

## КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ФТОРГИДРОКСИПАТИТА, УПРОЧНЕННЫЕ НИКЕЛИДОМ ТИТАНА

Гольдберг М. А., Смирнов В. В., Хайрутдинова Д.Р., Лысенков А.С., Шворнева Л.И., Баринов С. М.

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук, Москва, Россия, (119991, Москва, Ленинский пр. 49), e-mail: [naiv.syper@gmail.com](mailto:naiv.syper@gmail.com)*

В работе проведено исследование получения композиционных материалов на основе фторгидроксиапатита, упрочненных никелидом титана. Показано, что в инертной атмосфере (азот) спекание при температуре выше 500 °С приводит к окислению металлической фазы до оксида никеля и титана. При спекании в восстановительной атмосфере получены материалы с прочностью при сжатии до 162 МПа при температуре 700 °С. При этом показано, что с увеличением содержания никелида титана прочность снижается из-за контактов частиц металла между собой при низких температурах. Спекание методом горячего прессования позволило получить спеченный композиционный материал, содержащий 40 масс. % никелида титана с прочностью при изгибе до 68 МПа и трещиностойкостью до 1,87 МПа·м<sup>1/2</sup>.

Ключевые слова: фторгидроксиапатит, никелид титана, горячее прессование.

## COMPOSITE MATERIALS BASED ON FLUOROHYDROXYAPATITE REINFORCED BY TITANIUM NICKELIDE PARTICLES

Goldberg M.A., Smirnov V.V., Khayrutdinova D.R., Lysenkov A.S., Shvorneva L.I., Barinov S.M.

*Institution of Russian Academy of Sciences A.A. Baikov Institute of Metallurgy and Material Sciences RAS, Russia, Moscow (119991, Moscow, Leninskiy pr. 49), e-mail: [naiv.syper@gmail.com](mailto:naiv.syper@gmail.com)*

Composite materials based on fluorohydroxyapatite reinforced by titanium nickelide particles were investigated in this paper. It was shown that sintering at temperatures above 500 °C in an inert atmosphere (nitrogen) lead to the oxidation of the metal phase to the nickel and titanium oxides. Further, materials with compressive strength up to 162 MPa were produced by sintering in a reducing atmosphere at temperature of 700 °C. It was shown that strength was reduced with increasing of titanium nickelide particles content due to the appearance of the metal particles contacts at low temperatures. Sintering by hot pressing method led to yield a sintered composite material contained 40 wt. % titanium nickelide particles with bending strength up to 68 MPa and fracture toughness to 1.87 MPa · m<sup>1/2</sup>.

Key words: fluorohydroxyapatite, titanium nickelide, hot pressing.

### Введение

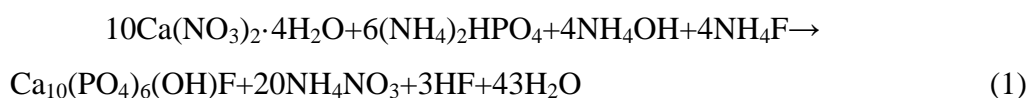
Создание материалов для замещения дефектов костной ткани, способных нести физиологические нагрузки в организме, является актуальной задачей современного биоматериаловедения [1]. Керамические материалы на основе высокопрочного, наименее растворимого кальцийфосфатного соединения фторгидроксиапатита (ФГА) характеризуются низкими механическими свойствами и хрупкостью. Увеличить трещиностойкость и тем самым повысить надежность эксплуатации керамических изделий на основе фосфатов кальция возможно за счет создания композиционных материалов, содержащих металлическую составляющую [4].

Механические свойства таких материалов определяются в основном их структурой - размером кристаллов, пористостью керамической матрицы; фазовым составом, а также уровнем сил адгезионной связи между составляющими фазами. В качестве второго компонента могут выступать различные прочные практически нерастворимые компоненты. Это в первую очередь биоинертные металлы – титан или сплавы на его основе, способствующие за счет высокой пластичности повышению уровня механических свойств композиционного материала [5]. В работе [2] описан способ существенного повышения вязкости разрушения биосовместимой керамики на основе диоксида циркония при введении интерметаллического соединения никелида титана (НТ) в виде частиц порошка или измельченной проволоки. В результате был получен композиционный материал, способный противостоять циклическим нагрузкам за счет эффекта сверхэластичности. Таким образом, можно предположить, что биосовместимый НТ является перспективным компонентом для упрочнения биокерамических материалов, в том числе на основе фосфатов кальция. Однако создание подобных биоматериалов является сложной технологической задачей. Практическое отсутствие взаимодействия между металлическими и керамическими фазами препятствует процессам спекания [3]. Поэтому для интенсификации спекания необходимо использовать технологически сложный метод горячего прессования, требующий детальной отработки температурного и газового режимов в условиях воздействия внешнего давления.

