

На правах рукописи

Егоров Алексей Александрович

ДИСПЕРСНО-УПРОЧНЕННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА  
ОСНОВЕ ГИДРОКСИАПАТИТА

Специальность 05.17.11 – Технология силикатных и тугоплавких  
неметаллических материалов

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Москва 2012

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук.

Научный руководитель: доктор технических наук, член-корреспондент РАН  
Баринов С. М.

Официальные оппоненты: доктор технических наук  
Красный Б.Л.  
ЗАО НТЦ Бакор

кандидат технических наук,  
Строгонова Е.Е.  
Российский химико-технологический университет имени Д.И.Менделеева

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Воронежский государственный университет»

Защита диссертации состоится « » \_\_\_\_\_ 2012 г. в « » часов на заседании специализированного совета Д 002.060.04 в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук по адресу: 119991, г. Москва, Ленинский проспект, д.49.

С диссертацией можно ознакомиться на сайте института и сайте совета молодых ученых ИМЕТ РАН:  
<http://www.imet.ac.ru/>.

Автореферат разослан « » \_\_\_\_\_ 2012 г.

Ученый секретарь диссертационного совета  
кандидат технических наук

В.С. Комлев

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### Актуальность проблемы.

Значительная часть населения подвержена заболеваниям костных тканей, связанных с воспалительными процессами, онкологией и травмами. Лечение заболеваний костных тканей, особенно злокачественных опухолей, часто требует хирургических вмешательств, приводящих к обширным послеоперационным дефектам. Проблемой является восстановление нарушенных функций органов для обеспечения комфортности жизни пациента.

Для заполнения костных дефектов и восстановления костной ткани применяют материалы на основе гидроксиапатита (ГА), которые являются аналогом минеральной составляющей костной ткани. Однако серьезным препятствием для их применения является низкий уровень механических свойств. Одним из способов решения проблемы является создание композиционных материалов.

Известно, что прочность и трещиностойкость ГА может быть повышена посредством его армирования дисперсными частицами неорганических соединений. Наиболее эффективным может быть армирование диоксидом циркония тетрагональной модификации, а также пластичными металлическими частицами, особенно биологически совместимым титаном.

Обычно дисперсно-упрочненные материалы изготавливают по керамической технологии, включающей операцию высокотемпературной термической обработки для спекания порошков. Температура спекания ГА составляет 1150-1250°C. При этих температурах происходят процессы взаимодействия между матрицей (ГА) и армирующей фазой, с возможным изменением фазового состава компонентов. В системах ГА-Ti и ГА-ZrO<sub>2</sub> такие превращения не изучены. Альтернативой может являться цементная технология, в которой формирование ГА происходит при комнатной температуре в результате химического взаимодействия в вяжущих системах, а армирующая фаза (заполнитель) вводится в качестве компонента твердой фазы системы. Такие “бетоны” на основе ГА и Ti ранее изучены не были.

Разработка новых композиционных материалов на основе ГА, сочетающих биосовместимость и высокие механические характеристики, является актуальной, пока еще не решенной задачей. Для их создания необходимо провести исследования физико-химических процессов, происходящих в соответствующих системах, влияния вида и количества

армирующего компонента на микроструктуру, фазовый состав и механические характеристики материалов.

**Цель работы:** разработка основ технологии высокопрочных дисперсно-упрочненных композиционных керамических и цементных материалов на основе гидроксипатита.

Для достижения указанной цели в работе решались следующие основные задачи:

- исследование взаимодействия между гидроксипатитом, фторгидроксипатитом (ФГА) и титаном в широком интервале температур;
- выявление закономерностей формирования микроструктуры и исследование механических свойств керамических материалов на основе гидроксипатита, дисперсно-упрочненных титаном и диоксидом циркония;
- установление влияния состава и микроструктуры на механические свойства керамических материалов;
- развитие технологии цементных материалов на основе гидроксипатита, дисперсно-упрочненных титаном и керамическими частицами гидроксипатита;
- выявление влияния состава и микроструктуры цементных материалов на их механические свойства.

**Научная новизна** полученных результатов заключается в следующем:

1) Выявлены фазовые превращения, происходящие при термической обработке в интервале 700-1200°C в системе ГА- Ti. Установлено, что при температурах 800°C и выше титан полностью окисляется, продуктами взаимодействия является  $TiO_2$  и  $CaTiO_3$ . Создание восстановительной атмосферы за счет использования углеродной засыпки не предотвращает окисление, но ингибирует термическое разложение ГА.

2) В системе ФГА-Ti, в которой ФГА более термодинамически устойчив по сравнению с ГА, также не удается предотвратить полного окисления титана в интервале 700-1000°C. Однако апатитовая фаза сохраняется при температурах выше на 200°C чем в системе ГА-Ti.

3) Методом горячего прессования при использовании нанодисперсного порошка ГА совместно со спекающими легкоплавкими добавками на основе карбонатов щелочных и щелочноземельных металлов удалось получить плотные прочные композиты ГА-Ti при температуре 600°C с сохранением металлического титана. Данные материалы характеризуются прочностью при изгибе до 140 МПа и трещиностойкостью  $3,5 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$ , что выше соответствующих значений (55 МПа и  $1,3 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$ ) для неармированных керамических материалов.

4) Введение тонкодисперсных частиц частично стабилизированного диоксида циркония тетрагональной модификации в количестве до 10 масс.%, а ГА матрицу позволило повысить трещиностойкость до 5,5-6,0 МПа·м<sup>1/2</sup>.

5) Введение до 20 масс.% частиц порошка ГА в цемент на основе ГА приводит к увеличению прочности цемента при сжатии в 1,5 раза (до 90 МПа). При использовании в качестве упрочняющей добавки частиц титана прочность при сжатии цементов на основе ГА повышена в 2 раза (до 120 МПа), при этом трещиностойкость возросла в 1,2 раза до 0,67 МПа·м<sup>1/2</sup>. Зависимость прочности цементных композиционных материалов от содержания упрочняющей дисперсной фазы немонотонна; положение максимума зависит от вида и дисперсности армирующей фазы: для цементов с частицами ГА более эффективным является армирование тонкими частицами, а для материалов, армированных титаном - крупными частицами, различие обусловлено химического взаимодействия компонентов соответствующих систем.

**Практическая значимость** работы состоит в следующем:

Разработаны составы и основы технологии новых биосовместимых композиционных материалов, имеющих в 2-3 более высокий уровень прочности и трещиностойкости по сравнению с таковыми неармированных матричных материалов. Испытаниями *in vitro* доказана стабильность их структуры и свойств в течение длительных периодов времени. Материалы состоят из биологически совместимых компонентов, возможность применения которых для замещения костных тканей была ранее доказана доклиническими испытаниями.

**На защиту выносятся:**

1) Результаты физико-химического исследования взаимодействия между ГА или ФГА с титаном при высоких температурах.

2) Результаты исследований по технологии керамических композиционных материалов, упрочненных частицами титана и ZrO<sub>2</sub>, и результаты исследования их микроструктуры, фазового состава и механических свойств.

3) Результаты разработок технологии цементных композиционных материалов, армированных частицами ГА, титана, и результаты исследования их микроструктуры и механических свойств.

