

УДК 621.762.242

DOI dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2017-1-42-51

## Синтез керамических материалов на основе карбида титана с кобальтовой связкой для импульсного электроискрового осаждения биоактивных покрытий с антибактериальным эффектом

© 2017 г. А.Ю. Потанин, Ю.С. Погожев, А.В. Новиков, Е.А. Левашов,  
Н.А. Кочетов, Н.В. Литовченко

Национальный исследовательский технологический университет (НИТУ) «МИСиС», г. Москва

Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН (ИСМАН), г. Черноголовка

Статья поступила в редакцию 10.10.16 г., подписана в печать 25.10.16 г.

Целью данной работы являлось получение биосовместимых керамических материалов в системе  $\text{Ti}-\text{C}-\text{Co}-\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2-\text{Ag}-\text{Mg}$  синтезом в режиме горения. Изучено влияние кобальта на параметры горения смеси, структуру и свойства получаемых продуктов. Компактная керамика состоит из связанного каркаса зерен нестехиометрического карбида титана ( $\text{TiC}_{0.5}-\text{TiC}_{0.6}$ ) с равномерно распределенной по границам зерен фазой фосфата титана ( $\text{Ti}_3\text{PO}_x$ ) и локальными выделениями оксида кальция ( $\text{CaO}$ ). При введении кобальта образуются комплексный фосфид  $\text{CoTiP}$  и интерметаллид  $\text{TiCo}$ . Легирование серебром и магнием приводит к формированию твердого раствора на основе серебра.

**Ключевые слова:** самораспространяющийся высокотемпературный синтез, электродный материал, карбид титана, кобальтовая связка, антибактериальный эффект.

**Потанин А.Ю.** – канд. техн. наук, мл. науч. сотр. Научно-учебного центра НУЦ СВС МИСиС–ИСМАН (119049, г. Москва, Ленинский пр-т, 4). Тел.: (499) 237-53-36. E-mail: a.potantin@inbox.ru.

**Погожев Ю.С.** – канд. техн. наук, доцент кафедры порошковой металлургии и функциональных покрытий (ПМиФП) НИТУ «МИСиС» (119049, г. Москва, Ленинский пр-т, 4), ст. науч. сотр. НУЦ СВС МИСиС–ИСМАН. Тел.: (495)-236-32-91. E-mail: pogozhev@rambler.ru.

**Новиков А.В.** – канд. техн. наук, ст. науч. сотр. НУЦ СВС МИСиС–ИСМАН. Тел.: (495) 339-10-11. E-mail: avnovikov@inbox.ru.

**Левашов Е.А.** – докт. техн. наук, акад. РАЕН, проф., зав. кафедрой ПМиФП НИТУ «МИСиС», директор НУЦ СВС МИСиС–ИСМАН. Тел.: (495) 638-45-00. E-mail: levashov@shs.misis.ru.

**Кочетов Н.А.** – канд. физ.-мат. наук, ст. науч. сотр. лаборатории динамики микрогетерогенных процессов ИСМАН (142432, Московская обл., Ногинский р-н, г. Черноголовка, ул. Академика Осипьяна, 8). E-mail: kolyan\_kochetov@mail.ru.

**Литовченко Н.В.** – аспирант кафедры ПМиФП НИТУ «МИСиС». Тел.: (499) 237-53-36. E-mail: litovnat@gmail.com.

**Для цитирования:** Потанин А.Ю., Погожев Ю.С., Новиков А.В., Левашов Е.А., Кочетов Н.А., Литовченко Н.В. Синтез керамических материалов на основе карбида титана с кобальтовой связкой для импульсного электроискрового осаждения биоактивных покрытий с антибактериальным эффектом // Изв. вузов. Порошк. металлургия и функц. покрытия. 2017. No. 1. С. 42–51. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2017-1-42-51.

Potantin A.Yu., Pogozhev Yu.S., Novikov A.V., Levashov E.A., Kochetov N.A., Litovchenko N.V.

### **Synthesis of ceramic materials based on titanium carbide with cobalt binder for pulsed electrospark deposition of bioactive coatings with antibacterial effect**

This work aims to produce biocompatible ceramic materials in the  $\text{Ti}-\text{C}-\text{Co}-\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2-\text{Ag}-\text{Mg}$  system by a combustion mode synthesis. The work studies the effect of cobalt on the parameters of mixture combustion, the structure and properties of resulting products. Compact ceramics consist of a combined non-stoichiometric titanium carbide ( $\text{TiC}_{0.5}-\text{TiC}_{0.6}$ ) grain frame with a titanium phosphate phase ( $\text{Ti}_3\text{PO}_x$ ) evenly distributed along the grain boundaries and local formation of calcium oxide ( $\text{CaO}$ ). The introduction of cobalt leads to formation of the complex phosphide  $\text{CoTiP}$  and intermetallic  $\text{TiCo}$ . Silver and magnesium doping leads to formation of a solid silver-based solution.

**Keywords:** self-propagating high-temperature synthesis, electrode material, titanium carbide, cobalt binder, antibacterial effect.

**Potantin A.Yu.** – Cand. Sci. (Tech.), junior researcher of Scientific-educational Centre of SHS of MISIS–ISMAN (119049, Russia, Moscow, Leninskii pr., 4). E-mail: a.potantin@inbox.ru.

**Pogozhev Yu.S.** – Cand. Sci. (Tech.), associate prof. of the Department of powder metallurgy and functional coatings (PM&FC) of National University of Science and Technology (NUST) «MISIS» (119049, Russia, Moscow, Leninskii pr., 4), senior researcher of Scientific-educational Centre of SHS of MISIS–ISMAN. E-mail: pogozhev@rambler.ru.

**Novikov A.V.** – Cand. Sci. (Tech.), senior researcher of Scientific-educational Centre of SHS of MISIS–ISMAN. E-mail: avnovikov@inbox.ru.

**Levashov E.A.** – Dr. Sci. (Tech.), prof., acad. of Russian Academy of Natural Science, head of the Department of PM&FC of NUST «MISIS», head of Scientific-educational Centre of SHS of MISIS–ISMAN. E-mail: levashov@shs.misis.ru.

**Kochetov N.A.** – Cand. Sci. (Phys.-Math.), senior researcher of the Laboratory of dynamics of microheterogeneous processes of ISMAN (142432, Russia, Moscow region, Chernogolovka, Academica Osipyana str., 8). E-mail: kolyan\_kochetov@mail.ru.

