

УДК 621.793.72: 669.017.3

СТРУКТУРНО-НАПРЯЖЕННОЕ СОСТОЯНИЕ МЕХАНОКОМПОЗИТА «ГИДРОКСИАПАТИТ-ИНТЕРМЕТАЛЛИД» ДЛЯ НАНЕСЕНИЯ ДЕТОНАЦИОННЫХ БИОСОВМЕСТИМЫХ ПОКРЫТИЙ НА МЕДИЦИНСКИЕ ИМПЛАНТАТЫ

А.А. Попова, В.И. Яковлев, М.Н. Сейдуров

Алтайский государственный технический университет им. И. И. Ползунова, г. Барнаул

Изучено влияние времени механоактивационной обработки порошковой смеси «гидроксиапатит-никелид титана» на изменение структурно-напряженного состояния получаемого композиционного материала. Определена зависимость микронапряжений/микродеформации, изменение межплоскостных расстояний в решетке от исходного состава порошковой смеси «гидроксиапатит-интерметаллид».

Ключевые слова: гидроксиапатит кальция, никелид титана, механоактивация, слоистый композит.

STRUCTURAL AND STRESS STATE OF MECHANO-COMPOSITE "HYDROKSIAPATIT – TITANIUM NICKELID" DESTINED FOR CREATION BIOCOMPATIBLE COATINGS MEDICAL IMPLANTS

A.A. Popova, V.I. Yakovlev, M.N. Seidurov

The Altai state technical university of I.I. Polzunov, Barnaul

The influence of mechanical activation time processing powder mixture "hydroxyapatite-titanium nikelid" to change the structural and stress state of the resulting composite material. The dependence of the microstrain/microdeformations, the change in the lattice interplanar distances from the initial composition of the powder mixture "hydroxyapatite-intermetallic".

Keywords: calcium hydroxyapatite, titanium nikelid, mechanical activation, layered composite.

Введение

Одним из наиболее интенсивно развивающихся направлений современного медицинского материаловедения является создание имплантатов для замены поврежденных участков ткани. При этом возникает необходимость нанесения на имплантаты биосовместимых покрытий, которые не оказывают отрицательного действия на живой организм и стимулируют процессы регенерации ткани.

К таким материалам для нанесения покрытий относится гидроксиапатит (ГА) - $(\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2)$. Однако низкие механические характеристики покрытий из ГА, такие как прочность, трещиностойкость и стойкость к ударным нагрузкам, ограничивают применение ГА для имплантатов [1].

Задача создания прочных биосовместимых покрытий может быть решена введением в состав порошковой смеси из гидроксиапатита кальция матрицы из сверхэластичного

материала, обладающего высокой биохимической и биомеханической совместимостью. В данной работе, в качестве такого материала, используется никелид титана. Высокая пористость имплантов никелида титана (80-90%) [2] способствует хорошему врастанию твердых и мягких тканей организма [3, 4]. В то же время, введение в композит никелида титана позволяет получить новый класс материалов, обладающих высокими механическими характеристиками.

Для получения слоистого композита, состоящего из ГА+ TiNi целесообразно использовать метод механоактивационной обработки (МА) как эффективный способ получения композиционных материалов [5]. Однако, в процессе механической активации компонентов порошковой смеси происходит изменение структурно-напряженного состояния получаемого композиционного материала. В связи с этим, большой научный и практический интерес представляет изучение влияния МА на

СТРУКТУРНО-НАПРЯЖЕННОЕ СОСТОЯНИЕ МЕХАНОКОМПОЗИТА «ГИДРОКСИАПАТИТ-ИНТЕРМЕТАЛЛИД» ДЛЯ НАНЕСЕНИЯ ДЕТОНАЦИОННЫХ БИОСОВМЕСТИМЫХ ПОКРЫТИЙ НА МЕДИЦИНСКИЕ ИМПЛАНТАТЫ

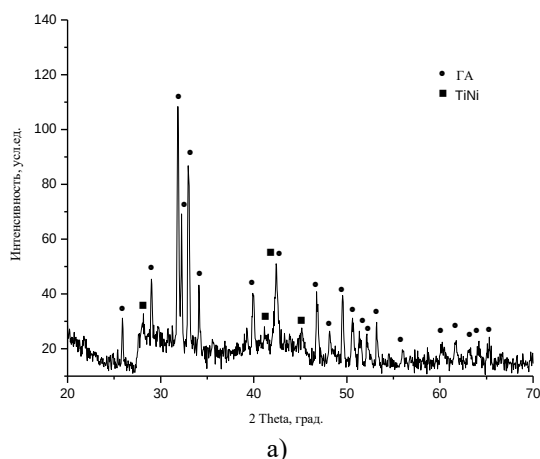
структурно-напряженное состояние композита «ГА-никелид титана».

