиц по размерам (D) в осадке состава $(\text{ZrO}_2)_{0,92}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,03}(\text{CeO}_2)_{0,05}$ до (a) и после (b) замораживания при -25°C .

кривые ДТА и ТГ для осадков до и после замораживания. Данные термического анализа демонстрируют определенные различия в характере разложения осадков. На кривой ДТА соосажденных гидроксидов, необработанных при -25°C (рис. 4а), наблюдаются два эндотермических эффекта в интервале температур $100 - 320^\circ\text{C}$ и экзотермический эффект — в области 435°C . Эндозффекты характеризуют процесс дегидратации соосажденного продукта, который протекает в два этапа, что отражается на кривой ТГ (две ступени потери воды), общая потеря массы образца в интервале температур $100 - 500^\circ\text{C}$ составляет $\sim 40\%$. Экзоэффект на кривой ДТА, по данным РФА, свидетельствует о процессе кристаллизации твердого раствора на основе диоксида циркония в псевдокубической структуре $c'\text{-ZrO}_2$ (рис. 2). Для ксерогелей, замороженных при -25°C , на кривой ДТА отсутствуют эндотермические эффекты (рис. 4б), это позволяет констатировать, что, удаление большей части воды происходит в процессе заморозки осадка; потеря массы исследуемого образца составляет всего 10%. По результатам ДТА также фиксируется снижение температуры кристаллизации

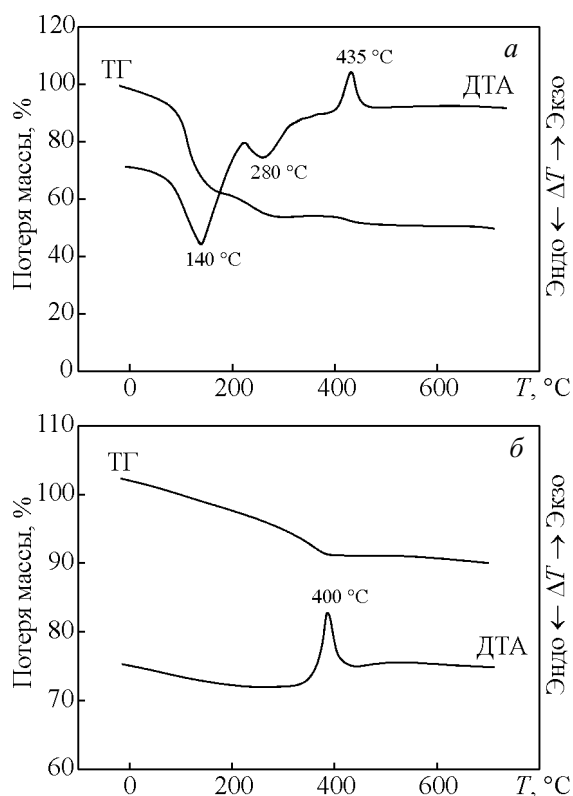


Рис. 4. Процессы термолитза соосажденного продукта состава $(\text{ZrO}_2)_{0,92}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,03}(\text{CeO}_2)_{0,05}$ до (a) и после (b) замораживания при -25°C (24 ч). Термограмма для ксерогеля состава $(\text{ZrO}_2)_{0,97}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,03}$ соответствует рис. 4б.

Таблица 1

Параметры кристаллической решетки (a , c), степень тетрагональности (a/c) и средний размер кристаллитов (d) твердого раствора ZrO_2 при разных температурах

Состав образца	Параметры кристаллической решетки		Степень тетрагональности c/a	Средний размер кристаллитов d , нм
	a , Å	c , Å		
		500 °С		
$(ZrO_2)_{0,92}(Y_2O_3)_{0,03}(CeO_2)_{0,05}$	5,12910	5,12910	1	6,0
$(ZrO_2)_{0,92}(Y_2O_3)_{0,03}$	5,10211	5,10211	1	8,5
		1000 °С		
$(ZrO_2)_{0,92}(Y_2O_3)_{0,03}(CeO_2)_{0,05}$	3,61800	5,14380	1,42172	22
$(ZrO_2)_{0,92}(Y_2O_3)_{0,03}$	3,60080	5,14909	1,42993	28
$(ZrO_2)_{0,92}(Y_2O_3)_{0,03}$ [2]	5,1135	5,1807	1,0131	40
		1350 °С		
$(ZrO_2)_{0,92}(Y_2O_3)_{0,03}(CeO_2)_{0,05}$	3,60080	5,17930	1,43837	45
$(ZrO_2)_{0,92}(Y_2O_3)_{0,03}$	3,60550	5,17970	1,43661	64

метастабильной фазы c' - ZrO_2 в замороженном ксерогеле с 435 до 400 °С. Средний размер кристаллитов твердого раствора c' - ZrO_2 в синтезированных составах $(ZrO_2)_{0,97}(Y_2O_3)_{0,03}$ и $(ZrO_2)_{0,92}(Y_2O_3)_{0,03}(CeO_2)_{0,05}$ составляет ~ 5 – 7 нм. Повышение температуры до 600 °С приводит к образованию твердых растворов на основе t - ZrO_2 (рис. 2), со средним размером кристаллитов ~ 8 – 10 нм. В интервале температур 700 – 1350 °С сохраняется однофазность твердых растворов t - ZrO_2 . Рассчитана степень их тетрагональности при 1000 и 1350 °С, а также средний размер кристаллитов (табл. 1).