**Litovchenko N.V.** – postgraduate student of the Department of PM&FC of NUST «MISIS». E-mail: litovnat@gmail.com.

**Citation:** Potanin A.Yu., Pogozhev Yu.S., Novikov A.V., Levashov E.A., Kochetov N.A., Litovchenko N.V. Sintez keramicheskikh materialov na osnove karbida titana s kobal'tovoi svyazkoi dlya impul'snogo elektroiskrovogo osazhdeniya bioaktivnykh pokrytii s antibakterial'nym effektom. *Izv. vuzov. Poroshk. metallurgiya i funkts. pokrytiya*. 2017. No. 1. P. 42–51. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2017-1-42-51.

## Введение

Титан и его сплавы широко используются в реконструктивной хирургии в качестве материалов ортопедических и зубных имплантатов, что обуславливается комплексом его полезных свойств: биосовместимостью, малым удельным весом, высокой механической прочностью, низкой токсичностью и коррозионной стойкостью [1–3]. Для функционализации поверхности металлических имплантатов применяются различные методы обработки поверхности в целях создания композиционных функционально-градиентных покрытий. Покрытия из биосовместимых материалов улучшают остеоинтеграцию, стимулируют рост новых клеток на поверхности, а также обеспечивают антибактериальный эффект [4, 5].

Перспективным направлением инженерии поверхности является технология импульсного электроискрового осаждения (ИЭО) [6], которая позволяет создать адгезионно-прочный слой в результате сплавления материалов электрода и подложки в дуге импульсного разряда. Важная задача при разработке таких покрытий состоит в получении исходных электродов с гомогенным распределением металлических и неметаллических компонентов, что обеспечит создание качественных функциональных покрытий, упростит процессы осаждения и повысит их воспроизводимость и производительность.

Широко используемым биоактивным материалом является трехкальциевый фосфат (ТКФ) —  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ , химический состав которого по соотношению числа атомов Ca/P близок к компонентам костной ткани [7]. Кальцийфосфатные покрытия повышают прочность сцепления имплантатов с окружающей их костью, усиливают их способность к остеоиндукции и остеокондукции [4, 8–10]. ТКФ может образовывать прямую связь с костной тканью и в дальнейшем постепенно замещаться новообразующейся тканью до полного вос-

становления кости в течение нескольких недель после имплантации [11].

В работах [12, 13] описана методика получения методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) керамических электродов из реакционных смесей  $\text{Ti}(\text{Ta})\text{—C—}X\%\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  при  $X = 10\div 30$  мас.%, изучена структура и свойства продуктов синтеза. Структура такой керамики состоит из округлых зерен карбида титана ( $\text{TiC}_{0,55}\text{—TiC}_{0,6}$ ), фосфата титана ( $\text{Ti}_3\text{PO}_x$ ) и оксида кальция ( $\text{CaO}$ ). С ростом концентрации  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  происходит уменьшение размеров структурных составляющих, снижение твердости и рост остаточной пористости получаемых СВС-продуктов.

В работе [14] отмечалось, что электродный материал  $\text{TiC}_{0,5}\text{—Ti}_3\text{PO}_x\text{—CaO}$  обладает меньшим коэффициентом переноса при ИЭО по сравнению со спеченной металлокерамикой  $\text{Ti—Ti}_3\text{P—CaO}$ . Это привело к сравнительно низкой скорости осаждения и неравномерному распределению структурных составляющих по толщине электроискровых покрытий при использовании СВС-электрода. Повышение эрозионной способности материала возможно путем увеличения вклада расплава в процессе ИЭО в связи с большей реакционной способностью жидкости по сравнению с твердой фазой [15]. Таким образом, перспективной задачей является получение электродов, содержащих относительно легкоплавкую металлическую связку, которая хорошо смачивает зерна карбида титана и обладает биосовместимостью.

В литературе описано получение методом СВС биосовместимых материалов в системе  $\text{Ti—Co}$  для ортопедических и стоматологических имплантатов [16–19]. В работе [18] проведены исследования по СВС-наплавке композиционного материала  $\text{Ti—Co}$  на поверхность титанового сплава ВТ-1. Установлено, что в зоне контакта расплава с по-

верхностью Ti отсутствуют поры и другие дефекты, что свидетельствует о ее хорошем смачивании расплавом Ti—Co. Добавление гидроксиапатита (ГАП) в количестве 10 % на этапе приготовления реакционной смеси способствовало улучшению биосовместимости и формированию более разветвленной пористой структуры СВС-материала. Это обеспечило улучшение клеточной адгезии и интенсифицировало рост новых клеток на поверхности имплантата [20].

Придание дополнительного бактерицидного эффекта поверхности имплантата значительно уменьшает риск микробного заражения при его интеграции с живыми тканями [5, 21]. Для приобретения антибактериальных свойств объемные материалы и покрытия легируют серебром. При этом бактерицидный эффект достигается за счет разрушения клеточной мембраны и изменения функции ферментов в результате поглощения клеткой ионов  $Ag^+$  при контакте материала с биологической средой организма [21–23]. Чем выше скорость высвобождения ионов  $Ag^+$  в окружающую среду и чем дольше продолжается этот процесс, тем более сильным антибактериальным воздействием обладает материал. Добавка серебра в количестве 1,0–3,5 % снижает численность бактериальных колоний, уменьшает адгезию бактерий, способствует достижению значительного антибактериального и стерилизационного эффекта при сохранении биоактивных свойств объемных материалов и покрытий [24, 25]. Однако использование материалов с высоким содержанием бактерицидного компонента может привести к появлению негативного токсичного эффекта по отношению к здоровым клеткам организма.

Дополнительным требованием, предъявляемым к покрытиям, является наличие биорезорбируемости, которое предполагает постепенное растворение под воздействием среды организма. Для интенсифицирования данного процесса в работах

[26–28] катионы  $Ca^{2+}$  гидроксиапатита частично замещали катионами магния  $Mg^{2+}$ , что способствовало повышению скорости растворения. Добавление катионов  $Mg^{2+}$  и  $Zn^{2+}$  в количестве 2 мол.% значительно улучшает адгезию остеобластов по сравнению с чистым ГАП. Однако более высокое содержание  $Mg^{2+}$  привело к противоположному эффекту [28].

Целью данной работы являлось получение керамико-металлических электродов из реакционных смесей Ti—C— $Ca_3(PO_4)_2$ —Co—Ag—Mg для последующего электроискрового осаждения биоактивных покрытий, обладающих антибактериальным эффектом.

