

ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ МЕТОДА СПАРК-ПЛАЗМЕННОГО СПЕКАНИЯ ПОРОШКА ТЕТРАКАЛЬЦИЙФОСФАТА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ОБРАЗЦОВ ЗАДАННОЙ ФОРМЫ

К.А. ПРОСОЛОВ^{1,2}, О.А. БЕЛЯВСКАЯ², А.О. ХАСАНОВ¹, Ю.П. ШАРКЕЕВ^{1,2}

¹ Томский политехнический университет

² Институт физики прочности и материаловедения СО РАН

E-mail: konstprosolov@gmail.com

В современной регенеративной медицине широко применяются резорбируемые биоактивные материалы, такие как фосфаты кальция (СаР), позволяющие реализовывать подход, базирующийся на способности инициировать регенерацию костной ткани и замещать вновь образованной [1]. К резорбируемым прежде всего относятся фосфаты кальция с соотношением Са/Р < 1,67 (трикальцийфосфат (Са₃(РО₄)₂), пирофосфат кальция (Са₂Р₂О₇), монетит (СаНРО₄), брушит (СаНРО₄ · 2Н₂О) и др. Стратегия повышения резорбируемости фосфатных биоматериалов включает различные подходы. Тетракальцийфосфат (ТТКФ, Са₄(РО₄)₂О), является единственным фосфатом кальция с отношением Са/Р больше, чем у гидроксиапатита (ГА) и равным 2.0 [2]. ТТКФ формируется в системе (СаО-Р₂О₅) при температуре более 1300°С и, благодаря его структурному и химическому родству с ГА, интерес к ТТКФ, как перспективному биоматериалу для имплантатов, не исчезает. Биосовместимость и адгезия к костной ткани ТТКФ сравнима с ГА. Фазовая трансформация ТТКФ в стандартном буферном растворе с нейтральной средой обеспечивает ранний остеогенез и быстрое заживление границы раздела между костью и имплантатом [3].

Однако, получение твердых керамических изделий заданной формы из ТТКФ и других СаР при сохранении их нанокристаллической структуры и высокой поверхностной биоактивности, до сих пор является актуальной задачей [4]. Необходимость синтеза образцов из ТТКФ заданной формы, обусловлена не только медицинскими приложениями, но также важна и для создания мишеней, используемых в методе ВЧ магнетронного распыления для создания биоактивных покрытия на основе этого материала [5]. В связи с метастабильностью ТТКФ, сложность синтеза фазово-чистого материала возрастает. Для того, чтобы удовлетворить всем параметрам, при которых должно происходить спекание порошка ТТКФ, был предложен метод спарк-плазменного спекания (СПС) [6]. Главной особенностью СПС является спекание порошка в проводящей пресс-форме, с одновременным приложением механического давления и импульсов постоянного тока, за счет чего процессы уплотнения и спекания осуществляются одновременно. Более того, спекание возможно в инертной среде благородных газов или же в вакууме, что является важным при работе с гигроскопичными материалами. Метод СПС привлекателен возможностью осуществления быстрого спекания (до 2000°С /мин) и охлаждения до комнатной температуры, что важно при работе с порошком ТТКФ.

Таким образом, целью настоящей работы являлось экспериментальное определение оптимального режима спекания порошка ТТКФ, для получения твердого образца заданной формы.

Синтез ТТКФ был проведен с использованием метода механической активации исходных компонентов (гидрофосфата и оксида кальция в равном соотношении) и последующим отжигом при температуре 1500°С. Спекание проводилось на установке SPS-515S. Определение исходного фазового состава порошка ТТКФ и образцов после синтеза определяли на дифрактометре D8 Advance BRUKER.