**Апробация работы и публикации.** Материалы диссертационной работы доложены на конференциях: Всероссийское совещание «Биокерамика в медицине» Москва, ИПК РАН, 2006; международная конференция «Деформация и разрушение порошковых материалов»

Словакия, Стара Лесна, 2008; международная конференция «Керамика, клетки и ткани» Италия, Фаэнца, 2009; Всероссийское совещание «Биоматериалы в медицине» Москва, ИМЕТ РАН, 2009; «Нанотехнологии в онкологии» Москва, МНИОИ им П.А. Герцена, 2009, 2010; «Всероссийские конференции аспирантов и молодых научных сотрудников» Москва, ИМЕТ РАН, 2008, 2009, 2010; I Международная конференция «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества» Суздаль, 2010.

Работа выполнена в соответствии с планом НИР Учреждения Российской Академии наук Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН; поддержана проектами программы Президиума РАН П7, Отделения химии и наук о материалах 2ОХ; проектом программы Президиума РАН Фундаментальные науки – медицине; грантами РФФИ № 06-03-08028офи, № 08-08-00224-а; ГК 16.512.12.2011.

Основное содержание работы изложено в 12 научных работах (1 патент), 7 из которых - в списке отечественных журналов, рекомендованных ВАК.

**Структура и объем работы.** Диссертация состоит из введения, 5 глав, выводов и списка используемой литературы, включающего 108 наименований. Диссертация содержит 108 страниц, в том числе 1 таблицу, 32 рисунка.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы диссертации, сформулированы цель и решаемые в работе задачи.

В первой главе представлен аналитический обзор литературы по композиционным кальций-фосфатным материалам, предназначенным для использования в качестве имплантатов. Приведены данные о составе, структуре и свойствах естественной костной ткани. Описаны свойства и структура ГА, методы синтеза ГА, ФГА. Рассмотрены известные подходы к созданию композиционных материалов. На основании данных литературного обзора сформулированы цели и задачи исследования.

Во второй главе описаны материалы для исследования, приведены сведения по исходным реагентам и синтезу фосфатов кальция. Описаны методики измерения удельной поверхности, размера частиц, проведения рентгенофазового анализа (РФА), ИК-спектроскопии, термогравиметрического (ТГ) и дифференциального термического анализа (ДТА), сканирующей электронной микроскопии с локальным анализом.

В работе использовали следующие реагенты: нитрат кальция, гидрофосфат аммония, 25%-ный водный раствор аммиака, этиловый спирт. Порошок титана марки ВТ-01 рассеянный на фракции 1-5, 40-60, 90-120, 300-400 мкм. Порошок ГА получали помолом плотноспеченных керамических образцов термообработанных при температуре 1300°C и просеиванием через сита с разным размером ячейки. ZrO<sub>2</sub> (частично стабилизированный 3 мол.% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) со средним размером частиц 50-100 нм.

Площадь удельной поверхности (УП) порошков определяли методом низкотемпературной адсорбции азота по методу Брунауэра-Эммета-Теллера (БЭТ) на приборе Tristar Micromeritics. Размер частиц определяли на лазерном анализаторе Analysette 22. Рентгенофазовый анализ проводили на дифрактометре Shimadzu D-6000. Идентификацию фаз осуществляли по картотеке JCPDS. ИК-спектроскопические исследования проводили в KBr на спектрометре Nicolet Avatar 330 FT-IR. ДТА и ТГ проводили на приборе синхронного термического анализа STA 409 Luxx в температурном диапазоне от комнатной до 1200 °C при скорости нагревания 10 °/мин.

Морфологию и микроструктуру композиционных материалов исследовали на сканирующих электронных микроскопах LEO 1420 Carl Zeiss, Leo Supra 50 VP и просвечивающем электронном микроскопе ЕМВ-100BR с приставкой для дифракции электронов EG-100M. Изучали также поверхность излома образцов композита.

Испытания для определения прочности при сжатии, при изгибе и трещиностойкости проводили на испытательной машине Instron 5581. Точность измерения нагрузки 0,25%. Скорость нагружения составляла 0,5 мм/мин. Испытания на трещиностойкость проводили на образцах с прямым боковым надрезом (SENB-метод).

В третьей главе описаны результаты исследования взаимодействия ГА с титаном в различных условиях, моделирующих условия изготовления материалов.

Для этого порошки ГА или ФГА со средним размером частиц 40-60 нм, полученные методом осаждения, смешивали с порошком Ti, имеющими средний размер частиц 5 мкм, в массовом соотношении 50:50 в планетарной мельнице в тефлоновых барабанах корундовыми шарами. Полученные смеси подвергали термообработке в различных атмосферах.

Смесь ГА-Ti подвергали термообработке на воздухе при температурах 700, 800, 900, 1000, 1100, 1200°C с изотермической выдержкой в течении 1,5 часов при каждой температуре. Дифрактограммы

исходной смеси и образцов после термообработок при различных температурах приведены на рис. 1а.

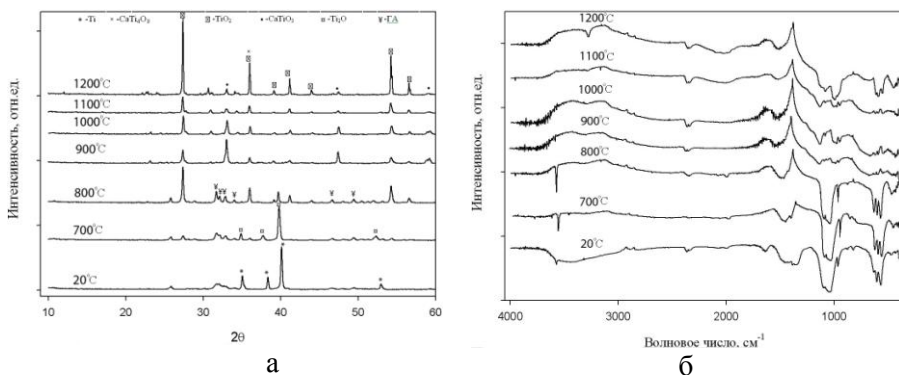


Рис. 1. (а) Дифрактограммы и (б) ИК-спектры смеси порошков титана и гидроксиапатита после термообработки на воздухе.

На дифрактограмме от исходной смеси присутствуют максимумы, характерные для гексагональной модификации титана, и размытое гало в области  $2\theta$  31-34°, присущее нанокристаллическому ГА. Для продукта взаимодействия ГА с титаном при 700°C основной пик Ti при  $2\theta$  около 40° смещается в сторону меньших углов и его положение становится характерным для субоксида титана Ti<sub>2</sub>O. Можно отметить также появление пика TiO<sub>2</sub> слабой интенсивности вблизи  $2\theta$  27°. При 800°C происходит дальнейшее окисление, о чем свидетельствует повышение интенсивности дифракционных максимумов от TiO<sub>2</sub>. Гало при  $2\theta$  31-34° превращается в характерный для кристаллического ГА квадруплет. При температуре 900°C титан практически полностью окисляется, исчезают рефлексы от субоксида. Это косвенно подтверждается данными ДТА и ТГ (рис. 2). Экзотермический эффект обусловлен окислением титана до субоксида и, затем, до рутила в диапазоне 700-800°C, при этих же температурах происходит прирост массы, связанный с окислением. При температуре 900°C происходит взаимодействие между ГА и TiO<sub>2</sub> с образованием новой фазы: титаната кальция (CaTiO<sub>3</sub>), и исчезают рефлексы от гидроксиапатита. При дальнейшем повышении температуры от 900 до 1200°C интенсивность дифракционных максимумов от рутила возрастает, а от титаната кальция – снижается, что может быть связано с термическим разложением последнего. В образцах, подвергнутых термообработке при температуре 1200°C, присутствуют только две кристаллические фазы: TiO<sub>2</sub> и CaTiO<sub>3</sub>. Согласно



данным ИК-спектроскопии (рис. 1 б), исходный порошок апатита является карбонат-содержащим ГА. Полосы в диапазоне  $1540-1300\text{ см}^{-1}$  характерны для моды  $\nu_3$  колебаний  $\text{CO}_3$ -групп.