В настоящей работе проводились исследования по созданию композиционных материалов на основе ФГА, упрочненного НТ.

### **Экспериментальная часть**

Исходный порошок ФГА синтезировали методом осаждения аммиаком из водных растворов нитрата кальция, гидрофосфата аммония и фторида аммония согласно реакции (1) [6,7].



После синтеза порошок отмывали от побочных продуктов реакции в этаноле, фильтровали на воронке Бюхнера и сушили при 60°C на воздухе. Полученный осадок прокаливали при 900°C. Были определены фазовый состав и дисперсность порошка.

Порошок НТ (Ti–50,8 ат.% Ni), дисперсностью 5 мкм вводили в концентрации 10, 20, 40, 60 и 80 масс.% в полученный порошок ФГА (размер частиц 40-60 нм) смешением компонентов при помощи магнитной мешалки в ацетоне в течение 20 минут.

Полученные композиционные порошки прессовали методом одноосного сжатия при давлении 300 МПа. Затем проводили обжиг в защитных средах – азоте и углеродной засыпке

в температурном диапазоне от 500 до 800 °С. Скорость нагрева до температуры термообработки составляла 10 град/мин, время выдержки при максимальной температуре - 1,5 часа. Было проведено спекание методом горячего прессования в азоте при  $T=600^{\circ}\text{C}$  и давлении 20-30 МПа. Рентгенофазовый (РФА) анализ образцов проводили на дифрактометре Shimadzu XRD-6000 в  $\text{Cu } K_{\alpha}$  излучении с привлечением данных картотеки JCPDS. Определение прочности при сжатии, при изгибе и трещиностойкости выполнялось на испытательной машине Instron 5581. Микроструктуру материалов исследовали на оптическом микроскопе Биолан.

### Результаты и их обсуждение

На дифрактограмме исходной смеси ФГА – НТ присутствуют максимумы, характерные для НТ в кубической и ромбоэдрической модификациях, а также размытое гало в области  $2\theta = 31^{\circ}-34^{\circ}$ , соответствующее нанодисперсному ФГА (рис.1).

