

УДК 536.46/621.762

СВС КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ СПЛАВА Ti-Co**¹Сычев А.Е., ¹Камынина О.К., ¹Умаров Л.М., ¹Щукин А.С., ^{1,2}Жидков М.В.**¹*Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН, Черноголовка,
e-mail: isman@ism.ac.ru;*²*Белгородский государственный национальный исследовательский университет,
Белгород, e-mail: Info@bsu.edu.ru*

В данной работе проведены экспериментальные исследования по получению методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) пористого материала на основе сплава титан – кобальт с последующей наплавкой (сваркой) полученного материала с титановой подложкой BT1-0. Методами растровой электронной микроскопии и рентгено-фазового анализа исследована структура и фазовый состав полученных образцов. Показано, что синтезированный сплав на основе Ti-Co имеет общую пористость 55–70% с размером пор 200–800 мкм. Пористый материал на основе Ti-Co при характерном размере пор 100–200 мкм демонстрирует высокую открытую пористость (60%), равномерно распределенную по образцу. Структурные характеристики синтезированных материалов могут регулироваться за счет изменения параметров синтеза и исходных размеров образцов. Также показано, что при сварке материала на основе Ti-Co с титановой подложкой BT1-0 зона контакта не имеет пор и других дефектов.

Ключевые слова: СВС, пористый материал, сплав титан – кобальт**SHS OF COMPOSITE MATERIALS BASED ON Ti-Co****¹Sychev A.E., ¹Kamynina O.K., ¹Umarov L.M., ¹Schukin A.S., ^{1,2}Zhidkov M.V.**¹*Institute of Structural Macrokinetics and Materials Science RAS, Chernogolovka,
e-mail: isman@ism.ac.ru;*²*Belgorod National Research University, Belgorod, e-mail: Info@bsu.edu.ru*

Experimental studies for obtaining the porous material on the basis of Ti-Co by self-propagating high temperature synthesis (SHS) followed by welding of the material with the titanium substrate BT1-0 have been carried out. The structure and phase composition of the samples were investigated by scanning electron microscopy and x-ray phase analysis. It is shown that the synthesized alloy Ti-Co has a total porosity of 55–70% with pore size 200–800 μm. The porous material on the basis of Ti-Co with characteristic pore size of 100–200 μm shows a high open porosity (60%), uniformly distributed on the sample. Structural characteristics of the materials can be adjusted by changing the synthesis parameters and the initial dimensions of the sample. It is shown that contact zone has no pores or other defects when welding the material on the basis of Ti-Co with titanium substrate VT1-0.

Keywords: SHS, porous material, titanium – cobalt alloy

Разработка и создание новых материалов для костных имплантатов остается актуальной задачей современной имплантологии и стоматологии. В последнее время в медицине все более широкое применение получают композиционные материалы, которые сочетают в себе свойства металлов, полимеров и керамики. Одновременно с этим определенным интерес представляются пористые материалы, которые по своей структуре и свойствам максимально соответствовали бы костной ткани. С одной стороны, пористые материалы обеспечивают процесс остеоинтеграции, с другой – возможно использование таких материалов в качестве носителей клеточного материала, в первую очередь стволовых клеток [6, 7, 9]. Одним из таких перспективных материалов для имплантатов являются сплавы на основе титан – кобальт.

Наиболее интересным техническим решением получения таких сплавов является способ получения ортопедического имплантата на основе кобальтсодержаще-

го сплава, включающий приготовление экзотермической смеси порошков оксида кобальта с металлом (алюминий, магний, цирконий), компактирование смеси и иницирование химической реакции самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС).

Задачей данного исследования является получение методом СВС биомедицинского материала для имплантатов на основе сплава титан – кобальт с заданными структурой и свойствами, обладающего высокой биоактивностью, совместимостью с живыми тканями, который может быть использован для создания костных имплантатов в ортопедии и стоматологии.

Материалы и методы исследования

СВС эксперименты по синтезу материалов и наплавке (сварке, нанесению покрытия) проводились на специальной установке с возможностью иницирования СВС реакции в образце или его нагреве до реализации режима теплового взрыва. Нагрев может осуществляться с различной скоростью и до температур

более 1300 °С. Получение биомедицинского материала на основе сплава титан – кобальт в режиме СВС включает приготовление экзотермической смеси исходных реагентов из порошка титана и кобальта и добавление в смесь не более 4 масс. % гидрида титана, прессование из смеси исходных порошков заготовки, размещение ее в реакторе СВС, предварительный нагрев заготовки до температуры 350–580 °С, инициирование процесса горения в инертной атмосфере (1 атм. аргона), с последующим выделением целевого продукта.