## Материалы и методы исследований

Были использованы порошки титана (марки ПТС), технического углерода — сажи (П804-Т), кобальта (ПК-1), серебра (ПС-3), магния (МПФ-3) и трехкальциевого фосфата  $\beta$ - $Ca_3(PO_4)_2$ .

Составы реакционных смесей рассчитывали исходя из уравнения  $(100 - X)\%(Ti + 0,5C) + 10\%Ca_3(PO_4)_2 + X\%Co$ , где  $X$  — параметр зашифровки, равный 0, 10, 20 и 30 % (табл. 1). Для придания покрытиям антибактериального эффекта в состав реакционной смеси с параметром  $X = 20$  % вводили Ag и Mg в общем количестве 4 ат.% из расчета образования эквивалентного интерметаллида AgMg.

Приготовление смесей осуществлялось в шаровой вращающейся мельнице со стальными барабанами объемом 250 мл при соотношении масс шихты и размольных тел 1 : 6 в течение 8 ч.

Температуры горения реакционных смесей измеряли на лабораторном исследовательском СВС-реакторе по стандартным методикам [12, 13]. Из реакционной шихты прессовали цилиндрические брикеты с относительной плотностью 60 %. Инициирование СВС-реакции осуществлялось

Таблица 1. Составы шихтовых смесей

X, %	Маркировка образца	Содержание исходного компонента, %					
		Ti	C	$Ca_3(PO_4)_2$	Co	Ag	Mg
0	X0	79,97	10,03	10,00	—	—	—
10	X10	71,20	8,80	10,00	10,00	—	—
20	X20	62,20	7,80	10,00	20,00	—	—
20	X20-1	51,98	6,52	10,00	20,00	9,38	2,12
30	X30	53,32	6,68	10,00	30,00	—	—

нагретой вольфрамовой спиралью. Для определения температуры горения ( $T_r$ ) использовали W—Re-термопару BP5/BP20, установленную внутри брикета в отверстии глубиной  $\sim 5$  мм. Скорость горения ( $U_r$ ) измеряли методом скоростной видеосъемки с помощью камеры WV-BL600 (Panasonic, Япония) с макроскопической линзой при 15-кратном увеличении изображения.

Компактные материалы были получены по технологии силового СВС- компактирования в «песчаной» пресс-форме согласно методике [12, 13, 15]. После шлифования из центральной части синтезированных заготовок на электроэрозионном станке вырезали образцы для проведения структурных исследований.

Фазовый состав изучали методом рентгенофазового анализа (РФА) с использованием монохроматического  $\text{CuK}\alpha$ -излучения. Съемку вели в режиме пошагового сканирования в интервале углов  $2\theta = 10\div 110^\circ$  с шагом съемки  $0,1^\circ$  при экспозиции на каждую точку 6 с. Полученные спектры обрабатывали с использованием картотеки JCPDS. Микроструктуру образцов исследовали на сканирующем электронном микроскопе S-3400N (Hitachi, Япония), оснащенный рентгеновским энергодисперсионным спектрометром NORAN. Плотность измеряли методом гидростатического взвешивания на аналитических весах AND1 марки GR-202 (A&D, Япония) с точностью измерения  $10^{-4}$  г. Истинную плотность компактных образцов определяли на гелиевом пикнометре марки «Ассурус 1340» (Micromeritics, США). Остаточную пористость рассчитывали исходя из значений относительной плотности, которая определялась как отношение экспериментальной (гидростатической) к истинной плотности компактного материала. Твердость измерялась по Виккерсу на цифровом твердомере марки HVS-50 (Time Group Inc., Китай) при нагрузке на индентор 10 кг.

## Результаты исследований и их обсуждение

На рис. 1 приведены термограммы, снятые для смесей X20 и X20-1. Профили волны горения имеют типичный характер: резкий подъем от начальной температуры ( $T_0$ ) до конечной ( $T_r$ ), а затем, в зоне догорания, плавное снижение. Введение инертной добавки серебра и магния не меняет характер волны горения.

В табл. 2 представлены экспериментальные

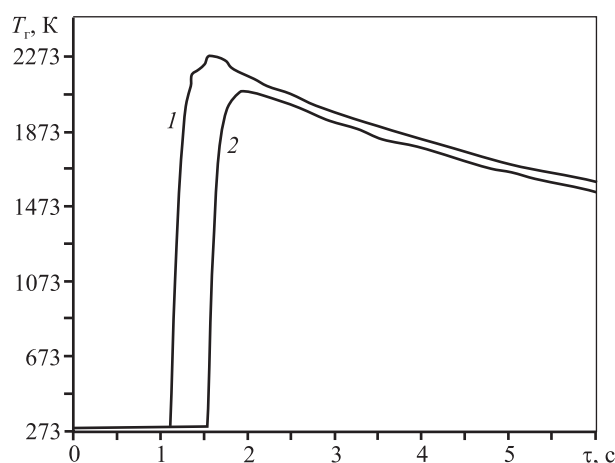


Рис. 1. Температурные профили волны горения смесей составов X20 (1) и X20-1 (2)

Таблица 2. Экспериментальные значения параметров горения реакционных смесей

Образец	$T_r$ , К	$U_r$ , мм/с
X0	2578	10,8
X10	2467	7,9
X20	2275	6,5
X20-1	2085	5,2
X30	2103	4,4

значения температуры ( $T_r$ ) и скорости ( $U_r$ ) горения исследуемых смесей (при  $T_0 = 298$  К). Видно, что увеличение параметра зашихтовки  $X$  привело к снижению значений  $T_r$  и  $U_r$ , что обусловлено уменьшением вклада реакции  $\text{Ti} + 0,5\text{C}$  и дополнительными тепловыми потерями на прогрев и плавление кобальта. Аналогичное снижение  $T_r$  и  $U_r$  наблюдается при введении Ag и Mg, что также объясняется тепловыми потерями на прогрев этих компонентов.