Следует отметить, что разработанная технология синтеза дает возможность получать нанокристаллические порошки с достаточно высокой степенью

тетрагональности ($c/a = 1,43837$), это позволит снизить или полностью исключить эффект низкотемпературного “старения” керамики из t - ZrO_2 во влажных средах [19]. Методом спектрального анализа определено, что количество примесей в порошке состава $(ZrO_2)_{0,92}(Y_2O_3)_{0,03}(CeO_2)_{0,05}$ незначительно и по химической природе они не опасны для человеческого организма [20].

На рис. 5 представлены основные этапы синтеза твердых растворов на основе диоксида циркония в тетрагональной модификации. Предлагаемая технология синтеза нанодисперсных порошков t - ZrO_2 имеет ряд неоспоримых достоинств по сравнению с технологией зарубежных производителей: 1) обеспечивает однородное распределение исходных реагентов на ионно-молекулярном уровне, что позволяет синтезировать нанопорошки с заданным химическим составом при температурах ~ 400 – 600 °С; 2) является простой, не требует дорогих реагентов и может быть осуществлена на типовом оборудовании; 3) количество стадий технологического процесса сокращено до 4 (количество стадий в зарубежном производстве — 8); 4) возможность синтезировать порошки в больших количествах; 5) ориентировочная стоимость нанопорошка на основе t - ZrO_2 , полученного по разработанной технологии, на 15 – 20 % ниже стоимости импортного аналога при сохранении высоких свойств готового продукта; 6) побочные продукты, получаемые в ходе процесса синтеза порошков на основе t - ZrO_2 , по количеству вредных примесей не превышают предельно допустимых концентраций и соответствуют санитарным нормам, поэтому не требуют дополнительной очистки или специальных мероприятий по утилизации, в связи с этим можно считать, что данная технология является экологически чистой и безопасной.

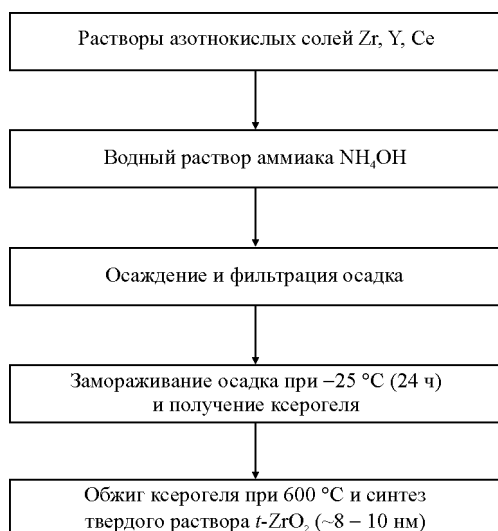


Рис.5. Основные этапы синтеза нанокристаллических порошков на основе t - ZrO_2 .

Спекание нанодисперсных порошков на основе $t\text{-ZrO}_2$

Из порошков, термообработанных при 600 °С, методом одноосного прессования формовали компакты, которые обжигали при температуре 1350 °С с изотермической выдержкой в течение 2 ч; скорость нагрева составляла ~ 350 – 400 град./ч. Достаточно большая скорость нагрева была выбрана для того, чтобы уменьшить скорость роста кристаллитов. Обжиг образцов осуществляли в воздушной атмосфере для сохранения внешнего вида керамики, так как восстановительная среда (CO_2 , аргон, вакуум) изменяет цвет циркониевой керамики от белого до серого в связи с восстановлением ZrO_2 . После обжига спеченные компакты сразу же вынимали из печи, поскольку закалка керамических образцов на основе диоксида циркония приводит к более высокой плотности, чем их охлаждение вместе с печью, это связано с обжимающим воздействием наружных слоев материала, которое возникает при быстром охлаждении [21]. Установлено, что при температуре 1350 °С процесс уплотнения керамики идет в основном при нагреве порошка до температуры выдержки, достигая при этом плотности ~0,97 от теоретической. Увеличение продолжительности выдержки до 3 ч не приводит к дальнейшему росту плотности керамического материала. Усадка образцов, спеченных при 1350 °С, составляет 25 – 27 %. Методом электронной микроскопии исследована микроструктура керамических композиций. На рис. 6 приведена микроструктура образца $(\text{ZrO}_2)_{0,92}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,03}(\text{CeO}_2)_{0,05}$; керамика, является хорошо закристаллизованной и очень плотной, открытая пористость не превышает 1 %, средний размер кристаллитов фазы $t\text{-ZrO}_2$ составляет 45 нм. Физико-механические свойства керамических образцов $(\text{ZrO}_2)_{0,97}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,03}$ и $(\text{ZrO}_2)_{0,92}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,03}(\text{CeO}_2)_{0,05}$ представлены в табл. 2 [18, 22, 23]. Для сравнения в табл. 2 даны свойства керамики на основе ZrO_2 , полученной в проектно-конструкторском бюро Sax IBS, которая предлагается на международном рынке стоматологических материалов.