Порошки титана и кобальта использовали как отечественного, так и импортного производства: Ti (ПТС, < 25 мкм) и Co (< 2 мкм). Установка позволяла проводить эксперименты в вакууме и аргоне (1 атм.).

Структуру полученных образцов исследовали с использованием автоэмиссионного сканирующего электронного микроскопа Zeiss Ultra plus.

Результаты исследований и их обсуждение

СВС сплава на основе Ti-Co

Согласно проведенным исследованиям, полученный материал представляет собой пористый сплав, соответствующий форму-

ле TiCo, с общей пористостью 55–70 % при доле открытой пористости 90–98 %, с размерами пор 200–800 мкм, имеющими вытянутую форму. Перегородки между порами также имеют пористую структуру с преобладанием пор округлой формы, диаметром около 100 мкм.

Микроструктура сплава (рис. 1) двухфазная, на основе TiCo_x с размером зерен 10–20 мкм. В синтезированных образцах присутствуют фазы TiCo (два соединения кубического TiCo с разными параметрами ячейки $a = 2,995 \text{ \AA}$ и $a = 2,986 \text{ \AA}$), TiCo₂ (кубическая модификация, параметр ячейки $a = 6,704 \text{ \AA}$) и, возможно, TiCo₂ (гексагональная модификация, параметры ячейки $a = 4,730 \text{ \AA}$, $c = 15,423 \text{ \AA}$ (параметры ячейки взяты из базы данных PDF-2)). В объеме и по границам зерен присутствуют микропоры размером около 1–2 мкм, образованные, по-видимому, в результате разложения в процессе СВС газифицирующей добавки TiH₂.

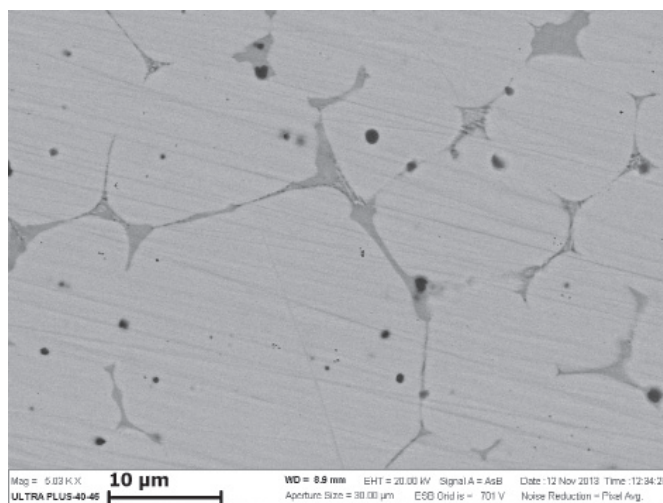


Рис. 1. Микроструктура синтезированного сплава на основе Ti-Co

Энерго-дисперсионный анализ показал небольшое различие по составу зерен TiCo_x, полученных в разных экспериментах при различных параметрах синтеза. Этот результат указывает на возможность регулирования структурой и составом при помощи технологических параметров (скорость нагрева, форма и размеры образца, среда и т.д.).

СВС пористого материала на основе Ti-Co

Согласно данным растровой электронной микроскопии (РЭМ) пористый материал на основе Ti-Co демонстрирует высокую открытую пористость (до 60%), равномерно распределенную по объему образца (рис. 2). Характерный размер пор составляет 100–200 мкм.

Наблюдается очень плотная мелкозернистая упаковка межпоровых прослоек

с размером зерен TiCo около 10 мкм, на поверхности которых также присутствуют микропоры размером около 1 мкм.

СВС наплавка (сварка, покрытие) на основе Ti-Co

Были проведены исследования по сварке (наплавке) полученного материала на основе Ti-Co с титановой подложкой (титановый сплав ВТ1-0). После проведения СВС зона контакта расплава с поверхностью титанового сплава была исследована с целью изучения особенностей процесса растекания, смачивания и взаимодействия расплава Ti-Co с титановой подложкой. При взаимодействии расплава Ti-Co с ВТ1-0 формируется переходная зона размером около 10 мкм. Вследствие полного смачивания расплавом Ti-Co титановой

подложки, которая в свою очередь, возможно, имела узкий расплавленный приповерхностный слой, зона контакта не имеет пор и других дефектов.