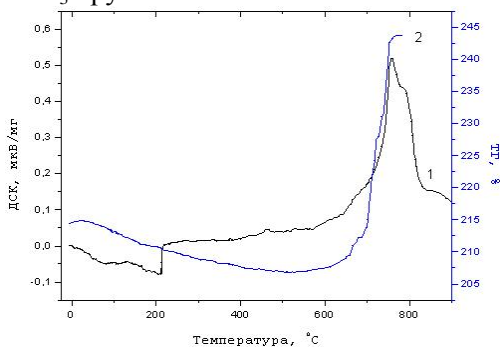


Рис. 2. Кривые ДТА (1) и ТГ (2) смеси порошков титана и гидроксиапатита при непрерывном нагреве на воздухе.

При температурах выше  $900^\circ\text{C}$  в спектре исчезает полоса деформационных колебаний ОН-групп при  $3571\text{ см}^{-1}$ . При  $900^\circ\text{C}$  существенно трансформируются полосы  $\nu_4$ -моды колебаний  $\text{PO}_4$ -групп, расположенные в интервале волновых чисел  $660-520\text{ см}^{-1}$  и  $\nu_3$ -моды при  $1080-1030\text{ см}^{-1}$ . Это может свидетельствовать о термическом разложении ГА в результате его взаимодействия с титаном.

Количество  $\text{CaTiO}_3$  при термообработке в диапазоне температур  $900-1200^\circ\text{C}$  уменьшается с повышением температуры, что может быть связано с растворением компонентов в образующейся жидкой стеклофазе.

Для установления возможности сохранения металлического титана на следующем этапе были проведены исследования системы ГА-Тi в углеродной засыпке.

Основное различие в дифрактограммах смесей после термообработки на воздухе и в среде оксидов углерода (рис.3.а) обнаруживается при температурах выше  $800^\circ\text{C}$ : спекание в углеродной засыпке позволяет предотвратить полное разрушение структуры ГА при температурах до  $1200^\circ\text{C}$  (наличие квадруплета при  $2\theta\ 31-34^\circ$ ). Окисление Тi при обжиге смеси в углеродной засыпке начиналось при  $700^\circ\text{C}$  с образованием оксида титана  $\text{Ti}_2\text{O}$  и незначительного количества  $\text{TiO}_2$ . Интенсивность рефлексов, принадлежащих диоксиду титана, уменьшалась, а рефлексов, соответствующих субоксиду титана, — возрастала с повышением температуры от  $800$  до  $1100^\circ\text{C}$  при термообработке в углеродной засыпке. Это связано с тем, что при температурах выше  $900^\circ\text{C}$

монооксид углерода CO, образующийся в результате сгорания углеродной засыпки в условиях недостатка кислорода, взаимодействует с диоксидом титана с образованием его субоксида.

Следует отметить появление при 1100-1200°C на дифрактограмме широкого максимума в районе  $2\theta$  43°, соответствующего титанату кальция  $\text{CaTi}_4\text{O}_9$  с низким содержанием кальция.

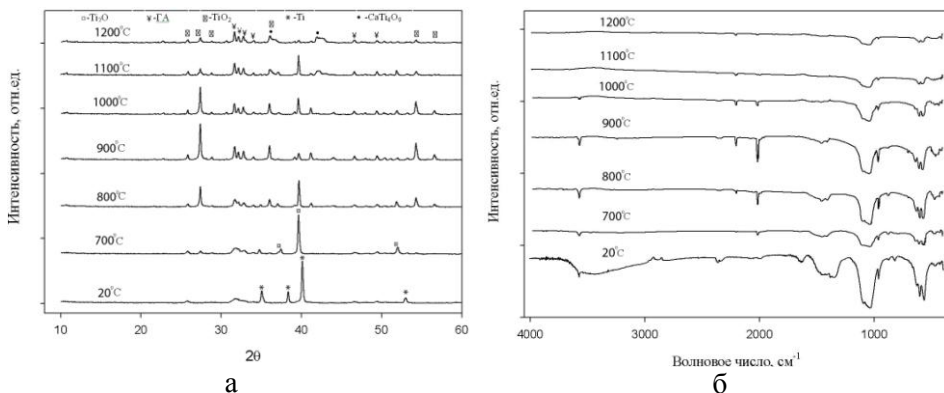


Рис. 3. (а) Дифрактограммы и (б) ИК-спектры смеси порошков после термообработки в углеродной засыпке.

При обжиге в углеродной засыпке полоса колебаний ОН-групп сохраняется при температурах до 1000°C (рис. 3 б).

Таким образом, использование углеродной засыпки предотвращает процесс разложения ГА при температурах обжига до 1100°C. Можно отметить также отсутствие образования карбида титана при обжиге в углеродной засыпке.

На следующем этапе проводили исследования при обжиге в вакууме, которые показали, что до 900°C в течение 1 часа взаимодействия между ГА и Ti не происходит. Однако с увеличением выдержки до 2 часов или при увеличении температуры наблюдается их взаимодействие с образованием  $\beta$  – трикальцийфосфата ( $\beta$  –ТКФ), тетракальцийфосфата (ТТКФ) и оксида титана. Этот эффект объясняется высокой активностью к окислению титана, который взаимодействует с содержащимися в ГА ОН-группами.

ФГА более термодинамически стабильное соединение по сравнению с ГА. При исследовании взаимодействия ФГА с титаном использовали ФГА  $(\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_{2-x}\text{F}_x)$  с  $x = 0,1$ , получаемого методом осаждения аммиаком из водных растворов нитрата кальция, гидрофосфата аммония и фторида

аммония. По данным химического анализа, содержание фтора в продукте синтеза было 0,356 масс.%, что близко к расчетному.

Как показали исследования дифрактограмм (рис. 4 а), в исходной смеси ФГА-Ті присутствуют максимумы, характерные для титана, и размытое гало в области 31-34°, соответствующее нанокристаллическому ФГА. После термообработки на воздухе системы ФГА с титаном при 700°C основной пик Ті смещается в сторону меньших углов, что может быть обусловлено образованием твердого раствора кислорода в титане и субоксида титана  $TiO_{0,325}$  (характерный пик при  $2\theta$  39,98°). Можно также отметить появление пика  $TiO_2$  слабой интенсивности при  $2\theta$  около 27°. При 800°C происходит повышение интенсивности дифракционных максимумов  $TiO_2$ . Гало при  $2\theta$  31-34° превращается в характерный для кристаллического ФГА квадруплет. При температуре 900°C рефлексы от субоксида титана исчезают, присутствуют рефлексы, характерные для рутила  $TiO_2$ .

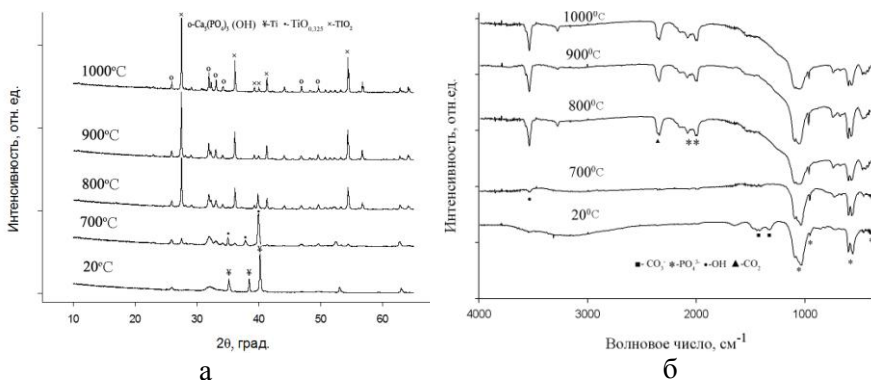


Рис. 4. (а) Дифрактограммы и (б) ИК-спектры смеси порошков после термообработки на воздухе.