Фазовый состав продуктов синтеза приведен в табл. 3 и на рис. 2. Во всех продуктах присутствуют фазы карбида титана  $\text{TiC}_x$  и оксида кальция  $\text{CaO}$ . По расчетным значениям периода решетки  $\text{TiC}_x$  (0,4302—0,4314 нм) получаемые карбиды соответствуют стехиометрии  $\text{TiC}_{0,5}$  (для  $X = 0$  %) и  $\text{TiC}_{0,6}$  (для  $X = 30$  %) [29]. При введении кобальта часть титана реагирует с образованием интерметаллида состава  $\text{TiCo}$ , а увеличение содержания кобальта до  $X = 30$  % приводит к формированию второго интерметаллида  $\text{TiCo}_2$  кубической модификации. В результате взаимодействия титана с кобальтом и трикальцийфосфатом (ТКФ) соотношение  $\text{Ti} : \text{C}$  смещается в сторону более стехиоме-

Таблица 3. Фазовый состав компактных продуктов синтеза

Образец	Фаза (символ Пирсона)													
	TiC (cF8/2)		Ti <sub>3</sub> PO <sub>x</sub> (oC20/7)		TiCo (cP2/1)		TiCo <sub>2</sub> (cF24/1)		CoTiP (oP12/2)		CaO (cF8/2)		AgMg <sub>x</sub> (cF4/1)	
	Доля, мас.%	Период решетки, нм	Доля, мас.%	Период решетки, нм	Доля, мас.%	Период решетки, нм	Доля, мас.%	Период решетки, нм	Доля, мас.%	Период решетки, нм	Доля, мас.%	Период решетки, нм	Доля, мас.%	Период решетки, нм
X0	81	$a = 0,4302$	16	$b = 1,0087$ $c = 0,7929$	—	—	—	—	—	—	3	$a = 0,4803$	—	—
X10	81	$a = 0,4308$	8	$b = 1,0130$ $c = 0,7941$	8	$a = 0,2997$	—	—	—	—	3	$a = 0,4810$	—	—
X20	72	$a = 0,4314$	—	—	16	$a = 0,2990$	—	—	8	$a = 0,6041$ $b = 0,3565$ $c = 0,6879$	4	$a = 0,4813$	—	—
X20-1	61	$a = 0,4309$	—	—	20	$a = 0,2965$	—	—	10	$a = 0,6033$ $b = 0,3557$ $c = 0,6875$	2	$a = 0,4802$	7	$a = 0,4107$
X30	72	$a = 0,4312$	—	—	5	$a = 0,2969$	15	$a = 0,6711$	7	$a = 0,6018$ $b = 0,3562$ $c = 0,6870$	1	$a = 0,4811$	—	—

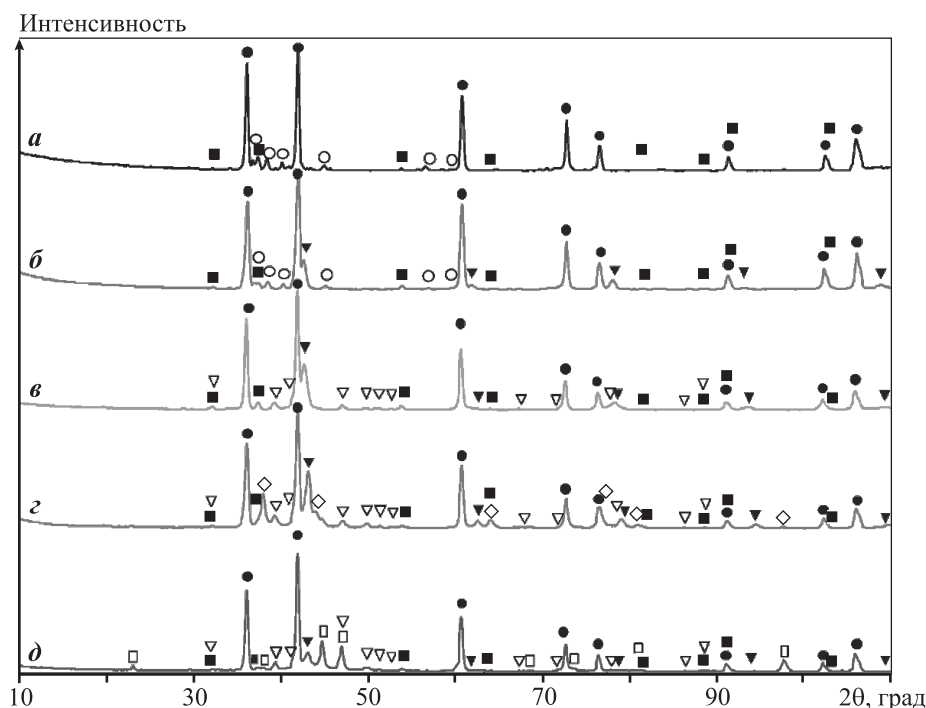
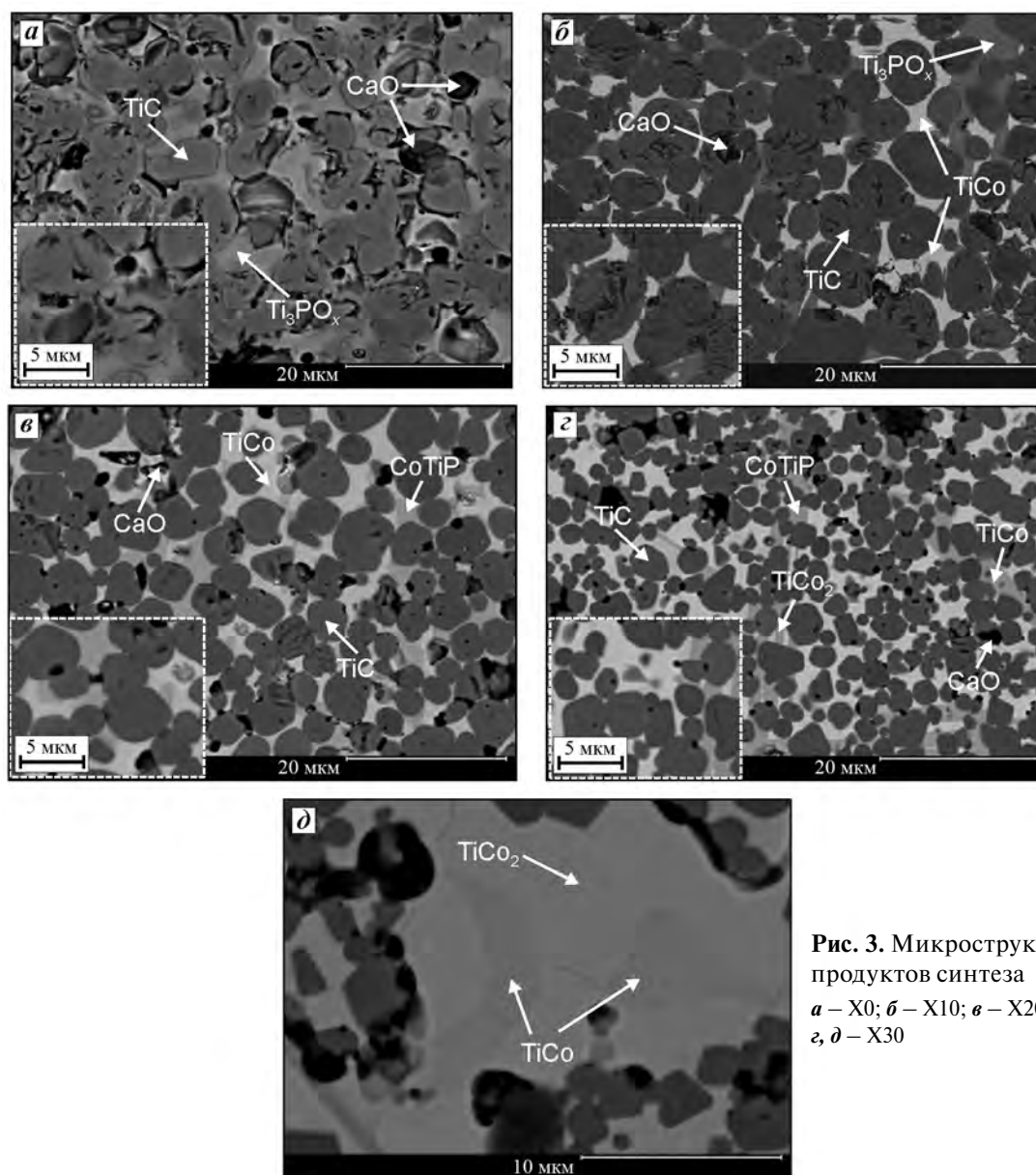