Обращает на себя внимание структурирование зоны перехода от титановой подложки к Ti-Co сплаву (рис. 3). Можно наблюдать по крайней мере 2–3 переходных слоя.

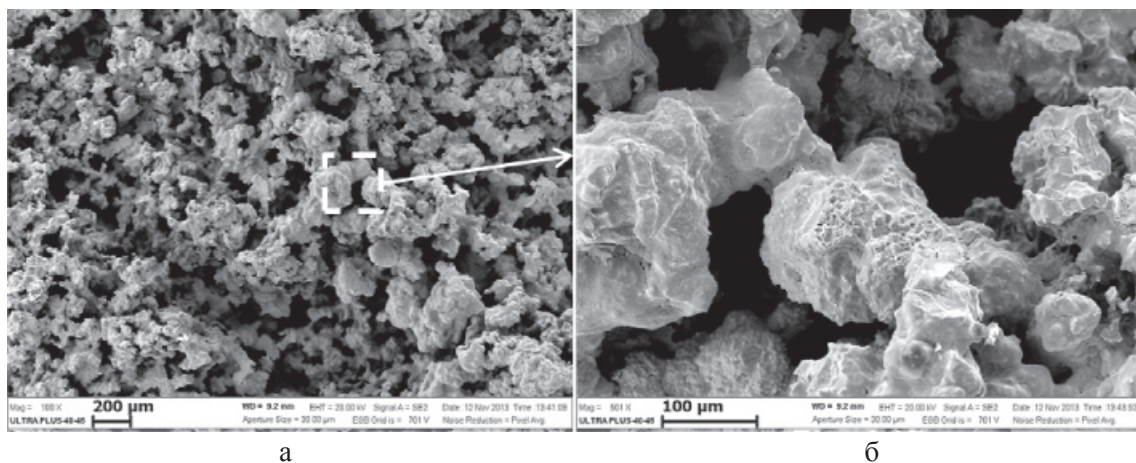


Рис. 2. Микроструктура пористого материала на основе Ti-Co

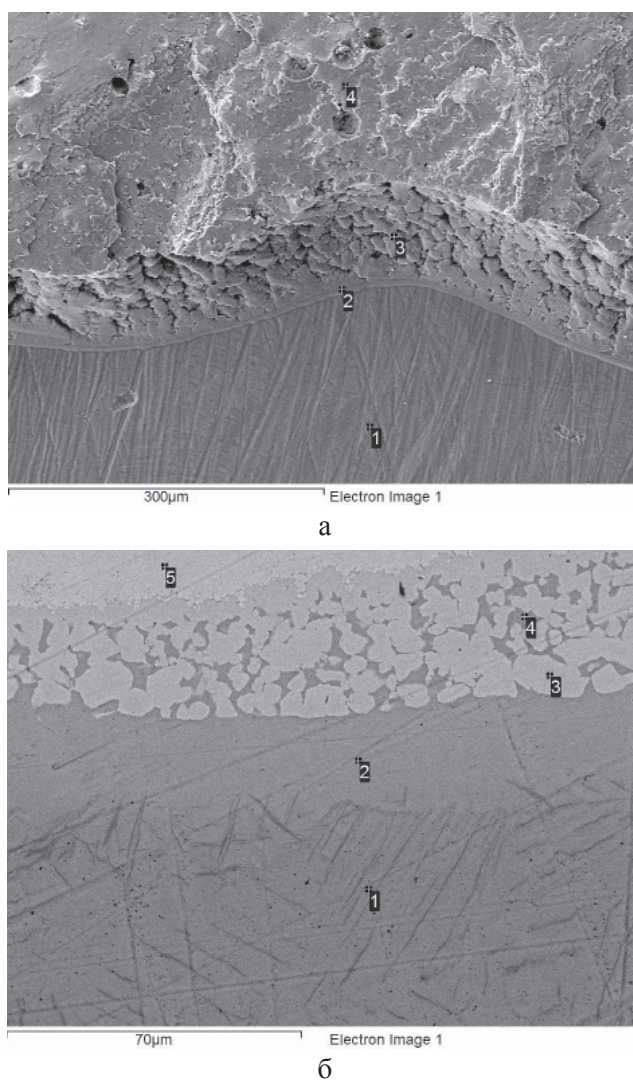


Рис. 3. Рельеф (а – вид сверху) и микроструктура (б – поперечное сечение) переходной зоны

Данные энергодисперсионного анализа (ЭДА) переходной зоны (к рис. 3)