Эти процессы подтверждаются данными дифференциально-термического (ДТА) и термогравиметрического (ТГ) анализа (рис. 5).

Экзотермический эффект в диапазоне 700-800°C и прирост массы около 25% обусловлены окислением титана до рутила. При температурах выше 1000°C на кривых ДТА и ТГ изменений не происходит, так как фазовый состав остается постоянным.

Особенностью ИК-спектров исходной смеси (рис. 4 б) является отсутствие полосы колебаний ОН-групп при 630  $cm^{-1}$ , что характерно для ФГА. В спектрах исходных порошков имеются полосы поглощения при 576 и 602  $cm^{-1}$  (мода  $\nu_4$  колебаний  $PO_4$ -групп), 962  $cm^{-1}$  ( $\nu_4$   $PO_4$ -групп), 1040 и

1094  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_3$   $\text{PO}_4$ -групп), а также полосы в области 1540-1300  $\text{cm}^{-1}$ , соответствующие моде  $\nu_3$  колебаний  $\text{CO}_3$ -групп.

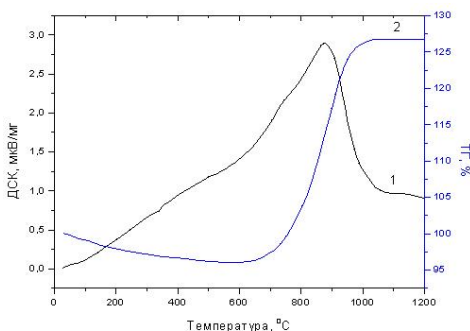


Рис. 5. Кривые ДТА (1) и ТГ (2) смеси порошков титана и фторгидроксиапатита при непрерывном нагреве на воздухе.

Вероятно, наличие карбонатных групп в исходном материале является следствием взаимодействия продукта синтеза с диоксидом углерода, содержащимся в атмосфере. При увеличении температуры термической обработки выше  $700^\circ\text{C}$  колебательные моды, характерные для  $\text{CO}_3$ -групп, исчезают с одновременным появлением выраженной полосы деформационных колебаний ОН-групп при  $3570\text{ cm}^{-1}$ . Это можно объяснить разложением карбонат-замещенного ГА и замещением позиций карбонатных групп гидроксильными группами. Усиление интенсивности полосы поглощения ОН-групп происходит с одновременным исчезновением широкой полосы поглощения, характерной для адсорбированной воды (в области около  $3430\text{ cm}^{-1}$ ), которая является источником гидроксильных групп. При этом также появляются полосы при  $2142$ ,  $2080$  и  $2000\text{ cm}^{-1}$ , соответствующие колебаниям фосфатных групп, устойчивых в области высоких температур до  $1000^\circ\text{C}$ , а также полосы поглощения при  $2340$  и  $2345\text{ cm}^{-1}$ , которые можно отнести к абсорбированному диоксиду углерода.

Сравнение данных для ФГА-Ті и системы ГА- Ті показывает существенное отличие влияния температуры на формирование фаз и взаимодействие между компонентами в этих системах. Так, в материале ФГА-Ті происходит окончательное формирование ФГА при температурах выше  $800^\circ\text{C}$ , при этом отсутствует взаимодействие между компонентами материала до температур  $1000^\circ\text{C}$ . Для системы ГА- Ті при температурах выше  $800^\circ\text{C}$  происходит одновременно разложение ГА и окисление титана, которое заканчивается при  $900^\circ\text{C}$ . При этом в результате взаимодействия между оксидом титана и продуктами разложения ГА образуется титанат

кальция, который становится доминирующей фазой. При температурах более 900°C характерно формирование аморфной стеклофазы, доминирующей при температурах выше 1000°C. Количество  $\text{CaTiO}_3$  в диапазоне температур 900-1200°C уменьшается с 60 масс.% при 900°C до 10 масс.% при 1200°C. Это связано с образованием высокотемпературного расплава, в котором в процессе нагрева растворяются титанат кальция и компоненты, образующиеся в процессе разложения ГА. Таким образом, конечный продукт взаимодействия между ГА и Ti в основном состоит из 2-х фаз – стеклофазы и оксида титана. Общим для двух рассматриваемых композиционных систем является окисление титана до субоксида при 700°C и полное его окисление до  $\text{TiO}_2$  при 800-900°C. Таким образом, спеканием на воздухе композиционной смеси с ФГА в качестве фосфатно-кальциевой составляющей не удастся сохранить металлический титан в качестве дисперсной упрочняющей компоненты композиционного материала. Однако получаемые в этой системе материалы, как можно ожидать, обладают более высокой химической стабильностью по сравнению с материалами, получаемыми спеканием в системе ГА – титан.

В четвертой главе описаны результаты исследования влияния Ti и  $\text{ZrO}_2$  на механические свойства керамического композиционного материала.

Проводили исследования влияния частиц частично стабилизированного  $\text{ZrO}_2$  (t-  $\text{ZrO}_2$ ) на механические свойства материала на основе ГА, спекающегося при низких температурах. Снижение температуры достигали за счет использования нанодисперсного ГА и легкоплавкой добавки  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , которую вводили в количестве до 5-7 масс.%.

Порошок ГА смешивали с  $\text{ZrO}_2$  (частично стабилизированный 3 мол.%  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ), имеющим средний размер частиц 50-100 нм, в различном массовом соотношении в планетарной мельнице. Далее полученную смесь формовали при удельном давлении 100 МПа. Спекание проводили в камерной печи в воздушной атмосфере в интервале температур 700-1350°C.

При 1350°C рис. 7 появилось незначительное количество до 5-10 масс.%  $\alpha$  и  $\beta$  –ТКФ в результате термического разложения ГА. Введение добавки на основе системы  $\text{K}_2\text{CO}_3$  в количестве до 5-7 масс.% позволило снизить температуру спекания до 720-760°C.

Добавление частиц  $\text{ZrO}_2$  (10, 20, 50 масс.%) в ГА препятствует процессу спекания, так, даже при 1350°C усадка обжигаемых образцов, содержащих 10 масс. %  $\text{ZrO}_2$ , составляла 8-10%. Дальнейшее исследование механических свойств проводили на образцах, спеченных при 760°C введением добавки  $\text{K}_2\text{CO}_3$ . Наиболее высокие значения трещиностойкости до  $5,8 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$  были достигнуты при введении 10-20 масс.%  $\text{ZrO}_2$ .

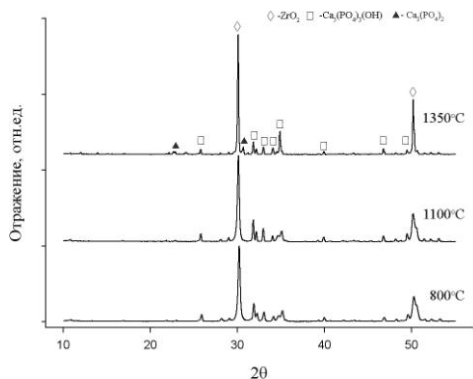


Рис. 7. Дифрактограммы смеси порошков  $ZrO_2$  и гидроксиапатита после термообработки на воздухе.