Рис. 2. Дифрактограммы синтезированных образцов X0 (а), X10 (б), X20 (в), X20-1 (г) и X30 (д)  
 ● – TiC, ▼ – TiCo, ■ – CaO, ○ – Ti<sub>3</sub>PO<sub>x</sub>, ▽ – CoTiP, □ – TiCo<sub>2</sub>, ◇ – AgMg<sub>x</sub>

трического карбида титана с увеличенным периодом решетки.

По своему структурному типу фосфат титана Ti<sub>3</sub>PO<sub>x</sub> совпадает с табличным значением для

Ti<sub>3</sub>PO<sub>0,58</sub>, хотя расчетные значения периодов решетки заметно больше табличных  $a = 0,3293$  нм,  $b = 0,9897$  нм,  $c = 0,7714$  нм (ICDD card № 87-2178). В образцах с содержанием кобальта 20 и 30 % вме-



**Рис. 3.** Микроструктуры продуктов синтеза  
 а – X0; б – X10; в – X20;  
 г, д – X30

сто фазы  $\text{Ti}_3\text{PO}_x$  образуется комплексный фосфит титана и кобальта  $\text{CoTiP}$ . При этом содержание данной фазы практически не изменяется, но наблюдается снижение периодов решетки. Образующаяся фаза  $\text{TiCo}$  обладает довольно широкой областью гомогенности, которая при температуре 873 К варьируется от 48,5 до 54,5 ат.% Co. По мере роста  $X$  соотношение  $\text{Ti} : \text{Co}$  смещается в сторону большего содержания кобальта: расчетные значения периода решетки  $\text{TiCo}$  при этом уменьшаются (0,3000–0,2969 нм) и соответствуют  $\text{TiCo}_{0,97}$  (при  $X = 10\%$ ) и  $\text{TiCo}_{1,22}$  (при  $X = 30\%$ ) [30]. При введении 30 % Co происходит образование промежуточного интерметаллида  $\text{TiCo}_2$  с более низкой температурой плавления.

При добавлении в реакционную смесь серебра и магния (образец X20-1) в продуктах синтеза дополнительно присутствует твердый раствор замещения с кубической решеткой на основе Ag с расчетным значением периода решетки 0,4107 нм, что сильно превышает табличное значение для Ag ( $a = 0,4086$  нм) [31]. Подобное увеличение параметра решетки может быть связано с растворением магния, который обладает большим атомным радиусом. При этом максимальная растворимость Mg в Ag составляет ~29,2 ат.% при эвтектической температуре 1032 К [32]. Магний характеризуется высокой упругостью пара и имеет низкую температуру кипения (1380 К) [33], что приводит к его частичному испарению при температуре горения и сме-

щению стехиометрии твердого раствора Ag—Mg в область, обогащенную серебром.

Как видно из рис. 3, СВС-продукты представляют собой связанный каркас округлых зерен карбида титана с равномерно распределенной по границам зерен фазой фосфата титана  $Ti_3PO_x$  (для продуктов из смеси X0, X10) или комплексного фосфида  $CoTiP$  (для образцов, содержащих кобальт, — X20, X30) и локальными выделениями оксида кальция  $CaO$  в межзеренных пространствах. В продуктах синтеза помимо фосфида  $CoTiP$  в связке присутствует интерметаллид  $TiCo$ . При детальном исследовании микроструктуры образца X30 (см. рис. 3, д) методом микрорентгено-спектрального анализа (МРСА) в металлической связке обнаружены фазы  $TiCo$  и  $TiCo_2$ , что подтверждается данными РФА. Ранее было показано, что в результате низкого краевого угла смачивания

(25°) расплав на основе кобальта и титана хорошо смачивает зерна карбида титана, нарушая связанность карбидного каркаса [34]. В результате каждое зерно  $TiC$  окружено прослойкой на основе кобальта.

В микроструктуре образцов с небольшим содержанием кобальта (до 10 %) видно наличие сколов и трещин внутри зерен карбида титана. Причиной таких дефектов может являться несоответствие коэффициентов термического расширения структурных составляющих, что в условиях быстрого охлаждения продуктов горения приводит к термическим напряжениям [15]. Подобный эффект наблюдался в работе [35], в которой методом СВС получали композиционный материал  $TiB_2$ — $B_4C$  из смеси порошков титана, бора и углерода.