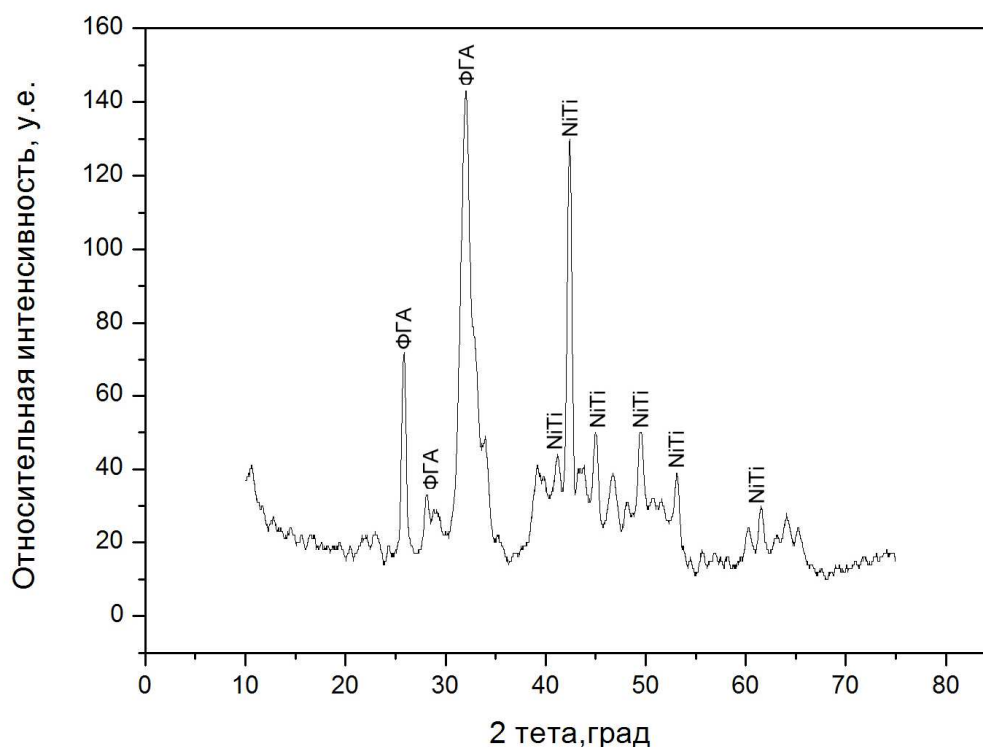


Рис. 1 Дифрактограмма смеси порошков ФГА-NiTi, содержащего 40 об. % NiTi

При обжиге в азоте 500 °С образцы композиционных материалов сохранили исходный фазовый состав, но легко разрушались (прочность ниже 10 МПа). Это, по-видимому, является следствием большой пористости и отсутствием взаимодействия между фазами при низких температурах (рис.2). При более высоких температурах до 800 °С

наблюдалось взаимодействие между фазами с образованием фторидов кальция, титана и никеля, оксидов титана и никеля в количестве. При этом образцы имели также низкую прочность, что объясняется отсутствием спекания и частичным разложением исходных компонентов.

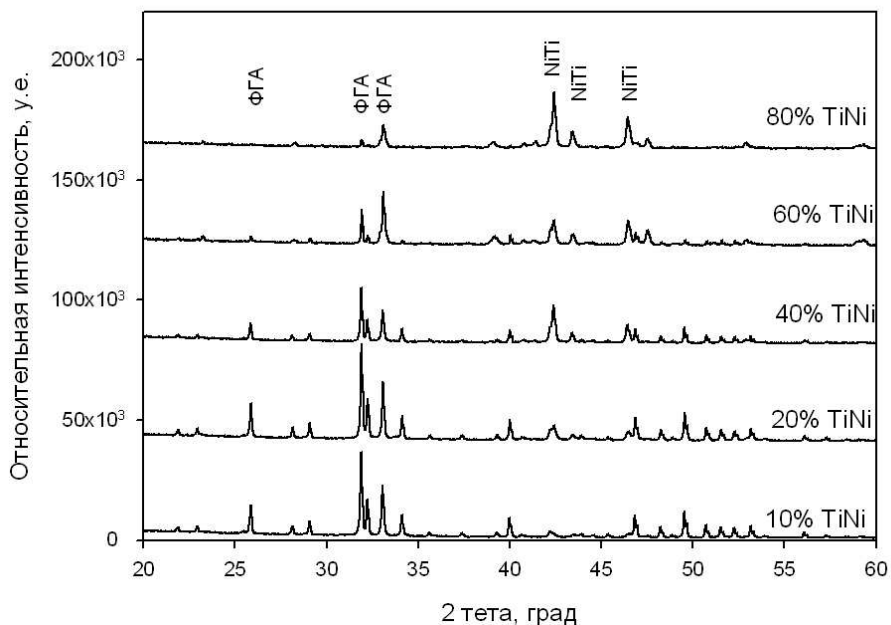


Рис. 2 Дифрактограммы системы ФГА-NiTi после спекания в азоте при  $500^{\circ}\text{C}$ .