Цель данной работы – определение зависимости структурно-напряженного состояния композита от времени механоактивации и от состава порошковой смеси «гидроксиапатит-никелид титана».

Методика эксперимента

В экспериментальных исследованиях в качестве материала использовались порошки составов ГА + TiNi. Средний размер частиц порошка гидроксиапатита кальция составляет 150-300 мкм, средний размер частиц порошка TiNi – 50-100 мкм.

Предварительную механическую активацию (МА) исходных смесей ГА + TiNi в соотношении 50/50 и 70/30 (масс. %), проводили в планетарной шаровой мельнице АГО–2 с водяным охлаждением. Время механоактивации, выбрано исходя из анализа литературных источников [5], составляло 3, 7, 15 и 30 мин. Масса шаров в каждом барабане 200 г., масса образца 10 г. Центробежное ускорение шаров 40 g. Для предотвращения окисления во время МА барабаны с образцами вакуумировались и затем заполнялись аргоном до давления 0,3 МПа. После МА образцы выгружались из барабанов в боксе с аргонной атмосферой.



Исследование морфологии поверхности осуществлялось на оптическом микроскопе Carl Zeiss AxioObserver A1m. Исследования фазового состава и структурных параметров механоактивированных слоистых композитов проводились методом рентгеновской дифрактометрии на дифрактометре рентгеновском общего назначения ДРОН-6. Для исследования применялась стандартная рентгеновская трубка с Cu K α -излучением, длина волны $\lambda=1,5418$ Å. Дифрактограммы снимались с шагом сканирования 0,05 градуса и временем экспозиции в каждой точке равным 5 секунд. Обработку и анализ экспериментальных данных осуществляли с помощью пакета программ PDWin, для расчета структурных параметров использовалась программа Size&Strain пакета PDWin, предназначенного для автоматизации процесса обработки порошковых рентгенограмм.

Результаты эксперимента и обсуждение

На рисунке 1 представлены дифрактограммы исходной порошковой смеси состава 50ГА + 50TiNi и активированной смеси того же состава после 15 мин. МА

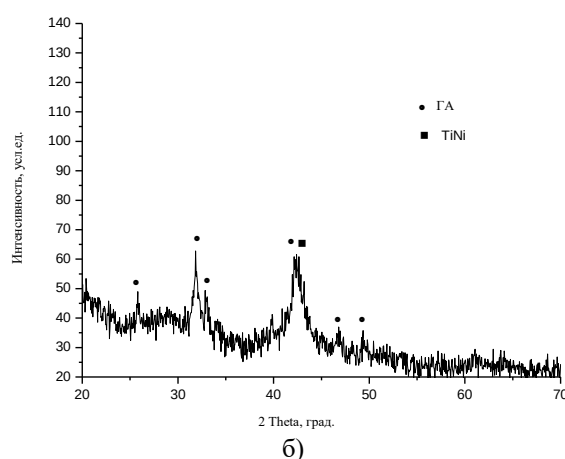


Рисунок 1 - Дифрактограммы порошковой смеси состава 50ГА + 50TiNi
(а) исходная порошковая смесь; (б) 15 мин. МА

Изначально образец представляет собой простую механическую смесь порошков ГА и TiNi, что подтверждают узкие дифракционные отражения, соответствующие этим фазам (рисунок 1а). На стадии механоактивационной обработки порошковой смеси до 3 мин. МА происходит однородное перемешивание и диспергирование компонентов. После 3 мин. ме-

ханической активации наблюдается значительное уширение и уменьшение интенсивности дифракционных максимумов отражений гидроксиапатита, свидетельствующие об увеличении неравновесных дефектов в продукте размола и уменьшении размеров кристаллитов с переходом в нанокристаллическое состояние. Одновременно уменьшаются раз-