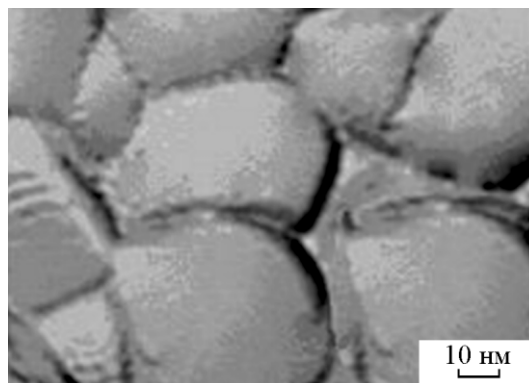


Рис. 6. Микроструктура нанокерамики состава $(\text{ZrO}_2)_{0,92}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,03}(\text{CeO}_2)_{0,05}$.

Следует обратить внимание, на то, что нанокерамика составов $(\text{ZrO}_2)_{0,92}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,03}$ и $(\text{ZrO}_2)_{0,92}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,03}(\text{CeO}_2)_{0,05}$ имеет достаточно низкую теплопроводность (2 – 3 $\text{Вт}\cdot\text{м}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$). Это является важным фактором при создании материалов для реставрационной стоматологии, поскольку позволяет практически полностью исключить проблему чувствительности зубных коронок или биоимплантов из $t\text{-ZrO}_2$ к температуре продуктов, употребляемых человеком в пищу. Введение в данные керамические композиции оксида алюминия (~ 5 – 10 %) для возможного повышения некоторых механических характеристик, например твердости, не целесообразно, поскольку теплопроводность Al_2O_3 составляет 30 $\text{Вт}\cdot\text{м}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$, что будет способствовать повышению теплопроводности материала до 10 – 15 $\text{Вт}\cdot\text{м}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$ и это приведет к ошутимому дискомфорту при употреблении человеком горячей пищи.

Сравнительный анализ основных физико-механических свойств нашей керамики и зарубежного аналога показывает, что характеристики керамических материалов на основе ZrO_2 , синтезированных по разработанной нами технологии, не уступают материалу, который выпускается фирмой Sax IBS, а по некоторым показателям даже превосходят его.

Таблица 2

Физико-механические свойства нанокерамики на основе $t\text{-ZrO}_2$ (1350 °С, 2 ч)

Керамика	Средний размер кристаллитов, d , нм	Открытая пористость, P , %	Прочность на изгиб, $\sigma_{\text{изг}}$, МПа	Твердость по Викерсу, H , ГПа	Трещиностойкость K_{1C} , МПа·м ^{1/2}	Теплопроводность, λ , $\text{Вт}\cdot\text{м}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$	Коэффициент термического расширения, α , $10^{-6}\cdot\text{К}^{-1}$
$(\text{ZrO}_2)_{0,92}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,03}$	64	≤ 1	1000	13	10	2	10
$(\text{ZrO}_2)_{0,92}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,03}(\text{CeO}_2)_{0,05}$	45	≤ 1	990	12	11	3	10
$(\text{ZrO}_2)_{0,92}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,03}$ (Sax IBS, Германия)	≥ 350	нет	< 900	12,5	7	—	10

Изучение структурной стабильности керамики на основе $t\text{-ZrO}_2$ во влажной среде

Керамические конструкции из стабилизированного ZrO_2 (коронки, мостовидные протезы, импланты) при длительном пребывании в ротовой полости человека неизбежно будут подвергаться воздействию нейтральных и активных жидких сред. Поэтому вопрос о структурной стабильности и химической устойчивости данной керамики является крайне актуальным и ему необходимо уделить должное внимание. Низкотемпературное “старение” во влажной среде является характерной особенностью для керамики на основе $t\text{-ZrO}_2$, которое возникает в результате частичного фазового перехода тетрагональной модификации диоксида циркония в моноклинную ($t\text{-ZrO}_2 \rightarrow m\text{-ZrO}_2$). Данный фазовый переход локализован, как правило, на поверхности керамического образца и может способствовать увеличению объема материала и возникновению микротрещин на его поверхности, что, в свою очередь, приводит к нестабильности механических параметров [24]. Кинетика перехода $t\text{-ZrO}_2 \rightarrow m\text{-ZrO}_2$ зависит от химического состава керамики, размера кристаллитов и режимов термообработки, поэтому каждый новый вариант технологии синтеза и химического состава керамики из ZrO_2 требуют изучения влияния низкотемпературного “старения” в жидких средах на фазовую стабильность и свойства керамики. Образцы составов $(\text{ZrO}_2)_{0,97}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,03}$ и $(\text{ZrO}_2)_{0,92}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,03}(\text{CeO}_2)_{0,05}$, синтезированные по разработанной нами технологии и спеченные при $1350\text{ }^\circ\text{C}$, были подвергнуты гидротермальной обработке в дистиллированной воде при температуре $90\text{ }^\circ\text{C}$ (250 ч). Исследование методом РФА, позволило обнаружить поверхностное тетрагонально-моноклинное превращение в образце $(\text{ZrO}_2)_{0,97}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,03}$ (рис. 7а), обусловленное хемосорбцией квазимолекул воды поверхностью частиц керамики [25]; количество образовавшейся фазы $m\text{-ZrO}_2$ составляет $\sim 5\%$. Зафиксировано снижение степени тетрагональности твердого раствора $t\text{-ZrO}_2$ (до 1,4243) и увеличение среднего размера кристаллитов фазы $t\text{-ZrO}_2$ до 70 нм. Керамический образец состава $(\text{ZrO}_2)_{0,92}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,03}(\text{CeO}_2)_{0,05}$ по данным РФА оказался более устойчивым к воздействию влажной среды (рис. 7б), его структура не претерпевает изменений, как на поверхности, так и в объеме, сохраняется и химический состав керамики. Средний размер кристаллитов фазы $t\text{-ZrO}_2$ увеличивается до 49 нм. Таким образом, использование комбинированной добавки ($\text{Y}_2\text{O}_3 + \text{CeO}_2$) для стабилизации диоксида циркония в тетрагональной модификации позволяет сохранить структуру твердого раствора