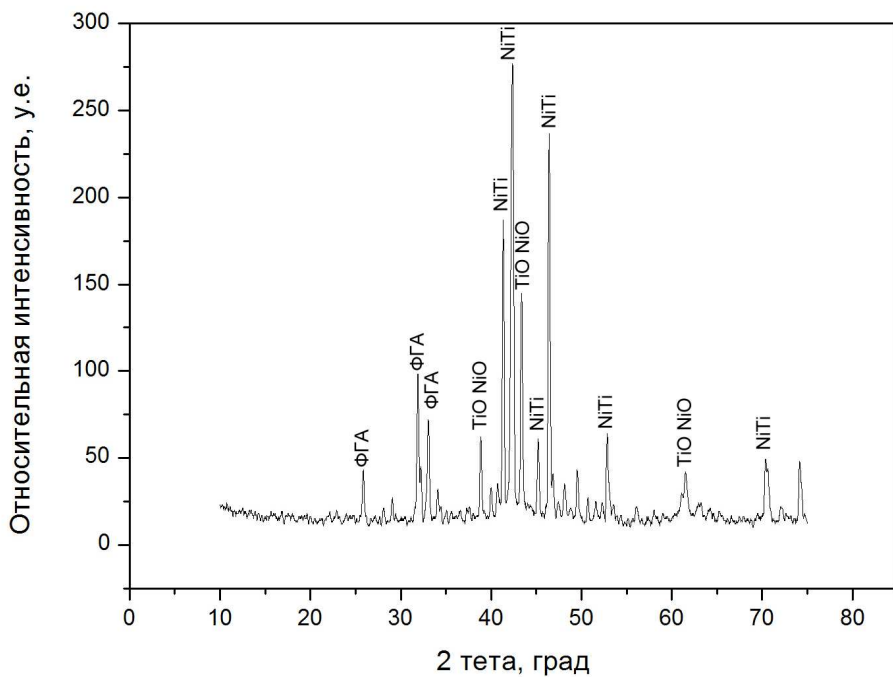


Рис. 3 Дифрактограмма композита ФГА- NiTi, содержащего 60 об. % NiTi после спекания в азоте при  $800^{\circ}\text{C}$

Спекание в восстановительной среде – углеродной засыпке позволило сохранить исходный состав композиционных материалов при обжиге при 700 °С. Это позволило получить образцы более прочными, несмотря на высокую их пористость, более 20%. Повышение температуры обжига, плотный контакт между фазами за счет высокого давления прессования (300 МПа) и отсутствие разложения компонентов, по-видимому, приводит к образованию прочных контактов между зернами и как следствие, повышению прочности. Так, прочность образца, содержащего 10 об.% НТ, была более чем в 2,5 раза выше по сравнению с образцами, не содержащими добавку (рис.4). Однако с увеличением количества НТ прочность падает и достигает своего минимума при 40 об.%. Снижение прочности можно объяснить образованием участков структуры, в которых контактируют между собой зерна НТ, между которыми при низких температурах взаимодействия не происходит. Поэтому рост и количество таких участков с повышением содержания НТ более 10 об.%, приводит к падению прочности композитов.

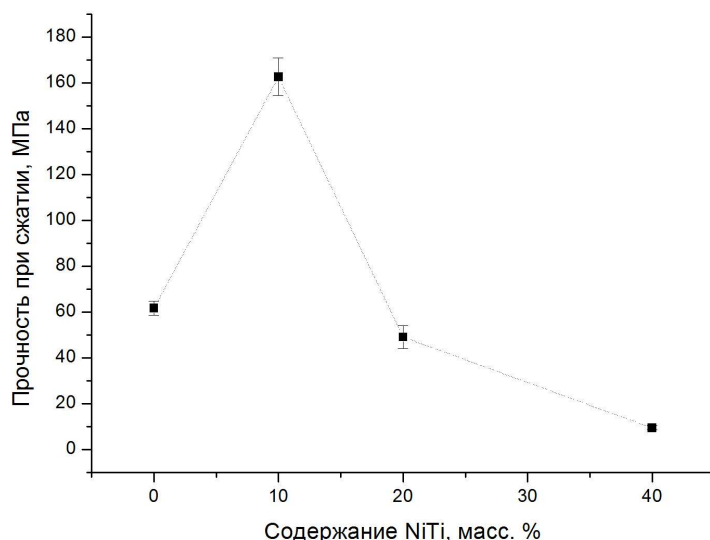


Рис. 4 Влияние содержания NiTi на прочность композита на основе ФГА.

Как и ожидалось, наибольшие механические свойства были достигнуты при использовании горячего прессования. Так, прочность при изгибе - около 68 МПа и трещиностойкость 1,87 МПа\*м<sup>1/2</sup>, получены на плотноспеченном образце (открытая пористость около 0%), содержащем 40 об.% НТ. При этом, согласно данным РФА, окисления НТ не происходит, материал содержит только ФГА и НТ. Исследование микроструктуры показало, что полученный композиционный материал характеризуется равномерным

распределением компонентов с плотным контактом между матрицей и частицами металла (рис.6). Повышение температуры до 800 °С приводило к началу термического разложения с формированием титанатов и никелидов кальция.