При дальнейшем увеличении содержания  $ZrO_2$  до 30 масс.% значение трещиностойкости резко снижалось до  $3 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$ . При увеличении количества  $ZrO_2$  до 10 – 20 масс.% происходит увеличение трещиностойкости, свойственное трансформационно-упрочненным керамическим материалам. Падение значений трещиностойкости при содержании  $ZrO_2$  более 20 % связано, по-видимому, с увеличением пористости (Рис. 9 б).

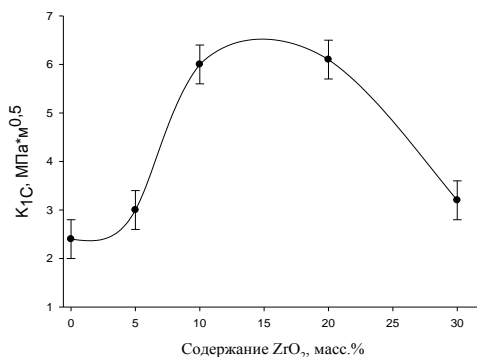


Рис. 8. Зависимость трещиностойкости от содержания  $ZrO_2$ .

Прочность при изгибе (рис. 9 а) при увеличении содержания  $ZrO_2$  от 0 до 30 масс.% монотонно снижается от 66 до 40 МПа. Уменьшение значений прочности материалов вызвано повышением пористости (рис. 9 б) от 0 до 15%.

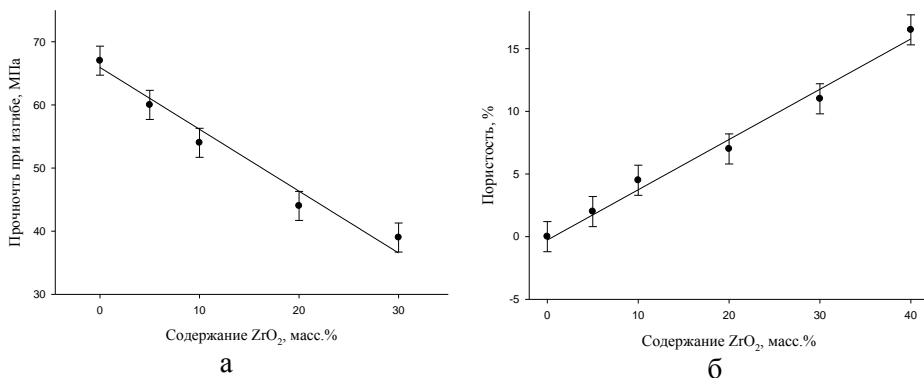


Рис. 9. Зависимость (а) прочности при изгибе и (б) пористости от содержания ZrO<sub>2</sub>.

Таким образом, введение добавки ZrO<sub>2</sub> в количестве до 20 масс.% позволяет повысить трещиностойкость почти в 3 раза, при этом прочность снизилась незначительно: с 66 до 55 МПа. Важно отметить, что одним из основных критериев, определяющих надежность и долговечность имплантата, является его трещиностойкость. Поэтому достигнутое существенное повышение трещиностойкости до 5,8 МПа·м<sup>1/2</sup> (10 масс.% ZrO<sub>2</sub>) при достаточно высоком значении прочности при изгибе 55-60 МПа, позволяет сделать вывод о перспективности разработанных материалов для костных имплантатов.

На следующем этапе было проведено спекание композиционных образцов ГА-титан. С целью предотвращения окисления титана спекание проводили при низкой температуре 550, 600°C в защитной атмосфере аргона методом горячего прессования (ГП), при P=20-30 МПа. Титан вводили в виде частиц размером 1-5, 40-60, 300-400 мкм в количестве до 40 масс.%, Для снижения температуры спекания вводили добавку на основе системы Na-K-Li-F (температура плавления около 540-560°C), которая интенсифицирует процесс уплотнения вследствие образования жидкой фазы.

По данным РФА полученные композиционные материалы содержат только две фазы: титан и гидроксиапатит (рис. 10). Окисления титановых частиц не наблюдалось даже при наиболее высокой температуре термообработки 600°C.

Согласно результатам механические испытания (рис. 11 а), введение титана (300-400 мкм) в количестве до 20 масс.% практически не влияет на

прочность при изгибе. Дальнейшее увеличение количества титана приводит к снижению прочности с 52 (20 масс.%) до 43 (40 масс.%).

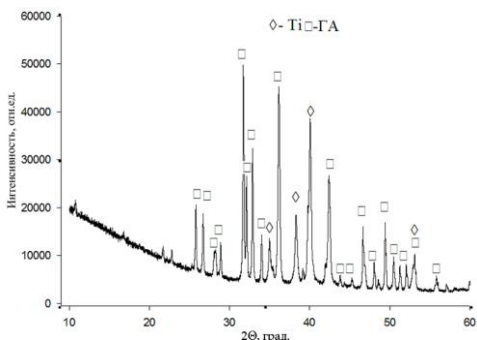


Рис. 10. Дифрактограмма поверхности композиционного материала ГА-Тi 40 масс.%.

Также прочность несколько снижалась при увеличении содержания титана с уменьшением температуры спекания с 600 до 550°C.

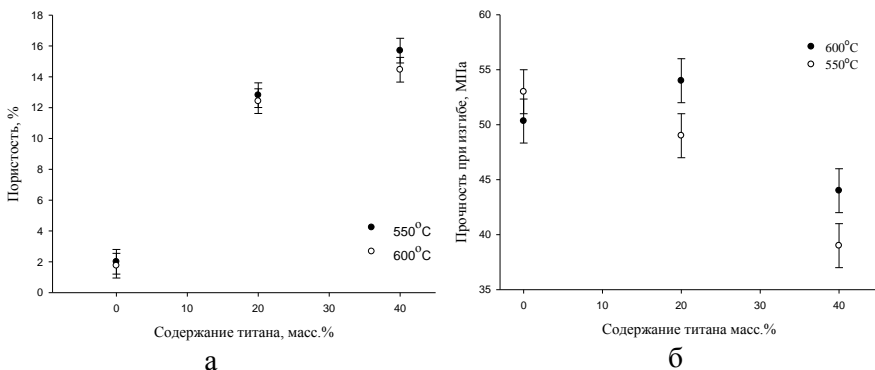


Рис. 11. Зависимость (а) прочности при изгибе и (б) пористости от содержания титана.

Снижение прочности объясняется увеличением пористости при увеличении количества титанового порошка (рис. 11 б), так и снижении температуры спекания.

С целью снижения пористости композиционных материалов в дальнейшем было увеличено количество добавки с 3 до 4 масс.% и давление до 30 МПа, при температуре спекания 600°C. В результате были получены



плотные образцы с открытой пористостью менее 1% и однородной микроструктурой. Для данной серии образцов характерно увеличение прочности с повышением количества титана (рис. 12). Так, наибольшая прочность до 140 МПа достигнута при введении 40 масс.% частиц титана, что более чем в 2 раза больше по сравнению с образцами, не содержащими титан. При этом с увеличением размера частиц титана от 1-5 до 40-60 и до 300-400 мкм прочность снижалась от 140 до 125 и до 110 МПа, соответственно. Использование более дисперсных порошков позволяет более равномерно распределить их по объему матрицы и в результате получить более однородную структуру образцов, что позволяет повысить прочность по сравнению с материалами, содержащими более крупные частицы.

