

ПОЛУЧЕНИЕ БИОСОВМЕСТИМЫХ МЕХАНОКОМПОЗИТОВ СОСТАВА: ГИДРОКСИАПАТИТ КАЛЬЦИЯ – НИКЕЛИД ТИТАНА ДЛЯ НАНЕСЕНИЯ НА ИМПЛАНТАТЫ МЕДИЦИНСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ

А.А. Попова, В.И. Яковлев

В работе получены и исследованы композиционные материалы состава: гидроксиапатит кальция – никелид титана, полученные методом механоактивации. В таких композитах одна составляющая (никелид титана) обладает сверхэластичностью и памятью формы, а другая — сохраняет свойства биокерамики. Высокая пористость имплантов никелида титана (80-90%) способствует хорошему врастанию твердых и мягких тканей организма. В то же время, введение в композит никелида титана позволяет получить класс материалов, обладающих высокими механическими характеристиками. Количественное содержание исходных компонентов ГА+ TiNi (в соотношении 50ГА%+50NiTi%(масс, %) и 70ГА%+30NiTi%(масс, %) в механокомпозите было выбрано исходя из предварительных исследований. Время механоактивации составило 3, 7, 15 и 30 мин. В результате проведенных исследований полученных механокомпозитов было выявлено наиболее рациональное временем механоактивации смесей: 50ГА+50TiNi(масс, %) и 70ГА+30TiNi (масс, %) перед детонационно-газовым напылением, оно составило - 15 минут. При 15 мин механоактивации частицы механокомпозита ГА и TiNi конгломерируются в укрупненные образования. Основная доля частиц попадает в диапазон 50-150 мкм, средний размер частицы механокомпозита – 120,6 мкм.

Ключевые слова: гидроксиапатит кальция, никелид титана, механоактивация, порошковые композиты, детонационно-газовое напыление, биокерамика, конгломераты, костная ткань, фазово-структурное состояние, пористость.

ВВЕДЕНИЕ

В современной медицинской практике для замены поврежденных или дефектных участков ткани широко используются имплантаты из титана или титановых сплавов. Но, применение имплантатов со значительным различием физико-химических и механических свойств костной ткани и сплава, вызывает активное отторжение у организма человека и, как следствие, дальнейшее осложнение в лечении. Чтобы уменьшить отрицательное влияние таких факторов необходимо создать между имплантом и костью переходную зону, которая может иметь прочную связь с материалом имплантата, а так же приемлемую для организма макро и микроструктуру. Такая зона должна быть получена в виде покрытия, имеющего развитую морфологию и определенную пористость для более эффективной приживляемости имплантатов [1-2].

Предполагается, что состав биосовместимого покрытия нового поколения должен максимально совпадать с составом натуральной кости человека и быть способным имитировать костную ткань на своей поверхности. Эту проблему можно решить нанесением биосовместимых кальций-фосфатных покрытий.

В настоящее время в качестве материала для такого рода покрытий применяют, главным образом, гидроксиапатит кальция (ГА). В результате приближения фазово-структурного состояния и свойств получаемых покрытий на имплантах к параметрам костной ткани можно добиться улучшенной совместимости между ними [3]. При формировании биосовместимых покрытий особое внимание уделяется созданию определенного рельефа (шероховатости) на поверхности имплантата.

Первые работы с применением метода детонационно-газового напыления (ДГН) порошка ГА показали, что он имеет хорошие перспективы использования в области биосовместимых покрытий, но требуется проведение целого комплекса различных исследований напыления материалов [2].

Решением проблемы получения имплантатов нового поколения, работающих под нагрузкой, является нанесение на их поверхность покрытий с многофункциональными свойствами. Несмотря на многочисленные исследования в этой области, на сегодня нет четкого представления о том, какими параметрами должна обладать идеальная поверхность имплантата. При разработке новых по-

ПОЛУЧЕНИЕ БИОСОВМЕСТИМЫХ МЕХАНОКОМПОЗИТОВ СОСТАВА: ГИДРОКСИАПАТИТ КАЛЬЦИЯ – НИКЕЛИД ТИТАНА ДЛЯ НАНЕСЕНИЯ НА ИМПЛАНТАТЫ МЕДИЦИНСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ

крытий необходима их полная аттестация (исследования морфологии, шероховатости, фазового состава и т.д.) [6].