На рисунке 1а представлена рентгенограмма исходного порошка после механохимического синтеза. Фазовое состояние ТТКФ было определено на основе анализа полученного спектра, и спектра ТТКФ в картотеке Search-Match №25-1137 (Рис.1б). Показано, что все рефлексы полученного образца и параметры решетки ТТКФ, совпадают с

приведенными в карточке №25-1137. Для экспериментального определения оптимального режима синтеза ТТКФ методом СПС были выбраны следующие режимы процесса спекания. Скорость нагрева 100°C /мин, давление в вакуумной камере $2.5 \cdot 10^{-2}$ мбар, нагрузка при прессовании 40 МПа. Спекание производилось при температурах от 900 до 1400°C. Экспериментально установлено, что при температуре 900°C, образец уплотняется недостаточно и окончательного спекания не происходит. Такой образец характеризуется низкой плотностью (68% от теоретической), хрупкостью и неоднородностью по структуре. С ростом температуры спекания, происходит рост плотности и уменьшение количества пор в образце.

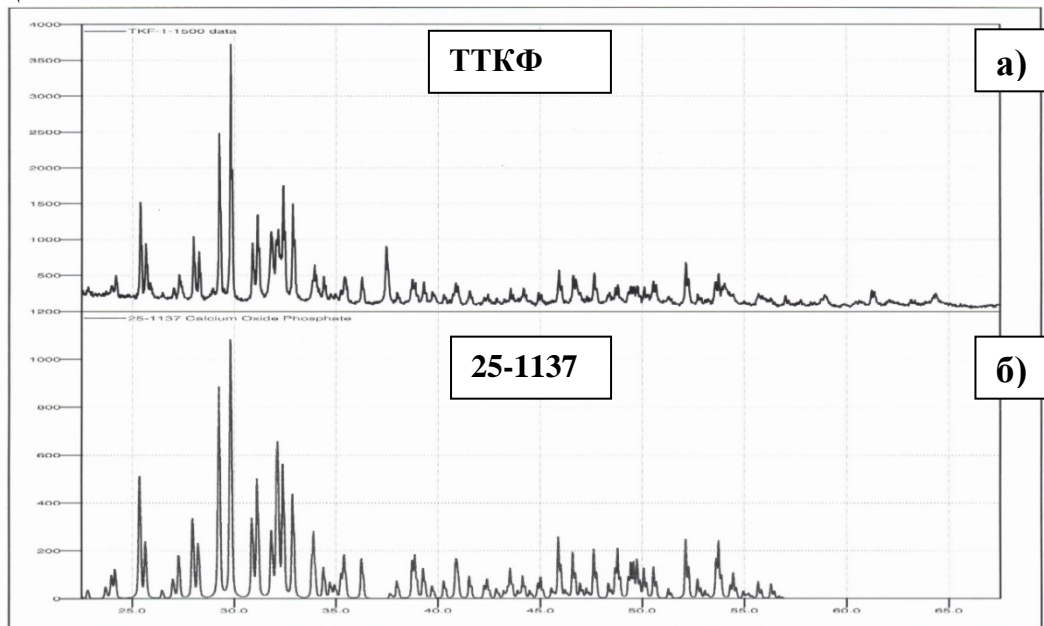


Рисунок 1 - Рентгенограмма образца ТТКФ после отжига при 1500°C – а) и стандартная по картотеке – б)

В работе было показано, что при температуре спекания, равной 1400°C, происходит формирование плотного образца (94% от теоретической плотности) без видимых пор и трещин. Также было установлено, что в процессе СПС не происходит фазового перехода ТТКФ с выделением побочных фаз, что подтверждается результатами РФА. В работе обсуждена перспектива использования метода СПС, как метода по созданию твердых CaP образцов заданной формы для медицинских приложений и создания распылительных мишеней ВЧ магнетронного осаждения.

Авторы выражают благодарность д.х.н. Чайкиной М.В., за синтез и аттестацию фазово-чистого соединения ТТКФ, Хасанову О.Л., д.т.н., директору научно-образовательного инновационного центра «Наноматериалы и нанотехнологии» НИ ТПУ за организацию исследований по оптимизации СПС спекания в приложении к ТТКФ.