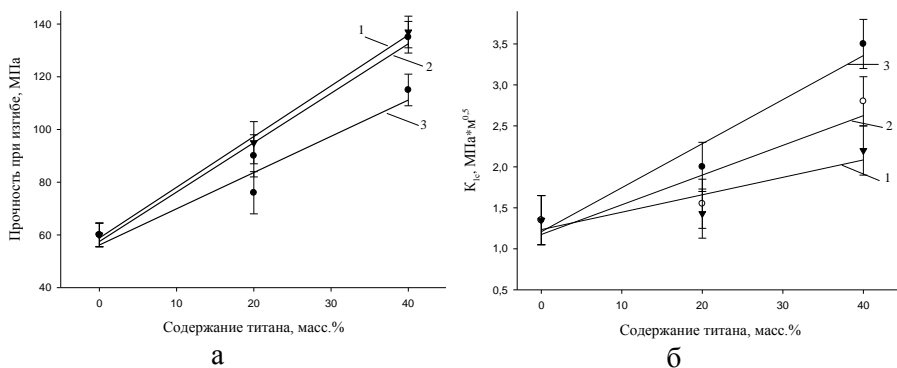


Рис. 12. Зависимость (а) прочности при изгибе и (б) трещиностойкости от содержания титана. 1-1-5 мкм, 2-40-60 мкм, 3- 300-400 мкм.

Также как и прочность, с увеличением количества титана вплоть до 40 масс.% растет трещиностойкость композитов (рис. 12). В данном случае, в отличие от прочности при изгибе, наблюдается повышение трещиностойкости при увеличении размера частиц титана.

Можно предположить несколько механизмов упрочнения: 1 - при распространении трещины в зоне ее раскрытия происходит деформация пластичных частиц титана и перекрытие мостиками связи берегов трещины, что тормозит развитие трещины и приводит к диссипации энергии деформирования;

2 - при разрушении материала распространяющиеся трещины огибают прочные частицы титана, при этом увеличивается площадь

поверхности разрушения образца, что приводит к повышению энергии его разрушения. Данный механизм, по-видимому, является доминирующим. Соответствующий характер разрушения подтверждается микрофотографиями скола композиционного материала (рис. 13), где отчетливо видно огибание трещинами частиц титана.

При введении мелких частиц 1-5 мкм наибольшее увеличение трещиностойкости составляет  $2,2 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$ , при 40-60 мкм - до  $2,6 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$ , при 300-400 мкм - до  $3,5 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$ , что значительно выше по сравнению с трещиностойкостью ГА-матрицы ( $1,3 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$ ).

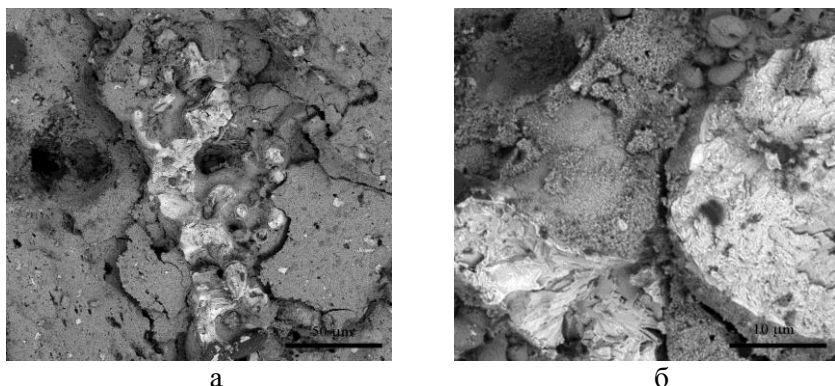


Рис. 13. Микрофотографии скола композиционного материала ГА-Ті 40 масс.%.  
а б

Таким образом, за счет использования специальных спекающих добавок, ультрадисперсных нанопорошков ГА и применения метода горячего прессования в защитной газовой среде могут быть получены плотные композиционные материалы системы ГА-Ті с прочностью при изгибе до 140 МПа и трещиностойкостью до  $3,8 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$  с пористостью менее 1 % с сохранением металлического титана.

В пятой главе описаны результаты влияния армирующей фазы на механические свойства цементного композиционного материала.

Цементные материалы по сравнению с керамическими обладают существенным преимуществом - возможностью заполнения дефектов практически любой сложной конфигурации с плотным прилеганием к кости.

Для формирования матрицы композиционного материала выбрана вяжущая система трикальцийфосфат ( $\alpha$ -ТКФ) – затворяющая жидкость (ЗЖ) на основе ортофосфорной кислоты содержащей соли К и Mg, в процессе

твердения которой происходит образование гидроксипатитового цементного камня. Для получения цементов синтезированный порошок  $\alpha$ -ТКФ смешивали с «заполнителем» - частицы ГА разной дисперсности (56-82, 82-156, 156-220 мкм) в количестве до 40 масс.%. В полученную смесь добавляли ЗЖ, количество которой подбирали опытным путем до получения сметанообразной цементной массы, которой заполняли тефлоновые формы. Время схватывания цемента составляло 10-15 мин. Механические испытания проводили на 3-е сутки после формования образцов.

По данным РФА основными фазовыми составляющими композиционных материалов являются аморфная фаза, ГА, ТКФ (рис. 14).

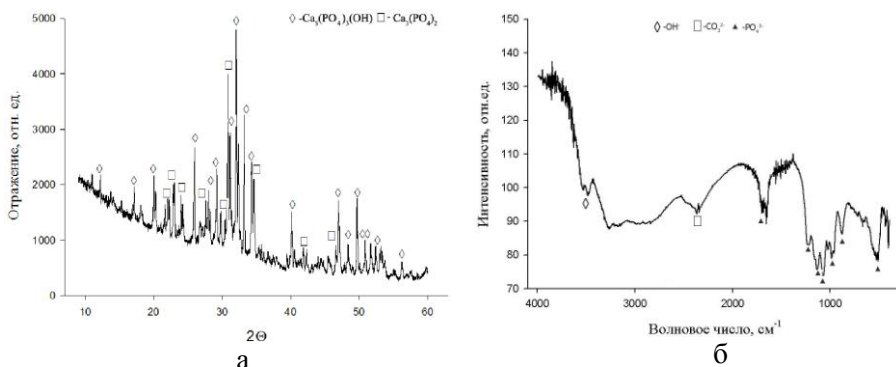


Рис. 14. (а) Дифрактограмма и (б) ИК-спектр композиционного материала ГА-ГА

Согласно данным ИК-спектроскопии (рис. 14 б), исследуемый образец содержит  $\text{CO}_3$ -группы, полосы в диапазоне  $1540\text{-}1300\text{ см}^{-1}$  характерны для моды  $\nu_3$  колебаний. Это является следствием частичного поглощения углекислого газа из атмосферы. Также присутствует в спектре полоса деформационных колебаний  $\text{OH}$ -групп при  $3571\text{ см}^{-1}$ , полосы  $\nu_4$ -моды колебаний  $\text{PO}_4$ -групп, расположенные в интервале волновых чисел  $660\text{-}520\text{ см}^{-1}$ , и  $\nu_3$  – моды при  $1080\text{-}1030\text{ см}^{-1}$ .

В случае использования керамических частиц ГА прочность цемента значительно увеличивалась только при введении фракций с наименьшим размером частиц 55-82 мкм. При этом наибольшие значения прочности до 85 МПа были получены на образцах, содержащих 20 масс.% частиц ГА (рис. 16). С введением частиц большего размера 82-156 мкм и 156-220 мкм ГА достигается незначительное упрочнение до 70 МПа (30 масс.% частиц

ГА). При увеличении размера вводимых частиц ГА максимум прочности смещается в сторону больших концентраций.