Спектр	Данные ЭДА переходной зоны (рис. 3, а)		Данные ЭДА поперечного сечения переходной зоны (рис. 3, б)	
	Ti	Co	Ti	Co
1	100	0	99,73	0,27
2	90,37	9,63	93,34	6,66
3	65,98	34,02	63,78	36,22
4	64,32	35,68	87,70	12,30
5	–	–	45,98	54,02

Энергодисперсионный анализ подтверждает структурирование переходной зоны. Из данных микроструктуры поперечного сечения (рис. 3, 4) образцов хорошо видно, что переходная зона структурирована

на на 2 характерных слоя – слоя на основе титана с небольшим содержанием кобальта и слоя на основе Ti-Co зерен с титаном в виде связующего. Зоны достаточно узкие, толщиной не более 20 мкм.

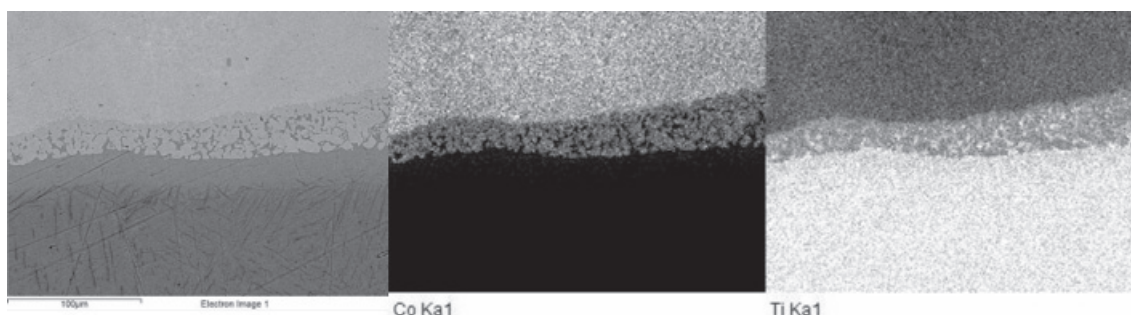


Рис. 4. Распределение элементов в переходной зоне

Данные по открытой пористости образцов Ti-Co демонстрируют возможность регулирования структурных характеристик синтезированных материалов при помощи изменения параметров синтеза и исходных размеров образцов. Пористость может варьироваться в диапазоне 12–39%, плотность составляет 6,4–6,6 г/см³.

В зависимости от режима и параметров синтеза можно синтезировать образцы различной формы и размеров. Эта возможность может быть ограничена только возможностями используемой в работе экспериментальной установки. Более подробно синтез и исследования материалов на основе Ti-Co сплавов рассмотрены в работах [1–5, 8,10].

Заключение

В данной работе на экспериментальной лабораторной установке показана возможность получения методом СВС пористых материалов на основе сплава Ti-Co. Для проведения экспериментов аналогичных промышленным условиям получения различных изделий – сплавов, пористых материалов, покрытий, сварки и наплавки, с учетом масштабного фактора (геометрических размеров) и тепловых условий про-

ведения СВС требуется более совершенное энергоёмкое оборудование. На данном оборудовании потребуются проведение дополнительных аналогичных исследований для адаптации всех параметров синтеза и получения изделий более крупных размеров.

Работа выполнена при финансовой поддержке контракта Министерства образования и науки РФ № 02.G25.31.0103 в рамках постановления Правительства Российской Федерации № 218 «О мерах государственной поддержки развития кооперации Российских высших учебных заведений и организаций, реализующих комплексные проекты по созданию высокотехнологичного производства».

Список литературы

1. Вадченко С.Г., Камынина О.К., Сычев А.Е., Крылова Е.А., Плащина И.Г., Селезнева И.И., Григорьян А.С., Топоркова А.К. Способ получения биомедицинского материала и материал, полученный этим способом // Патент RU 2341293, рег. 20.12.2008.
2. Камынина О.К., Вадченко С.Г., Сычев А.Е., Рогаев А.С. // Патент RU 2310548. Рег. 2007.11.20.
3. Камынина О.К., Сычев А.Е., Вадченко С.Г., Сачкова Н.В., Балахина Е. Н., Плащина И.Г., Крылова Е.А., Селезнева И. И., Коновалов А.Н. // Альманах клинической медицины. – 2008. – Т. 17, Ч. 2. – С. 68–72.

4. Крылова Е.А. и др. Способ получения микрогранул на основе гидроксипатита кальция // Патент RU № 2235061 зарегистрирован в Госреестре РФ 27. 08. 2004 г.