Список литературы

1. Сафронова Т. В., Путляев В. И. Медицинское неорганическое материаловедение в России: кальцийфосфатные материалы // Наносистемы: Физика, Химия, Математика – 2013 – 4 (1) – С. 24–47.
2. Moseke C., Gbureck U. Tetracalcium phosphate: Synthesis, properties and biomedical applications. Review //Acta Biomaterialia – 2010 – Т. 6 – С. 3815–3823.
3. Fathi A. M., Abd El-Hamid H. K., Radwan M. M. Preparation and Characterization of Nano-Tetracalcium Phosphate Coating on Titanium Substrate //INTERNATIONAL

JOURNAL OF ELECTROCHEMICAL SCIENCE. – 2016. – Т. 11. – №. 4. – С. 3164-3178.

4. Patka P, Wolke JGC, et al. Long term in vivo study of plasma-sprayed coatings on titanium alloys of tetracalcium phosphate, hydroxyapatite and α -tricalcium phosphate // Biomaterials. - 1994. – Т.15 – С.146–150.
5. Белявская О. А. и др. Перспективы синтеза тетракальцийфосфата и применения для биопокровов // Новые технологии создания и применения биокерамики в восстановительной медицине: материалы IV Международной научно-практической конференции, 13-15 октября 2016 г. – 2016. – С. 11-17.
6. Токкита М. Настоящее и будущее технологий спекания керамики в связи с разработкой метода электроимпульсного плазменного спекания (ЭИПС) // Российские нанотехнологии. – 2015. – №. 3-4. – С. 80-85.

ФОРМИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ СПЕЧЕННЫХ КОМПОЗИТОВ Al-Si-Sn

Н.А. РЕДИНСКИЙ¹, А.Л. СКОРЕНЦЕВ^{2,3}, Н.М. РУСИН²

¹Томский государственный университет

²Институт физики прочности и материаловедения СО РАН

³Томский политехнический университет

E-mail: insait.tomsk@gmail.com

Детали аэрокосмических аппаратов должны отличаться малым удельным весом, высокой прочностью и не терять работоспособности в условиях периодического нагрева и охлаждения до низких температур. Указанным условиям отвечают материалы на основе алюминия, в частности, они могли бы применяться в узлах трения аэрокосмических агрегатов, где использование жидкой смазки исключается или ограничено. С этой целью возможно использовать самосмазывающиеся материалы системы Al-Sn, при условии, что удастся снизить их высокий коэффициент термического расширения (α) и затормозить быстрое их размягчение при нагреве выше 100 °С. Обе указанные цели можно достичь введением в алюминиевую матрицу твёрдых тугоплавких частиц, таких как кремний. Тем более, что они существенно улучшают износостойкость Al при сухом трении [1].

Проблема получения таких материалов литьевым способом заключается в том, что составляющие их элементы склонны к расслоению при затвердевании расплава по причине отсутствия взаимной растворимости в твёрдой фазе, большой разности в плотности и температуре кристаллизации. Порошковая металлургия позволяет избежать указанных трудностей, поскольку для формирования изделий можно использовать порошки быстро закристаллизованных сплавов, в которых кремний равномерно распределён по объёму. Данные порошки при смешивании с порошками олова в широком концентрационном интервале образуют непрерывные цепочки, которые при спекании трансформируются в прочный непрерывный каркас, то есть формируется композит матричного типа состава Al-Si-Sn [2].

Целью настоящей работы является исследование влияния режима спекания порошковых прессовок и последующего горячего их прессования на результирующую плотность, структуру и механические свойства композитов (Al-12Si)-Sn.

В качестве исходного материала в работе использовались промышленные порошки олова марки ПО 2 с размером частиц менее 45 мкм и порошки распылённого сплава эвтектического состава Al-12Si с размером частиц менее 80 мкм. После механического