$t\text{-ZrO}_2$ во влажной среде, блокируя фазовый переход $t\text{-ZrO}_2 \rightarrow m\text{-ZrO}_2$. Физико-механические параметры керамических образцов после гидротермальной обработки соответствуют данным, приведенным в табл. 2.

Исследование влияния pH-среды на химическую и фазовую стабильность керамики на основе $t\text{-ZrO}_2$

В патогенезе кариеса зубов (разрушение костной ткани) немаловажную роль играет ротовая жидкость. Нейтрализующие и минерализующие свойства слюны во многом обусловлены состоянием кислотно-щелочного равновесия, объективным показателем которого является pH [26]. В норме pH слюны близок к нейтральному и колеблется в зависимости от срока, прошедшего после приема пищи, в пределах 6,5 – 7,5. Уменьшение pH ротовой жидкости до 6 и ниже вызывает процесс деминерализации зубной эмали, что неизбежно приводит к возникновению кариеса зубов. Продукты, употребляемые человеком, содержат разнообразные неорганические и органические кислоты, поэтому оказывают непосредственное

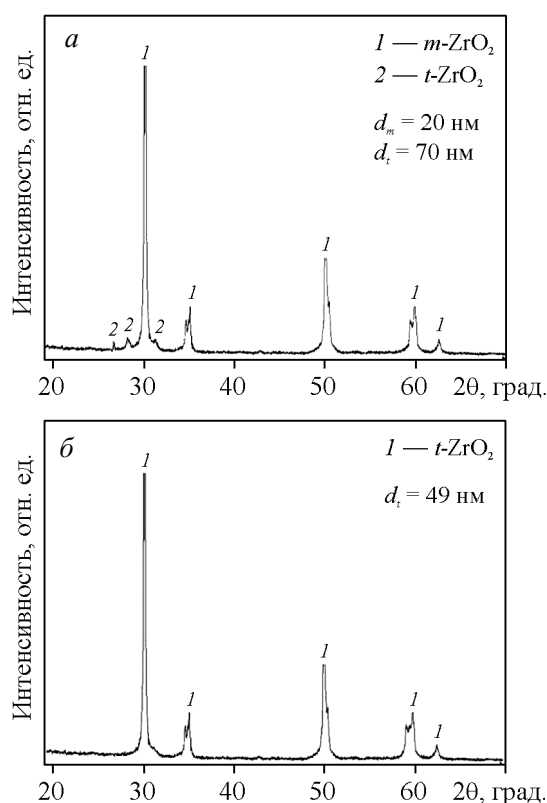


Рис. 7. Влияние гидротермальной обработки на структуру керамики на основе $t\text{-ZrO}_2$ (вода, $90\text{ }^\circ\text{C}$, 250 ч) в системах: а – $\text{ZrO}_2 - \text{Y}_2\text{O}_3$, б – $\text{ZrO}_2 - \text{Y}_2\text{O}_3 - \text{CeO}_2$.

влияние на pH полости рта. Прием кислотосодержащих пищевых продуктов (кисломолочные продукты, ягоды, фрукты, газированные напитки) вызывает быстрый сдвиг pH в полости рта до 5,0 и ниже, поэтому проведено исследование влияния кислотности среды на керамику из диоксида циркония. Для исследования выбраны образцы состава $(\text{ZrO}_2)_{0,92}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,03}(\text{CeO}_2)_{0,05}$, которые характеризуются большей стабильностью кристаллической структуры во влажной среде (рис. 7б). Образцы выдерживали при комнатной температуре (23 °C) в растворах лимонной кислоты со значениями pH = 4 и 5 в течение 700 ч. На поверхности образцов была создана искусственная шероховатость для придания им более высокой химической активности.

После обработки в лимонной кислоте образцы были изучены методом РФА, в результате чего установлено отсутствие химических и структурных изменений керамики, зафиксировано лишь незначительное увеличение среднего размера кристаллитов фазы $t\text{-ZrO}_2$ до 50 нм (рис. 8). Микроструктура керамики после обработки в растворах лимонной кислоты с различными значениями pH не претерпела изменений и соответствует рис. 6б. Поэтому можно аргументировано констатировать, что кислотостойкий и практически беспористый керамический материал на основе $t\text{-ZrO}_2$ не подвержен кариесу, и продукты с низкими значениями pH, употребляемые в пищу, не смогут оказать разрушающего действия на коронки, мостовидные протезы и импланты, изготовленные из диоксида циркония, а также не испортят их внешний вид.