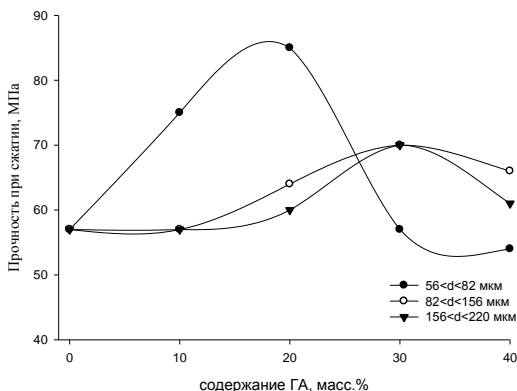


Рис. 15. Зависимость прочности при сжатии от содержания ГА.

При дальнейшем повышении содержания ГА прочность незначительно снижается. Это можно объяснить нарушением целостности цементной матрицы, когда количество ГА становится достаточным для разупрочнения цемента и возникновения прямых контактов между вводимыми керамическими частицами. Можно предположить, что основной причиной повышения прочности цементов при сжатии является увеличение работы разрушения за счет транскристаллитного разрушения, которое является следствием взаимодействия между матрицей и «заполнителем» с образованием прочных контактов. Этот эффект можно проследить на микрофотографиях, представленных на рисунке 16. Наличие транскристаллитного разрушения связано с прочной связью между ГА матрицей и частицами упрочняющей фазы.

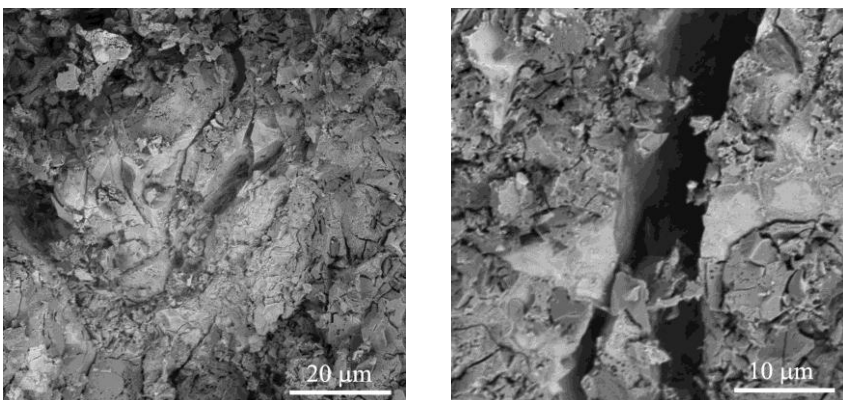


Рис. 16. Микрофотографии композиционного материала ГА-ГА(40 масс.%).

На следующем этапе получали композиционные цементы на основе гидроксиапатита, упрочненные частицами титана. Для достижения гомогенного распределения в цементе частиц титана смешение порошков титана и фосфатов кальция проводили до введения ЗЖ.

По данным РФА основными фазовыми составляющими композиционных материалов являются аморфная фаза, ГА, ТКФ и титан. Образец, не содержащий титан, имеет прочность при сжатии до 65 МПа.

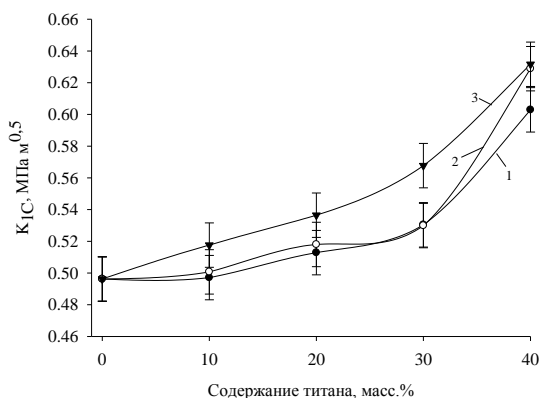


Рис. 17. Зависимость трещиностойкости композиционного материала от содержания и размера частиц титана: 1 -1-5 мкм, 2- 90-120 мкм, 3- 300-400 мкм.

При введении частиц титана трещиностойкость материала монотонно возрастает и достигает 0,62 МПа м<sup>1/2</sup> при их содержании 40

масс.%. Эффект от армирования возрастает с увеличением размера вводимых частиц титана при равном содержании.

Основными механизмами повышения трещиностойкости являются блокировка распространяющейся трещины при ее встрече с частицей; увеличение поверхности разрушения за счет огибания частиц фронтом распространяющейся трещины; влияние полей сжимающих напряжений в матрице, препятствующих раскрытию трещины; пластическая деформация частиц. На рис. 18 приведены микрофотографии, иллюстрирующие траекторию распространения трещины при разрушении композиционного материала.

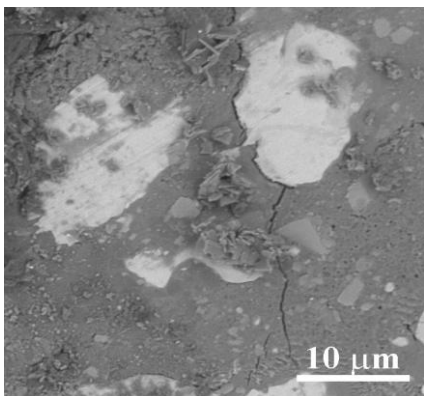


Рис. 18. Микрофотография траектории распространения трещины при разрушении композиционного материала ГА-Ті (40 масс.%).

Механизмы, связанные с остаточными напряжениями и пластической деформацией частиц титана, вряд ли реализуемы, поскольку микроструктура материала формируется при физиологической температуре, при которой взаимодействие цемента с титаном незначительно.

С увеличением содержания титана (рис. 19) с размером частиц 1-5 мкм прочность композиционного материала монотонно возрастает до 135 МПа. Появление экстремума на зависимости прочности композита от содержания частиц титана фракций 90-120 и 300-400 мкм может быть обусловлено конкурирующим влиянием на прочность двух процессов. Первый из них – повышение прочности с ростом содержания прочных частиц титана - взаимосвязан с увеличением сопротивления хрупкому разрушению. Второй процесс – это разупрочнение композиционного материала вследствие формирования в нем трещиноподобных дефектов. Снижение прочности при увеличении размера частиц проявляется уже при

низких концентрациях, что связано с образованием более крупных дефектов в зоне контакта титан – гидроксипатит. Разный ход кривых, представленных на рис. 15 и рис. 19 очевидно связан с разной природой армирующих фаз: хрупкой и пластичной.

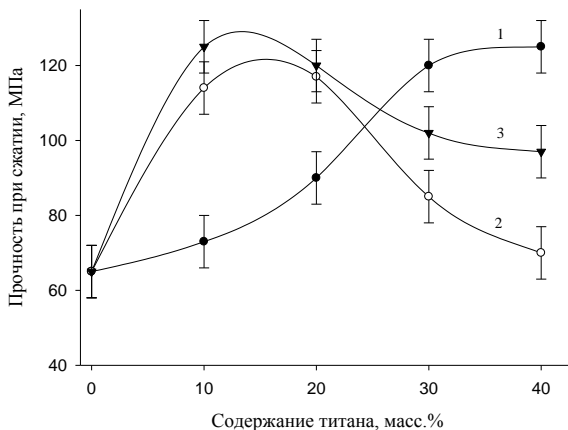


Рис. 19. Зависимость прочности при сжатии композиционного материала от содержания и размера частиц титана: 1- 1-5 мкм, 2- 90-120 мкм, 3- 300-400 мкм.