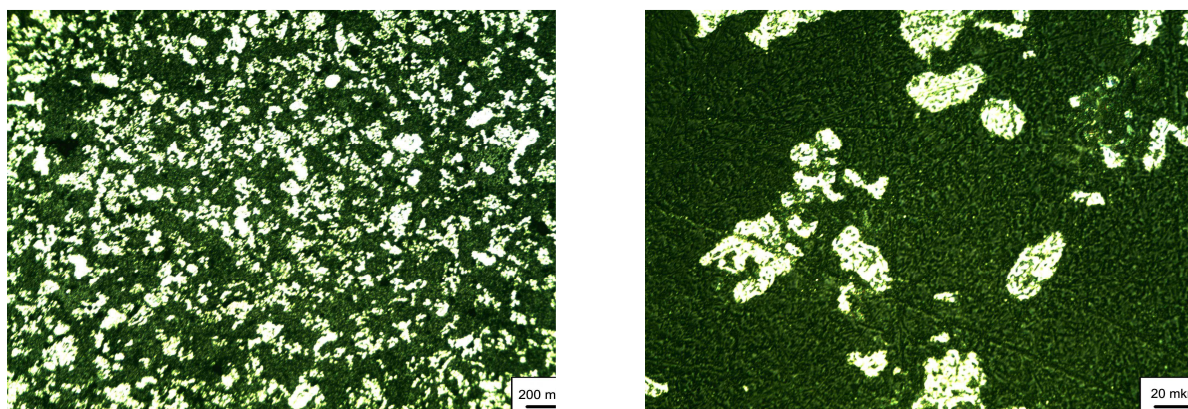


Рис. 6 Плотноспеченный композиционный материал ФГА-40 об.% NiTi

### Выводы

Таким образом, отсутствие пористости и сохранение металлической пластичной фазы позволило повысить как прочность, так и трещиностойкость спеченных материалов в системе ФГА - НТ, и достичь более высоких механических характеристик. Так, трещиностойкость полученного композиционного материала составляла 1,87 МПа\*м<sup>1/2</sup> по сравнению с 0,8-1,0 МПа\*м<sup>1/2</sup> для неармированной ФГА-керамики.

*Исследование выполнено в рамках ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы (Государственное соглашение № 14.А18.21.2108 по обобщенной теме «Современные методы исследования микроструктуры и механических свойств перспективных материалов») на оборудовании Центра коллективного пользования «Диагностика структуры и свойств наноматериалов» НИУ «БелГУ».*

### Список литературы

1. Баринов С.М., Комлев В.С. Биокерамика на основе фосфатов кальция. М: Наука, 2005.
2. Бужкова С.П.; Кульков С.Н.; Мельников А.Г. «Металлокерамический биоимплантат на основе диоксида циркония» Патент Российской Федерации №2132202
3. Евдокимов В.Ю., Гнидаш С.В., Овсянников Н.А., Чернявский А.С., Тютюкова Ю.Б., Фомин А.С., Смирнов В.В., Шворнева Л.И., Аладьев Н.А., Баринов С.М., Композиционные корундовые материалы, упрочненные частицами Ni и NiAl// Перспективные материалы, 2010, №1, С.1-5

4. Егоров А. А., Смирнов В. В., Куцев С. В., Баринов С. М. Взаимодействие фторгидроксиапатита с титаном при высоких температурах//Неорганические материалы, 2011, том 47, № 1, с. 57–60
5. Long M., Rack HJ Titanium alloys in total joint replacement – a materials science perspective // Biomaterials 19 (1998). p. 1621-1639.
6. Penel G., Leroy G., Rey C. et al. Infrared and Raman microspectrometry study of fluor-fluor-hydroxy and hydroxy-apatite powders // J. of mater. Sci.: material in medicine, -1997. -V.8. -P. 271-276.
7. Theiszová M., Jantová S., Letašiová S. et al. Comparative study of a new composite biomaterial fluor-hydroxyapatite on fibroblast cell line NIH-3T3 by direct test // Biologia. -2008. -V.63. -№2. -P.273-281.

**Рецензенты:**

Кайбышев Рустам Оскарович, д.ф.-м.н., профессор кафедры «Материаловедения и нанотехнологий» ФГАО ВПО «Белгородский государственный национальный исследовательский университет», руководитель лаборатории механических свойств наноструктурных и жаропрочных материалов ФГАО ВПО «Белгородский государственный национальный исследовательский университет», г.Белгород.

Иванов Олег Николаевич, д.ф.-м.н., директор Центра коллективного пользования «Диагностика структуры и свойств наноматериалов» ФГАО ВПО «Белгородский государственный национальный исследовательский университет», г.Белгород.