Для развития реставрационной стоматологии в настоящее время также необходимы глубокие исследования взаимодействия керамических материалов из диоксида циркония с тканями ротовой полости. Поэтому совместно с Институтом цито-

логии РАН начаты исследования *in vitro* по изучению влияния керамики на основе тетрагональной модификации ZrO_2 на жизнеспособность клеток китайских хомячков в эмбриональной сыворотке. По предварительным экспериментальным данным сделан вывод об отсутствии в керамике на основе $t\text{-ZrO}_2$ компонентов, негативно влияющих на морфологию и жизнедеятельность клеток, то есть можно утверждать, что в присутствии тестируемого материала сохраняется нормальная морфология и функциональная активность клеток хомячков. В следующей статье предполагается подробно изложить результаты по изучению биоинертности и биосовместимости керамики $t\text{-ZrO}_2$ в различных неорганических и биологических средах.

Заключение

При создании керамики биомедицинского назначения основным требованием является получение материала с заданной структурой и оптимальными физико-механическими свойствами. Разработанная технология синтеза, описанная в данной работе, позволит получать химически чистые нанокристаллические порошки на основе диоксида циркония (5 – 10 нм) в интервале температур 400 – 600 °C с минимальными энергетическими затратами по сравнению с зарубежными производствами. Оптимальные условия спекания синтезированных нанопорошков $t\text{-ZrO}_2$ дают возможность получать керамику, конкурирующую по химическим, физико-механическим свойствам, а также стоимости с зарубежными аналогами. Благодаря высокой степени тетрагональности синтезированных материалов удастся избежать трансформаций и разрушений керамики на основе $t\text{-ZrO}_2$ во влажных средах, что значительно увеличит срок службы стоматологических конструкций и сохранит их внешний вид. Следует особо подчеркнуть возможность создания из синтезированных порошков диоксида циркония протаженных мостовидных протезов по технологии систем автоматизированного проектирования/производства — САПР (в англоязычной литературе, CAD/CAM — Computer Assisted Design/Computer Assisted Manufacturing) что позволит снизить зависимость отечественной стоматологии от импортных материалов и поднять качество стоматологических услуг на европейский уровень.

По материалам данной работы на 14 Международном форуме «Высокие технологии XXI века» (Москва, Экспоцентр, 24 – 26 апреля 2013 г.) был представлен проект «Новые биокерамические

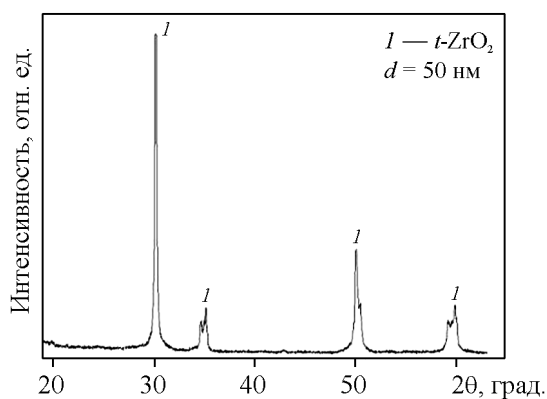


Рис. 8. Кристаллическая структура нанокерамики на основе $t\text{-ZrO}_2$ после обработки в кислой среде (pH = 4) в течение 700 ч (23 °C).

наноконпозиции для реставрационной стоматологии”, который удостоен золотой медали.