С увеличением содержания титана (рис. 19) с размером частиц 1-5 мкм прочность композиционного материала монотонно возрастает до 135 МПа. Появление экстремума на зависимости прочности композита от содержания частиц титана фракций 90-120 и 300-400 мкм может быть обусловлено конкурирующим влиянием на прочность двух процессов. Первый из них – повышение прочности с ростом содержания прочных частиц титана - взаимосвязан с увеличением сопротивления хрупкому разрушению. Второй процесс – это разупрочнение композиционного материала вследствие формирования в нем трещиноподобных дефектов. Снижение прочности при увеличении размера частиц проявляется уже при низких концентрациях, что связано с образованием более крупных дефектов в зоне контакта титан – гидроксипатит. Разный ход кривых, представленных на рис. 15 и рис. 19 очевидно связан с разной природой армирующих фаз: хрупкой и пластичной.

Таким образом, разработаны магний-содержащие кальций-фосфатные цементы, имеющие прочность при сжатии до 65 МПа и время

схватывания в среде с относительной влажностью 100% около 10-15 мин. Введение в КФЦ дисперсных частиц титана приводит к повышению прочности при сжатии до 135 МПа, а трещиностойкости до уровня  $0,62 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$ . Испытание цементов *in vitro*: длительно (до 30 суток) в физиологическом растворе продемонстрировали их стабильность, не происходило разрушение их структуры, снижение прочности. Разработанные цементы имеют высокий уровень механических свойств и могут быть использованы для заполнения поврежденных костных тканей.

## ВЫВОДЫ

Выполнены исследования по технологии и измерении свойств композиционных материалов, предназначенных для применения в качестве имплантатов, несущих высокие механические нагрузки. На основании полученных данных сделаны следующие выводы:

1. Исследование взаимодействия между порошками титана и гидроксипатита при температурах 700-1200°C показало, что при термической обработке до 800°C на воздухе титан окисляется с образованием субоксидов и высшего оксида титана -  $\text{TiO}_2$ . При более высоких температурах в смеси исчезает фаза ГА и присутствуют лишь две кристаллические фазы:  $\text{TiO}_2$  и  $\text{CaTiO}_3$ . Использование углеродной засыпки при обжиге приводит к ингибированию разложения ГА, который частично сохраняется при температурах до 1200°C, и уменьшению количества  $\text{TiO}_2$  в результате его частичного восстановления до низших оксидов. Сохранить металлический титан в системе не удастся даже при 800°C.

2. Исследование взаимодействия между ФГА и титаном показало, что ФГА является более термически устойчивым соединением в отношении взаимодействия с титаном вплоть до температуры 1000°C. Это на 200°C выше по сравнению с системой ГА-Тi. Полное окисление в этой системе происходит при 800°C и выше.

3. Методом горячего прессования в защитной атмосфере при использовании нанодисперсного порошка ГА совместно со спекающими легкоплавкими добавками получены плотные прочные композиты ГА-Тi при температуре 600°C с сохранением металлического титана. Данные материалы характеризуются прочностью при изгибе до 140 МПа и трещиностойкостью  $3,5 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$ , что выше соответствующих значений ( $55 \text{ МПа}$  и  $1,3 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$ ) для неармированных керамических материалов.

4. Введение тонкодисперсных частиц частично стабилизированного диоксида циркония в количестве 10 масс.% позволило повысить



трещиностойкость спеченного керамического композита  $\text{ГА-ZrO}_2$  до 5,5-6,0 МПа·м<sup>1/2</sup> за счет реализации эффекта трансформационного упрочнения.

5. Введение 20 масс.% частиц порошка ГА в цемент на основе ГА приводит к увеличению прочности цемента при сжатии в 1,5 раза (до 90 МПа). При использовании в качестве упрочняющей добавки частиц титана прочность при сжатии цементов на основе ГА повышена в 2 раза (до 120 МПа), при этом трещиностойкость возросла в 1,2 раза до 0,67 МПа·м<sup>1/2</sup>.

6. Зависимость прочности цементных композиционных материалов от содержания упрочняющей дисперсной фазы немонотонно; положение максимума зависит от вида и дисперсности армирующей фазы: для цементов с частицами ГА более эффективным является армирование тонкими частицами, а для материалов армированных титаном- крупными частицами, что связано с различными механизмами упрочнения.

#### ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Смирнов В.В., Егоров А.А., Баринов С.М., Шворнева Л.И., Таланова Г.В. Композиционные титан-содержащие кальцийфосфатные цементы // Материалы Всероссийского совещания «Биокерамика в медицине». Москва. ИПК РАН. 2006. С. 51-52.
2. Смирнов В.В., Егоров А.А., Баринов С.М., Шворнева Л.И. Композиционные кальций-фосфатные костные цементы, упрочненные дисперсными частицами титана // ДАН. 2007. Т. 413, № 4. С. 489-492.
3. Егоров А. Исследование механических свойств кальций-фосфатных цементов упрочненных дисперсными частицами титана и гидроксиапатита // Перспективные материалы. 2007, Специальный выпуск. С. 159.
4. Егоров А. Упрочненные кальций-фосфатные цементы для медицинских применений // Перспективные материалы. 2008. №5. С. 297.
5. Egorov A.A., Smirnov V.V., Barinov S.M. Mechanical properties of hydroxyapatite reinforced by metallic titanium // Powder Metallurgy Progress. V.8, №8. 2008. P. 358-362.
6. Смирнов В.В., Егоров А.А., Сергеева Н.С., Свиридова И.К., Кирсанова В.А., Ахмедова С.А., Гурин А.Н., Баринов С.М. Кальцийфосфатные наноструктурированные костные цементы для заполнения дефектов костной ткани. // ONCOLOGY.RU. 2009. изд. «Инфомедиа Паблишерз». С. 59.

7. Егоров А.А., Смирнов В.В., Шворнева Л.И., Куцев С.В., Баринов С.М. Взаимодействие гидроксиапатита с различными дисперсными добавками // Материалы Всероссийского совещания «Биоматериалы в медицине». Москва. ИМЕТ РАН. 2009. С. 32-34.
8. Егоров А.А., Смирнов В.В., Шворнева Л.И., Куцев С.В., Баринов С.М. Взаимодействие гидроксиапатита с титаном при высоких температурах // Неорганические материалы. 2010. Т.46, №4. С.168-171.
9. Егоров А.А., Смирнов В.В., Лысенков А.С., Бакунова Н.В., Куцев С.В., Баринов С.М. Получение и свойства композиционных материалов на основе гидроксиапатита, содержащих титан // Материалы конференции «Нанотехнологии в онкологии», Москва. МНИОИ им. П.А.Герцена. 2010. С. 17-19.
10. Егоров А.А., Смирнов В.В., Куцев С.В., Баринов С.М. Взаимодействие фторгидроксиапатита с титаном при высоких температурах // Неорганические материалы. 2011. Т.41, №1. С.51-54.
11. Егоров А.А., Смирнов В.В., Баринов С.М. Влияние размера частиц титана на механические свойства костных кальций-фосфатных цементов // Материаловедение. 2011. №1. С.11-14.
12. С1 232228 RU/ А61К6/033/ А61L27/46/ А61Р19/00. Композиционный материал для заполнения костных дефектов на основе кальцийфосфатного цемента Баринов С.М., Смирнов В.В., Егоров А.А. (Институт физико-химических проблем керамических материалов РАН).-№2006137919/15, Заявл. 27.10.2006.