меры частиц интерметаллида TiNi, о чем свидетельствует значительное уменьшение и уширение (после 3 мин. МА) интенсивностей соответствующих линий на дифрактограммах. При увеличении времени МА до 15 мин. дифракционные отражения интерметаллида практически исчезают, можно предположить, что это связано либо с рентгеноаморфным состоянием быстрофрагментирующегося пластичного интерметаллида, либо с «окутыванием» хрупких частиц ГА высокодисперсным TiNi. Дополнительные соединения в процессе размола не образуются (рисунок 16). Продукт механоактивационной обработки представляет собой слоистый композит ГА+TiNi, где частицы порошковой смеси равномерно распределены, что подтверждают и микрофотографии полученных образцов (рисунок 2).

Далее проводилась механоактивация на 3, 7, 15 и 30 минут для порошковой смеси

состава 70ГА+30TiNi (масс., %). На рисунке 3 представлены дифрактограммы исходной порошковой смеси состава 70/30 и активированной смеси того же состава после 15 мин. МА. Как и в предыдущем случае для соотношения 50/50, с увеличением времени МА наблюдается уменьшение интенсивности с одновременным уширением дифракционных максимумов компонентов. Исследование профиля дифракционных максимумов ГА позволило рассчитать влияние времени МА на структурные характеристики гидроксиапатита – размеры области когерентного рассеивания (ОКР) и уровень микронапряжений в них. Установлено, что размеры кристаллитов ГА уменьшаются с увеличением времени МА с 168,580 нм до 31,115 нм (рисунок 3).

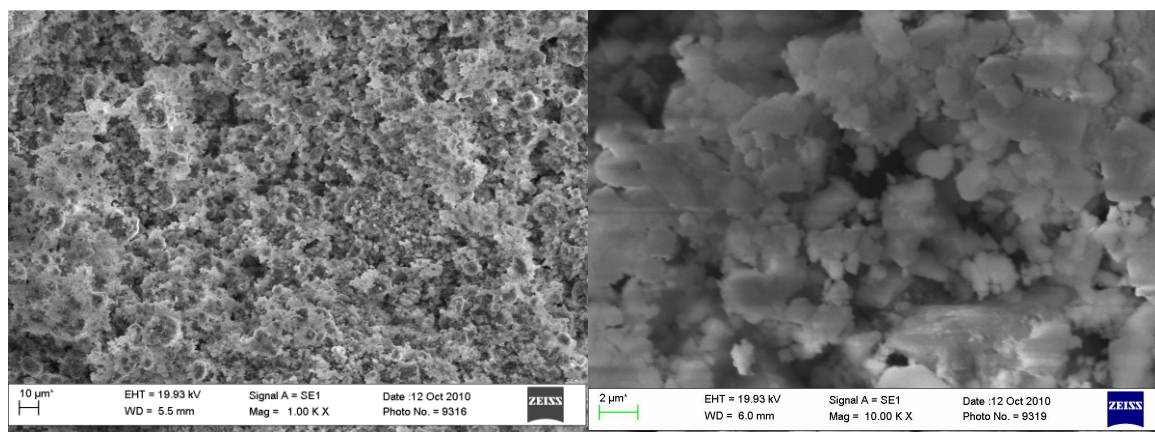


Рисунок 2 – РЭМ-изображения механоактивированной смеси ГА/TiNi (в соотношении 50/50 (масс., %))

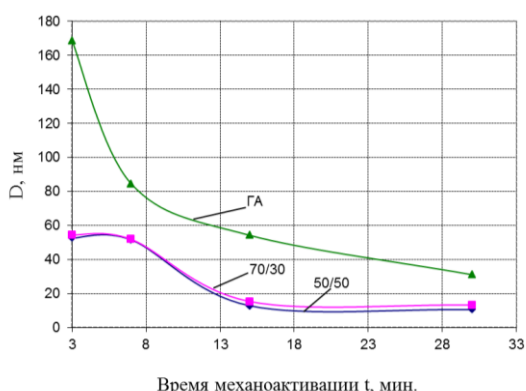


Рисунок 3 - Размеры ОКР чистого гидроксиапатита и слоистых композитов ГА-интерметаллид в разных соотношениях в зависимости от времени МА

Одновременно происходит рост напряженного состояния кристаллов решетки (рисунок 4), обусловленный возрастанием степени несовершенства структуры и увеличением протяженности межзеренных границ и удельной поверхности частиц, где и концентрируются основные дефекты кристаллической структуры.