Литература

1. Вересов А.Г., Путляев В.И., Третьяков Ю.Д. Достижения в области керамических биоматериалов. Российский химический журнал. 2000, т. 44, № 6, с. 34 – 46.
2. Михайлина Н.А., Подзорова Л.И., Румянцева Н.М. и др. Керамика на основе тетрагонального диоксида циркония для реставрационной стоматологии. Перспективные материалы, 2010, № 3, с. 44 – 48.
3. Лебеденко И.Ю., Хван В.И., Анисимова С.В. и др. Диоксид циркония в стоматологическом материало-ведении. Российский стоматологический журнал, 2010, № 2, с. 4 – 6.
4. Piconi C., Maccauro G. Zirconia as a ceramic biomaterial. Biomaterials, 1999, № 20, p. 1 – 25.
5. Chevalier J., Gremillard L., Deville S. Low-temperature degradation of zirconia and implications for biomedical implants. Annu. Rev. Mater. Res., 2007, v. 37, no. 1, p. 1 – 32.
6. Баринов С.М., Комлев В.С. Биокерамика на основе фосфатов кальция. М.: Наука, 2005, 204 с.
7. Смирнов В.В., Гольдберг М.А., Шворнева Л.И., Фадеева И.В., Шибаева Т.В., Баринов С.М. Синтез композиционных биоматериалов в системе гидроксипатит – кальцит. Доклады академии наук, 2010, т. 432, № 2, с. 199 – 202.
8. Zang Y.L., Jin X.J., Hsu T.Y. Thermodynamic calculation of M_s in $ZrO_2 - CeO_2 - Y_2O_3$ system. J.Eur.Ceram.Soc., 2003, v. 23, no. 4, p. 685 – 690.
9. Panova T.I., Morozova L.V., Polyakova I.G. Synthesis and investigation of properties of nanocrystalline dioxides zirconia and hafnia. Glass Physics and Chemistry. 2011, v. 37, no. 2, p. 179 – 187.
10. Панова Т.И., Морозова Л.В., Полякова И.Г. Синтез и исследование свойств нано-кристаллических диоксидов циркония и гафния. Физика и химия стекла, 2011, т. 37, № 2, с. 238 – 249.
11. Подзорова Л.И., Ильичева А.А., Михайлина Н.А., Шевченко В. Я. и др. Влияние условий синтеза золь-гель методом порошков в системе $ZrO_2 - CeO_2 - Al_2O_3$. Неорганические материалы, 2001, т. 37, № 1, с. 60 – 66.
12. Панова Т.И., Арсентьев М.Ю., Морозова Л.В., Дроздова И.А. Синтез и исследование нанокристаллической керамики в системе $ZrO_2 - CeO_2 - Al_2O_3$. Физика и химия стекла, 2010, т. 36, № 4, с. 470 – 477.
13. Panova T.I., Arsent'ev M.Yu., Morozova L.V., I.A. Drozdova I.A. Synthesis and Investigation of the Structure of Ceramic Nanopowders in the $ZrO_2 - CeO_2 - Al_2O_3$ System. Glass Physics and Chemistry, 2010, v. 36, no. 4, p. 470 – 477.
14. Химическая энциклопедия. Под ред. И.Л. Кнунянца. М.: Советская энциклопедия. 1990, т. 2, с. 1048 – 1049.
15. Генералов М.Б. Криохимическая нанотехнология. М.: Академкнига, 2006, 325 с.
16. Третьяков Ю.Д., Олейников Н.Н., Можаяев А.П. Основы криохимической технологии. М.: Высшая школа, 1987, 142 с.
17. Duran P., Villegas M., Capel F. Low-temperature sintering and microstructural development of nanocrystalline Y-TZP powders. Journal of European Ceramic Society, 1996, v. 16, no. 9, p. 945 – 952.
18. Государственный стандарт Союза ССР. М.: Издательство стандартов, 1981, 32 с.
19. Sato T., Shimada M. Control of the tetragonal-to-monoclinic phase transformation of yttria partially stabilized zirconia in hot water. J. Mater.Sci., 1985, v. 2, p. 3988 – 3992.
20. Morozova L. V., Kalinina M. V., Koval'ko N. Yu., Arsent'ev M.Yu., Shilova O. A. preparation of zirconia based nanoceramics with a high degree of tetragonality. Glass Physics and Chemistry, 2014, v. 40, no. 3, p. 352 – 355.
21. Морозова Л.В., Калинина М.В., Ковалько Н.Ю., Панова Т.И., Дроздова И.А., Шилова О.А. Синтез и исследование наноконпозиций на основе диоксида циркония с целью создания новых биоматериалов. Физика и химия стекла, 2012, т. 38, № 6 (Приложение), с. 946 – 950.
22. Арсентьев М.Ю., Тихонов П.А., Калинина М.В. Физико-химические характеристики нанокристаллических композитов на основе ZrO_2 , Al_2O_3 и оксидов РЗЭ. Физика и химия стекла, 2011, т. 37, № 4, с. 607 – 619.
23. Arsent'ev M.Y., Tikhonov P.A., Kalinina M.V. Physico-chemical properties of nanocrystalline composites based on ZrO_2 , Al_2O_3 and rare-earth oxides. Glass Physics and Chemistry, 2011, т. 37, № 4, с. 450 – 458.
24. Шевченко В.Я., Баринов С.М. Техническая керамика. М.: Наука, 1993, 187 с.
25. Гынгазов С.А., Франгульян Т.С., Васильев И.П. К вопросу об определении фазового состава в объеме образцов циркониевой керамики. Системы. Методы. Технологии, 2013, № 2 (18), с. 102 – 105.
26. Пешкова Л.В., Склад В.Е. Содержание белка и pH в слюне в норме и при некоторых стоматологических заболеваниях. Стоматология, 1982, № 2, с. 12 – 13.

References

1. Veresov A.G., Putlyayev V.I., Tret'yakov Yu.D. Dostizheniya v oblasti keramicheskikh biomaterialov [Achievements in ceramics biomaterials], *Rossiyskiy khimicheskiy zhurnal — Russian chemistry journal*, 2000, vol. 44, no. 6, pp. 34 – 46.
2. Mikhaylina N.A., Podzorova L.I., Rumyantseva N.M. et al. Keramika na osnove tetragonalnogo dioksida tsirkoniya dlya restavratsionnoy stomatologii [Ceramics based on tetragonal zirconium dioxide for restorative dentistry]. *Perspektivnye materialy — Advanced Materials (in Rus)*, 2010, no. 3, pp. 44 – 48.
3. Lebedenko I.Yu., Hvan V.I., Anisimova S.B. et al. Dioksid tsirkonia v stomatologicheskom mantrialovedenii [Zirconium dioxide in dental materials science]. *Rossiiskiy*