Увеличение концентрации кобальта в смеси до 30 % способствует релаксации напряжений и су-

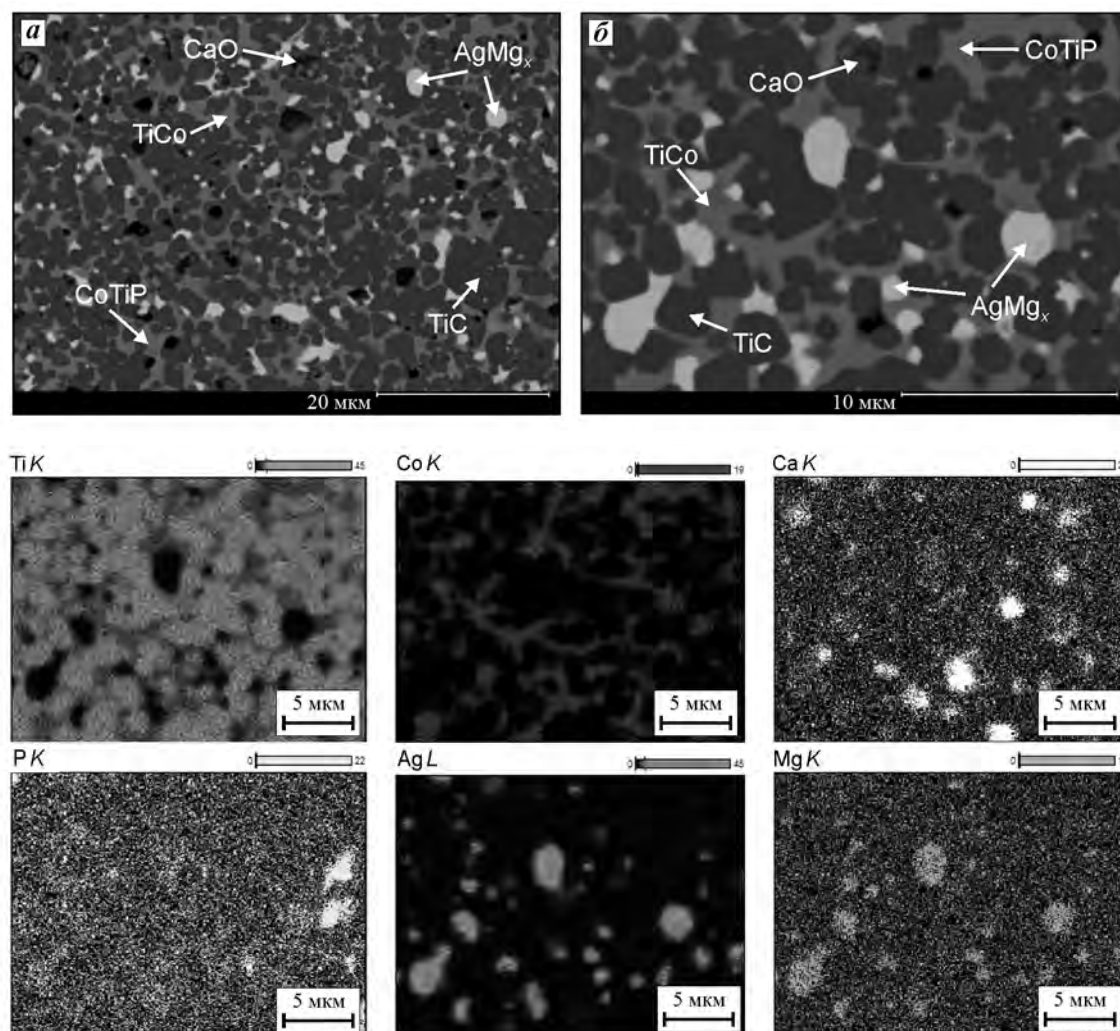


Рис. 4. Микроструктура электродного материала X20-1 (а) и увеличенного участка (б), а также карты распределения элементов

шественному измельчению структуры продуктов синтеза. Средний размер зерен карбида титана в образце из смеси X0 составляет 6,5 мкм, а при  $X = 30\%$  — около 2,5 мкм. Данный эффект обусловлен снижением величины  $T_f$  и повышением температуропроводности продуктов с ростом  $X$ , что приводит к их ускоренному охлаждению. Помимо этого с ростом параметра  $X$  наблюдается увеличение стехиометрии карбида титана, что замедляет диффузионные процессы перекристаллизации карбида через расплав и рекристаллизации карбидных зерен в зоне догорания.

Дополнительное введение в шихту серебра и магния (смесь X20-1) способствует дальнейшему уменьшению среднего размера зерна карбида титана по сравнению с образцом из смеси X20. Это является результатом снижения  $T_f$  до 2085 К. На рис. 4 приведена микроструктура образца из смеси X20-1, а также показаны карты распределения элементов. Светлые участки размером до 6 мкм идентифицируются как фаза на основе серебра. Для определения ее состава был снят МРСА-спектр с 10 включений Ag-содержащей фазы размером от 4 до 6 мкм. В этой фазе установлено наличие растворенного магния в пределах 10,5–12,5 ат.%, что соответствует твердому раствору  $\text{AgMg}_x$ , где  $x = 0,12 \pm 0,14$  [32]. Результаты исследований подтверждаются картами распределения элементов: области, богатые серебром, совпадают с областями распределения магния.

В табл. 4 приведены некоторые физические свойства компактных продуктов синтеза: гидростатическая ( $\rho_{\text{гидр}}$ ) и истинная ( $\rho_{\text{пик}}$ , измеренная с помощью гелиевого пикнометра) плотности; остаточная пористость ( $P_{\text{ост}}$ ); средний размер зерна карбидной фазы ( $D_{\text{ср}}$ ); твердость ( $HV$ ). Продукт из смеси X20-1 имеет наименьшую остаточную пористость. Серебро и магний, как самые легко-

плавкие компоненты в системе ( $T_{\text{пл}}^{\text{Ag}} = 1233$  К и  $T_{\text{пл}}^{\text{Mg}} = 923$  К), улучшают жидкотекучесть расплава и деформируемость продуктов синтеза [15]. Из табл. 4 также видна закономерная тенденция снижения твердости с ростом концентрации кобальта.

Подводя итог, можно констатировать, что метод СВС является перспективным для изготовления электродов, предназначенных для импульсного электроискрового осаждения биоактивных покрытий. Результаты данной работы позволят в дальнейшем получать поверхностно-модифицированные титановые имплантаты с развитым рельефом поверхности для ортопедии, челюстно-черепно-лицевой хирургии и хирургии позвоночника с улучшенными биоактивностью и бактерицидностью. Отработка режимов нанесения покрытий, а также разработка методики оценки биосовместимости, биоактивности и бактерицидных свойств новых материалов являются актуальной задачей в области медицины, чему и будут посвящены дальнейшие исследования.