Увеличение содержания в исходной порошковой смеси второго компонента TiNi влияет на размеры кристаллитов композита в сторону уменьшения (рисунок 4).

Введенный в смесь интерметаллид TiNi на 20,533 нм уменьшает размер кристаллитов ГА (при составе композита 50/50) и увеличивает степень микродеформаций с $7,626 \cdot 10^{-5}$ (для чистого ГА) до $1,4139 \cdot 10^{-4}$ (для состава ком-

СТРУКТУРНО-НАПРЯЖЕННОЕ СОСТОЯНИЕ МЕХАНОКОМПОЗИТА
«ГИДРОКСИАПАТИТ-ИНТЕРМЕТАЛЛИД» ДЛЯ НАНЕСЕНИЯ ДЕТОНАЦИОННЫХ
БИОСОВМЕСТИМЫХ ПОКРЫТИЙ НА МЕДИЦИНСКИЕ ИМПЛАНТАТЫ

позита 50/50). Уровень напряжений при механоактивации для состава смеси (50/50) значительно выше, чем при соотношении компонентов (70/30).

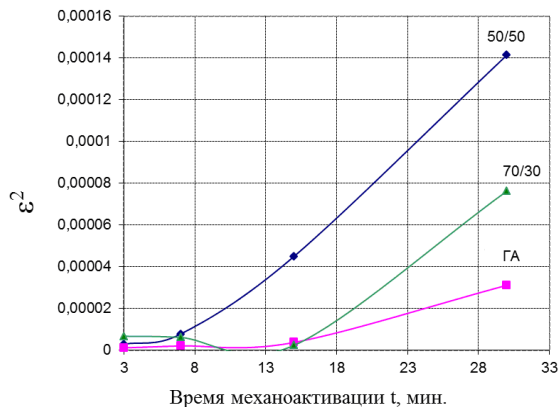


Рисунок 4 – Уровень микронапряжений чистого гидроксиапатита и слоистых композитов ГА-TiNi в разных соотношениях в зависимости от времени МА

Выводы

1. На структурно-напряженное состояние слоистого композита состава ГА-интерметаллид влияет время механоактивации и количественное содержания второго компонента – TiNi. Размеры кристаллитов композита уменьшаются, а напряженное состояние кристаллов решетки увеличивается. Дополнительные соединения в механоактивированном композите в процессе размола не образуются.

2. Количественное соотношение 50/50 (масс., %) гидроксиапатита и TiNi является более оптимальным для дальнейшего напыления на медицинские импланты.

Список литературы

1. Попова А.А., Яковлев В.И., Легостаева Е.В., Ситников А.А., Шаркеев Ю.П. Влияние гранулометрического состава порошка гидроксиапатита кальция на структуру и фазовый состав покрытий, нанесенных методом детонационно-газового напыления // Изв. ВУЗов. Физика. – 2012. – Т. 55. - № 11. – С. 41-45.
2. Патент РФ 2137441, А 61 F 2/00; А 61 L 27/00/В. В.Э. Гюнтер, В.И. Итин, П. Г. Сысолятин и др. Заявл. 17.06.1997. Опубл. 20.09.1999. БИ 26. Ч. 1., с. 269
3. Итин В. И., Найбороденко Ю.С. Высоко-температурный синтез интерметаллических соединений. Томск: Изд-во Том. ун-та, 1989. 214 с.
4. Гюнтер В. Э., Итин В.И., Монасевич Л.А. Эффекты памяти формы и их применение в медицине. Новосибирск: Наука. Сиб. отд-ние, 1992. 742 с.
5. Итин В.И, Терехова О.Г., Ульянова Т.Е., Костикова В.А., Шевченко Н.А., Бердникова Д.В. Влияние механической активации на закономерности спекания никелида титана и композита "биокерамика–никелид титана" // Письма в ЖТФ. – 2000 – том 26. - Вып. 10. - С. 73-79.