- stomatologicheskii zhurnal — Russian Dental Journal, 2010, no. 2, pp. 4 – 6.
- Piconi C., Maccauro G. Zirconia as a ceramic biomaterial. *Biomaterials*, 1999, no. 20, pp. 1 – 25.
 - Chevalier J, Gremillard L., Deville S. Low-temperature degradation of zirconia and implications for biomedical implants. *Annu. Rev. Mater. Res.*, 2007, vol. 37, no. 1, pp. 1 – 32.
 - Barinov S.M., Komlev V.S. Biokeramika na osnove fosfatov kaltsiy [Bioceramics on the base calcium fosfatos]. M.: Nauka, 2005, 204 p.
 - Smirnov V.V., Goldberg M.A., Shvorneva L.I., Fadeev I.V., Shibaeva T.V., Barinov S.M. Sintez kompozitsionnyh biomaterialov v sisteme gidroksiapatit — kaltsit [Synthesis of composite biomaterials in the system hydroxyapatite — calcium]. *Doklady akademii nauk — Reports of the Academy of Sciences*, 2010, vol. 432, no. 2, pp. 199 – 202.
 - Zang Y.L., Jin X.J., Hsu T.Y. Thermodynamic calculation of M_s in $ZrO_2 - CeO_2 - Y_2O_3$ system. *J.Eur.Ceram.Soc.*, 2003, vol. 23, no. 4, pp. 685 – 690.
 - Panova T.I., Morozova L.V., Polyakova I.G. Synthesis and investigation of properties of nanocrystalline dioxides zirconia and hafnia. *Glass Physics and Chemistry*, 2011, vol. 37, no. 2, pp. 179 – 187.
 - Panova T.I., Morozova L.V., Polyakova I.G. Sintez i issledovanie svo'stva nanokristallicheskich dioksidov zirconium i hafnium [Synthesis and Investigation of Properties of Nanocrystalline Dioxides Zirconia and Hafnia]. *Phizika i khimiyi stekla — Glass Physics and Chemistry*, 2011, vol. 37, no. 2, pp. 179 – 187.
 - Podzorova L.I., Il'icheva A.A., Mihajlina N.A., Shevchenko V.Y. i dr. Vliyanie usloviy sinteza zol-gel metodom poroshkov v sisteme $ZrO_2 - CeO_2 - Al_2O_3$ [Influence of the synthesis conditions of the sol-gel method on the powders in the system $ZrO_2 - CeO_2 - Al_2O_3$]. *Neorganicheskie materialy — Inorganic materials*, 2001, vol. 37, no. 1, pp. 60 – 66.
 - Panova T.I., Arsent'ev M.Yu., Morozova L.V., Drozdova I.A. Sintez i issledovanie nanokristallicheskoj keramiki v sisteme $ZrO_2 - CeO_2 - Al_2O_3$ [Synthesis and investigation of the structure of ceramic nanopowders in the $ZrO_2 - CeO_2 - Al_2O_3$ system]. *Fizika i himiya stekla — Glass Physics and Chemistry*, 2010, vol. 36, no. 4, pp. 470 – 477.
 - Panova T.I., Arsent'ev M.Yu., Morozova L.V., Drozdova I.A. Synthesis and Investigation of the Structure of Ceramic Nanopowders in the $ZrO_2 - CeO_2 - Al_2O_3$ System. *Glass Physics and Chemistry*, 2010, vol. 36, no. 4, pp. 470 – 477.
 - Khimicheskaya Entsiklopediy. Pod red. I.L. Knunyantsa [Chemical Encyclopedia. Ed. I.L. Knunyants]. M.: Soviet Encyclopedia, 1990, vol. 2, pp. 1048 – 1049.
 - Generalov M.B. Kriohimicheskay nanotehnologiy [Cryochemical nanotechnology]. M.: Akademkniga, 2006, 325 p.
 - Tret'yakov Yu.D., Olejnikov N.N. Mozhaev A.P. Osnovy kriohimicheskoy tehnologii [Basics cryochemical technology]. M.: Higher School, 1987. 142 p.
 - Duran P., Villegas M., Capel F. Low-temperature sintering and microstructural development of nanocrystalline Y-TZP powders. *Journal of European Ceramic Society*, 1996, vol. 16, no. 9, pp. 945 – 952.
 - Gosudarstvenny standart Soyuza SSR [State Standard of the USSR]. M.: Publisher standards, 1981, 32 p.
 - Sato T., Shimada M. Control of the tetragonal-to-monoclinic phase transformation of yttria partially stabilized zirconia in hot water. *J. Mater.Sci.*, 1985, vol. 2, pp. 3988 – 3992.
 - Morozova L.V., Kalinina M.V., Koval'ko N.Yu., Arsent'ev M.Yu., Shilova O.A. Preparation of zirconia based nanoceramics with a high degree of tetragonality. *Glass Physics and Chemistry*. 2014, vol. 40, no. 3, pp. 352 – 355.
 - Morozov L.V., Kalinina M.V., Kovalko N.Yu., Panova T.I., Drozdova I.A., Shilova O.A. Sintez i issledovanie nanokompozitsiy na osnove dioksida tsirkoniya s tsel'yu sozdaniya novyh biomaterialov [Synthesis and study of nanocomposites based on zirconium dioxide to create new biomaterials]. *Fizika i himiya steklaGlass — Physics and Chemistry*, 2012, vol. 38, no. 6 (Appendix), pp. 946 – 950.
 - Arsent'ev M.Y., Tikhonov P.A., Kalinina M.V. Fiziko-himicheskie karakteristiki nanokompozitov na osnove ZrO_2, Al_2O_3 i oksidov RZE [Physicochemical properties of nanocrystalline composites based on ZrO_2, Al_2O_3 and rare-earth oxides]. *Fizika i himiya steklaGlass — Glass Physics and Chemistry*, 2011, vol. 37, no. 4, pp. 450 – 458.
 - Arsent'ev M.Y., Tikhonov P.A., Kalinina M.V. Physicochemical properties of nanocrystalline composites based on ZrO_2, Al_2O_3 and rare-earth oxides. *Glass Physics and Chemistry*, 2011, vol. 37, no. 4, pp. 450 – 458.
 - Shevchenko V.Ya., Barinov S.M. Tehnicheskaya keramika [Technical ceramics] M.: Nauka, 1993, 187 p.
 - Gyngazov S.A., Frangul'yan T.S., Vasil'yev I.P. K voprosu ob opredelenii fazovogo sostava v obyume obraztsov tsirkonievoy keramike [On the determination of the phase composition in the bulk samples zirconia ceramics]. *Sistemy. Metody. Tehnologii — System. Methods. Technology*, 2013, no. 2 (18), pp. 102 – 105.
 - Peshkova L.V., Sklyar V.E. Soderzhaniy belka i pH sredy v slune v norme i pri nekotoryh stotologicheskikh zabelevaniyah [The protein content and the pH in the saliva in normal and certain dental diseases]. *Stomatologiya — Stomatologiya*, 1982, no. 2, pp. 12 – 13.