## Выводы

1. Увеличение содержания кобальта в реакционной смеси привело к уменьшению температуры и скорости горения. Аналогичное снижение  $T_f$  и  $U_f$  наблюдается при введении инертной добавки Ag и Mg, при этом характер профиля волны горения не изменяется.

2. Микроструктура СВС-материалов представляет собой связанный каркас зерен нестехиометрического карбида титана  $\text{TiC}_x$  с равномерно распределенной по границам зерен фазой фосфата титана  $\text{Ti}_3\text{PO}_x$  (для образцов без кобальта или с малым его содержанием) или фосфида  $\text{CoTiP}$  (для образцов с большим содержанием кобальта) и локальными выделениями оксида кальция  $\text{CaO}$ . В образцах с добавкой кобальта помимо комплексного фосфида  $\text{CoTiP}$  в составе связки присутствует интерметаллид  $\text{TiCo}$ . Введение серебра привело к образованию фазы твердого раствора на основе серебра состава  $\text{AgMg}_x$ , где  $x = 0,12 \pm 0,14$ .

3. Из реакционных смесей  $\text{Ti}-\text{C}-\text{Co}-\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2-\text{Ag}-\text{Mg}$  по технологии силового СВС-компактирования были получены электроды, перспективные для электроискрового осаждения биосовместимых биоактивных покрытий, в том числе с антибактериальным эффектом.

Таблица 4. Свойства СВС-электродных материалов

Образец	Плотность, г/см <sup>3</sup>		$P_{\text{ост}}$ , %	$D_{\text{ср}}$ , мкм	$HV$ , ГПа
	$\rho_{\text{гидр}}$	$\rho_{\text{пик}}$			
X0	4,38	4,56	11	6,2	15,9
X10	4,14	4,67	11	5,1	11,6
X20	4,37	4,97	12	4,6	10,6
X20-1	5,02	5,38	7	2,4	9,5
X30	4,63	5,16	10	2,6	9,8



Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки РФ по программе повышения конкурентоспособности НИТУ «МИСиС» среди ведущих мировых научно-образовательных центров на 2013—2020 гг. (проект № К2-2016-011) в части получения электродных материалов и в рамках проекта, финансируемого РФФИ (грант № 16-08-00525), в части изучения процесса горения.

## Литература/References

1. Mishnaevsky L.Jr., Levashov E., Valiev R.Z., Segurado J., Sabirov I., Enikeev N., Prokoshkin S., Solov'yov A.V., Korotitskiy A., Gutmanas E., Gotman I., Rabkin E., Psakh'e S., Dluhoš L., Seefeldt M., Smolin A. Nanostructured titanium-based materials for medical implants: Modeling and development. *Mater. Sci. Eng. R.* 2014. Vol. 81. P. 1—19.
2. Carlos Nelson Eliasa, Daniel Jogaib Fernandes, Celso R.S. Resende, Jochen Roestel. Mechanical properties, surface morphology and stability of a modified commercially pure high strength titanium alloy for dental implants. *Dental Materials.* 2015. Vol. 31. Iss. 2. P. e1—e13.
3. Naddeo P., Laino L., La Noce M., Piattelli A., De Rosa A., Iezzi G., Laino G., Paino F., Papaccio G., Tirino V. Surface biocompatibility of differently textured titanium implants with mesenchymal stem cells. *Dental Materials.* 2015. Vol. 31. Iss. 3. P. 235—243.
4. Bosco R., Edreira E.R.U., Wolke J.G., Leeuwenburgh S.C., van den Beucken, J.J., Jansen J.A. Instructive coatings for biological guidance of bone implants. *Surf. Coat. Technol.* 2013. Vol. 233. P. 91—98.
5. Cloutier M., Mantovani D., Rosei F. Special focus on materials: Review. Antibacterial coatings: Challenges, perspectives and opportunities. *Trends Biotechnol.* 2015. Vol. 33. P. 637—652.
6. Gitlevich A.E., Mikhailov V.V., Parkanskii N.Ya., Revutskii V.M. Elektroiskrovoe legirovanie metallicheskih poverkhnostei [Electrospark alloying of metallic surfaces]. Ed. Yu.I. Petrov. Kishinev: Shtiintsa, 1985.
7. Nikaido T., Tsuru K., Munar M., Maruta M., Matsuya S., Nakamura S., Ishikawa K. Fabrication of  $\beta$ -TCP foam: Effects of magnesium oxide as phase stabilizer on its properties. *Ceram. Int.* 2015. Vol. 41. P. 14245—14250.
8. Engin N.Ö., Taş A.C. Preparation of porous  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  and  $\beta$ - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  bioceramics. *J. Am. Ceram. Soc.* 2000. Vol. 83. P. 1581—1584.
9. Surmenev R.A., Surmeneva M.A., Ivanova A.A. Significance of calcium phosphate coatings for the enhancement of new bone osteogenesis: Review. *Acta Biomater.* 2014. Vol. 10. P. 557—579.
10. Zhang B.G., Myers D.E., Wallace G.G., Brandt M., Choong, P.F. Bioactive coatings for orthopaedic implants — recent trends in development of implant coatings. *Int. J. Molecular Sci.* 2014. Vol. 15. P. 11878—11921.
11. Mahdiah Bashoor-Zadeh, Gamal Baroud, Marc Bohner. Simulation of the in vivo resorption rate of  $\beta$ -tricalcium phosphate bone graft substitutes implanted in a sheep model. *Biomaterials.* 2011. Vol. 32. P. 6362—6373.
12. Levashov E.A., Rogachev A.S., Epishko Yu.K., Kochetov N.A. Self propagating high-temperature synthesis of target cathodes in the system Ti—Ta—C— $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  for the ion-plasma deposition of multifunctional tissue-compatible nanostructured coatings. *Rus. J. Non-Ferr. Met.* 2007. Vol. 48. P. 496—506.
13. Potanin A.Yu., Levashov E.A., Pogozhev Yu.S., Shvindina N.V., Kovalev D.Yu. The features of combustion and structure formation of ceramic materials in the TiC— $\text{Ti}_3\text{PO}_x$ —CaO system. *Ceram. Int.* 2015. Vol. 41. Iss. 6. P. 8177—8185.
14. Loginov P.A., Levashov E.A., Potanin A.Yu., Kudryashov A.E., Manakova O.S., Shvyndina N.V., Sukhorukova I.V. Sintered Ti— $\text{Ti}_3\text{P}$ —CaO electrodes and their application for pulsed electrospark treatment of titanium. *Ceram. Int.* 2016. Vol. 42. Iss. 6. P. 7043—7053.
15. Levashov E.A., Rogachev A.S., Kurbatkina V.V., Maksimov Yu.M., Yukhvid V.I. Perspektivnye materialy i tekhnologii samorasprostranyayushchegosya vysokotemperaturnogo sinteza [Advanced materials and technology SHS]. Moscow: Izd. dom MISIS, 2011.
16. Yeh C.L., Yeh C.C. Preparation of CoTi intermetallics by self-propagating combustion synthesis. *J. Alloys Compd.* 2005. Vol. 396. P. 228—232.
17. Kamynina O.K., Gotman I., Gutmanas E., Sytshev A.E., Vadchenko S.G., Balikhina E.N. Combustion synthesis of porous Ti—Co alloys for orthopedic applications. *Int. J. SHS.* 2009. Vol. 18. P. 102—108.
18. Sytshev A.E., Kamynina O.K., Umarov L.M., Shchukin A.S., Vadchenko S.G. Porous Ti—Co alloys and their joining with titanium by SHS cladding. *Int. J. SHS.* 2015. Vol. 24. P. 171—173.
19. Sychev A.E., Kamynina O.K., Umarov L.M., Schukin A.S., Zhidkov M.V. SHS of composite materials based on Ti—Co. *Mod. Probl. Sci. Educ.* 2014. Vol. 12. P. 1912—1916.
20. Sytshev A.E., Vadchenko S.G., Kamynina O.K., Balikhina E.N., Plashchina I.G., Krylova E.A., Grigor'yan A.S., Toporkova A.K., Konovalov A.N., Selezneva I.I. Porous materials from titanium—cobalt alloys for hybrid implants. *Cell Technol. Biol. Med.* 2009. Vol. 1. P. 160—165.
21. Simchi A., Tamjid E., Pishbin F., Boccaccini A.R. Recent progress in inorganic and composite coatings with bactericidal capability for orthopaedic applications. *Nanomed.: Nanotechnol., Biol. Medicine.* 2011. Vol. 7. P. 22—39.
22. Reyes-Vidal Y., Suarez-Rojas R., Ruiz C., Torres J., Stefan Ta-