5. Крылова Е.А., Плащина И.Г., Камынина О.К., Вадченко С.Г., Сычев А.Е., Сачкова Н.В., Воложин Г.А., Иванов А.А., Крылов С.Е. // Вторая международная научно-практическая конференция «Медбиотек», Перспективы развития биотехнологии в России, 1–2 декабря 2005. – Пушкино, Россия. – С. 14.

6. Bauer T.W., Muschler G.F. Bone graft materials: an overview of the basic science // *Clin Orthop Rel Res.* – 2000. – Vol. 371. – P. 10–27.

7. Ilan D.I., Ladd A.L. Bone Graft Substitutes // *Operative Techniques in Plastic and Reconstructive Surger.* – 2003. – Vol. 9. – P. 151–160.

8. Krylova E.A., Plashchina I.G., Ivanov A.A., Kamynina O.K., Sytshev A.E., Vadchenko S.G., Selezneva I.I., Davydova G.A. // *In Proceed. of COST 865, April.* – 2007. – Lisbon, Portugal. – P. 34–38.

9. Simske S.J., Ayers R.A., Bateman T.A. Porous materials for bone engineering // *Mater Sci Forum.* – 1997. – Vol. 250. – P. 151.

10. Sytshev A.E., Vadchenko S.G., Kamynina O.K., Balikhina E.N., Plashchina I.G., Krylova E.A., Grygor'yan A.S., Toporkova A.K., Kononov A.N., Selezneva I.I. // *Cell Technologies in Biology and Medicine.* – 2009. – № 1. – P. 160–165.

References

1. Vadchenko S.G., Kamynina O.K., Sychev A.E., Krylova E.A., Plashchina I.G., Selezneva I.I., Grigor'jan A.S., Toporkova. *Patent RU no. 2341293, 20.12.2008.*

2. Kamynina O.K., Vadchenko S.G., Sychev A.E., Rogachev A.S. *Patent RU 2310548, 20.11.2007.*

3. Kamynina O.K., Sychev A.E., Vadchenko S.G., Sachkova N.V., Balikhina E.N., Plashchina I.G., Krylova E.A., Selezneva I.I. *Al'manah klinicheskoy mediciny.* 2009, vol. 17(2), pp. 68–72.

4. Krylova E.A. et al. The method of obtaining the microgranules based on calcium hydroxyapatite. *Patent RU no. 2235061, 27. 08. 2004.*

5. Krylova E.A., Plashchina I.G., Kamynina O.K., Vadchenko S.G., Sytshev A.E., Sachkova N.V., Volozhin G.A., Ivanov A.A., Krylov S.E. *Vtoraja mezhdunarodnaja nauchno-prakticheskaja konferencija «MEDBIOTEK, Perspektivy razvitiya biotekhnologii v Rossii»* (Second international scientific-practical conference «Mediatek», perspectives of development of biotechnology in Russia), 1–2 dec. 2005, Pushino, Russia, pp. 14.

6. Bauer T.W., Muschler G.F. Bone graft materials: an overview of the basic science. *Clin Orthop Rel Res.* 2000, vol. 371, pp. 10–27.

7. Ilan D.I., Ladd A.L.. Bone Graft Substitutes. *Operative Techniques in Plastic and Reconstructive Surgery*, 2003, vol. 9, pp. 151–160.

8. Krylova E.A., Plashchina I.G., Ivanov A.A., Kamynina O.K., Sytshev A.E., Vadchenko S.G., Selezneva I.I., Davydova G.A. *In Proceed. of COST 865, April, 2007, Lisbon, Portugal,* pp. 34–38.

9. Simske S.J., Ayers R.A., Bateman T.A. Porous materials for bone engineering. *Mater Sci Forum.* 1997, vol. 250, pp. 151.

10. Sychev A.E., Vadchenko S.G., Kamynina O.K., Balikhina E.N., Plashchina I.G., Krylova E.A., Grigor'jan A.S., Toporkova A.K., Kononov A.N., Selezneva I.I. *Nauchno-prakticheskaja konferencija «Innovacii RAN-2007»* (Scientific-practical conference «Innovations RAS – 2007»), 7–9 nov. 2007, Chernogolovka, Russia.

Рецензенты:

Рогачев А.С., д.ф.-м.н., профессор, заведующий лабораторией, ФГБУН «Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения» Российской академии наук, г. Черноголовка;

Щербаков В.А., д.ф.-м.н., профессор, заведующий лабораторией, ФГБУН «Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения» Российской академии наук, г. Черноголовка.

Работа поступила в редакцию 28.12.2014.