Статья поступила в редакцию 11.09.2014 г.

Морозова Людмила Викторовна — Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН (119155, г. Санкт-Петербург, наб. Макарова, 2), кандидат химических наук, старший научный сотрудник. Специалист в области физической химии и методов синтеза оксидных наноматериалов. E-mail: morozova_l_v@mail.ru.

Калинина Марина Владимировна — Институт химии силикатов им. И.В. Гребениčkова РАН (119155, г. Санкт-Петербург, наб. Макарова, 2), кандидат химических наук, старший научный сотрудник. Специалист в области физико-химических свойств нанокристаллических оксидных материалов. E-mail: kalinina1000@gmail.com.

Арсентьев Максим Юрьевич — Институт химии силикатов им. И.В. Гребениčkова РАН (119155, г. Санкт-Петербург, наб. Макарова, 2), кандидат химических наук, старший научный сотрудник. Специалист в области рентгеноструктурного анализа.

Дроздова Ирина Аркадьевна — Институт химии силикатов им. И.В. Гребениčkова РАН (119155, г. Санкт-Петербург, наб. Макарова, 2), научный сотрудник. Специалист в области электронной спектроскопии оксидных материалов. E-mail: i-drozd@list.ru.

Шилова Ольга Алексеевна — Институт химии силикатов им. И.В. Гребениčkова РАН (119155, г. Санкт-Петербург, наб. Макарова, 2), доктор химических наук, заведующая лабораторией неорганического синтеза. Специалист в области физической химии и технологии нанокмпозиционных стеклокерамических материалов. E-mail: olgashilova@bk.ru.

Xerogels of partially stabilized zirconium dioxide and nanocrystalline ceramics for restorative dentistry

L. V. Morozova, M. V. Kalinina, M. Yu. Arsent'ev, I. A. Drozdova, O. A. Shilova

An innovative synthesis technology of nanodispersed (8 – 10 nm) powders based on tetragonal modification zirconium dioxide ($t\text{-ZrO}_2$) with a high degree of tetragonal ($c/a = 1.43661$) was developed. The phase composition, dispersion, microstructure and physical-mechanical properties of the synthesized nanoceramics were investigated. It has been established that the synthesized ceramics based $t\text{-ZrO}_2$ is stable and does not undergo degradation in moist environments. It is shown that the proposed technology can reduce the cost of the chemical purity ceramic materials, the cost is lower by 15 – 20 % compared with a foreign counterparts.

Key words: nanoceramics, restorative dentistry, zirconium dioxide, coprecipitation, tetragonality, physical-mechanical properties, stability in wet environments.

Morozova Ludmila — Grebenshchikov Institute of Silicate Chemistry RAS (nab. Makarova 2, St. Petersburg, 199155 Russia), Ph.D., senior researcher, specialists in the field of physical chemistry and methods of synthesis of oxide nanomaterials. E-mail: morozova_l_v@mail.ru.

Kalinina Marina — Grebenshchikov Institute of Silicate Chemistry RAS (nab. Makarova 2, St. Petersburg, 199155 Russia), Ph.D., senior researcher, specialist in physical and chemical properties of nanocrystalline oxide materials. E-mail: kalinina1000@gmail.com.

Arsent'ev Maxim — Grebenshchikov Institute of Silicate Chemistry RAS (nab. Makarova 2, St. Petersburg, 199155 Russia), Ph.D., senior researcher, specialist in the field of X-ray diffraction analysis.

Drozdova Irina — Grebenshchikov Institute of Silicate Chemistry RAS (nab. Makarova 2, St. Petersburg, 199155 Russia), researcher, specialists in the field of electron spectroscopy of oxide materials. E-mail: i-drozd@list.ru.

Shilova Olga — Grebenshchikov Institute of Silicate Chemistry RAS (nab. Makarova 2, St. Petersburg, 199155 Russia), doctor of Science, Head of the Laboratory of inorganic synthesis, specialist in the field of physical chemistry and technology of glass-ceramic nanocomposite materials. E-mail: olgashilova@bk.ru.