- lu, Alia Méndez, Trejo G. Electrodeposition, characterization, and antibacterial activity of zinc/silver particle composite coatings. *Appl. Surf. Sci.* 2015. Vol. 342. P. 34—41.
23. Stevens K.N.J., Crespo-Biel O., van den Bosch E.E., Dias A.A., Knetsch M.L., Aldenhoff Y.B., van der Veen F.H., Maessen J.G., Stobberingh E.E., Koole L.H. The relationship between the antimicrobial effect of catheter coatings containing silver nanoparticles and the coagulation of contacting blood. *Biomaterials*. 2009. Vol. 30. P. 3682—3690.
24. Chena W., Liu Y., Courtney H.S., Bettenga M., Agrawal C.M., Bumgardner J.D., Ong J.L. In vitro anti-bacterial and biological properties of magnetron co-sputtered silver-containing hydroxyapatite coating. *Biomaterials*. 2006. Vol. 27. P. 5512—5517.
25. Shtansky D.V., Batenina I.V., Kiryukhantsev-Korneev Ph.V., Sheveyko A.N., Kuptsov K.A., Zhitnyak I.Y., Anisimova N.Yu., Gloushankova N.A. Ag- and Cu-doped multifunctional bioactive nanostructured TiCaPCON films. *Appl. Surf. Sci.* 2013. Vol. 285. P. 331—343.
26. Mróz W., Bombalska A., Burdyska S., Jedynski M., Prokopiuk A., Budner B., Ślósarczyk A., Zima A., Mena-szek E., Scisłowska-Czarnecka A., Niedzielski K. Structural studies of magnesium doped hydroxyapatite coatings after osteoblast culture. *J. Mol. Struct.* 2010. Vol. 977. P. 145—152.
27. Danielle Laurencin, Neyvis Almora-Barrios, Nora H. de Leeuw, Christel Gervais, Christian Bonhomme, Francesco Mauri, Wojciech Chrzanowski, Jonathan C. Knowles, Robert J. Newport, Alan Wong, Zhehong Gan, Mark E. Smith. Magnesium incorporation into hydroxyapatite. *Biomaterials*. 2011. Vol. 32. P. 1826—1837.
28. Webster T.J., Massa-Schuerer E.A., Smith J.L., Slamovich E.B. Osteoblast response to hydroxyapatite doped with divalent and trivalent cations. *Biomaterials*. 2004. Vol. 25. P. 2111—2121.
29. Zueva L.V., Gusev A.I. Effect of nonstoichiometry and ordering on the period of the basis structure of cubic titanium carbide. *Phys. Solid State*. 1999. Vol. 41. P. 1032—1038.
30. Murray J.L. The Co—Ti (cobalt—titanium) system. *Bull. Alloy Phase Diagr.* 1982. Vol. 3. P. 74—85.
31. Gorelik S.S., Skakov Yu.A., Rastorguev L.N. Rentgenograficheskii i elektronno-opticheskii analiz [X-ray and electron-optical analysis]. Moscow: Izd. dom MISIS, 1994.
32. Nayeb-Hashemi A.A., Clark J.B. The Ag—Mg (silver—magnesium) system. *Bull. Alloy Phase Diagr.* 1984. Vol. 5. P. 348—358.
33. Drits M.E., Budberg P.B., Burkhanov G.S., Drits A.M., Panovko V.M. Svoistva elementov [Properties of the elements]. Moscow: Metallurgiya, 1985.
34. Kiparisov S.S., Levinsky Yu.V., Petrov A.P. Karbid titana: poluchenie, svoistva, primeneniye [Titanium carbide: production, properties and application]. Moscow: Metallurgiya, 1987.
35. Ziemnicka-Sylwester M. TiB<sub>2</sub>-based composites for ultra-high-temperature devices, fabricated by SHS, combining strong and weak exothermic reactions. *Materials*. 2013. Vol. 6. P. 1903—1919.