Задача создания прочных биосовместимых покрытий может быть решена введением в состав порошковой смеси из гидроксиапатита кальция сверхэластичного материала, обладающего высокой биохимической и биомеханической совместимостью [4].

В данной работе, в качестве такого материала, используется никелид титана. Высокая пористость имплантов никелида титана (80-90%) способствует хорошему вращению твердых и мягких тканей организма. В то же время, введение в композит никелида титана позволяет получить класс материалов, обладающих высокими механическими характеристиками.

В таких композитах одна составляющая (никелид титана) обладает сверхэластичностью и памятью формы, а другая — сохраняет свойства биокерамики.

Цель данной работы — получение композитов состава: гидроксиапатит кальция – никелид титана методом механоактивации.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОГО ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве биосовместимой составляющей в работе выбран биологический гидроксиапатит кальция (размером 150-300 мкм) [5], который активно применяется в медицинской практике, но является хрупким материалом. А второй компонент никелид титана марки ПН55Т45 размером 50-100 мкм.

Получение композиционных материалов выполняли по следующей схеме:

- 1) подготовка порошковых компонентов;
- 2) смешивание подготовленных порошков;
- 3) механическая активация (МА) порошковой смеси в планетарной шаровой мельнице-активаторе АГО-2С в течение заданного интервала времени.

Исходные порошки гидроксиапатита кальция и никелида титана смешивались в определенном соотношении и полученная порошковая смесь подвергалась сушке в муфелье при температуре 150-200 °С.

Количественное содержание исходных компонентов $\text{ГА} + \text{TiNi}$ (в соотношении $50\text{ГА}\% + 50\text{NiTi}\%$ (масс, %) и $70\text{ГА}\% + 30\text{NiTi}\%$ (масс,%) в механокомпозите выбрано исходя из предварительных исследований, которые коррелируют с литературными данными (исследователей Итина В.И., Тер-

ховой О.Г.) в области получения композиционного материала состава: биокерамика – никелид титана методом механической активации [4].

Что бы предотвратить окисление во время МА барабаны с образцами вакуумировались, а затем заполнялись аргоном до давления 0,3 МПа. По окончании механоактивации исследуемые образцы выгружались из барабанов.

Время механоактивации, выбрано исходя из анализа литературных источников, составило 3, 7, 15 и 30 мин. Эти значения соответствуют наиболее важным качественным этапам формирования структуры композиционных порошковых смесей [4].

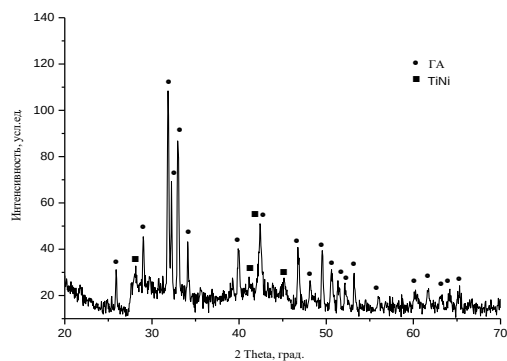
РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Изначально образец представляет собой простую механическую смесь порошков ГА и TiNi, что подтверждают узкие дифракционные отражения, соответствующие этим фазам (рисунок 1). На стадии механоактивационной обработки порошковой смеси до 3 мин. МА происходит однородное перемешивание и диспергирование компонентов (рисунок 2). При 7, 15 минутах (рисунок 4) механической 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. При увеличении времени МА до 30 мин. дифракционные отражения интерметаллида исчезают, можно предположить, что это связано либо с рентгеноаморфным состоянием быстрофрагментирующегося пластичного интерметаллида, либо с «окутыванием» хрупких частиц ГА высокодисперсным TiNi [7-8]. Дополнительные соединения в процессе размола не образуются [9].

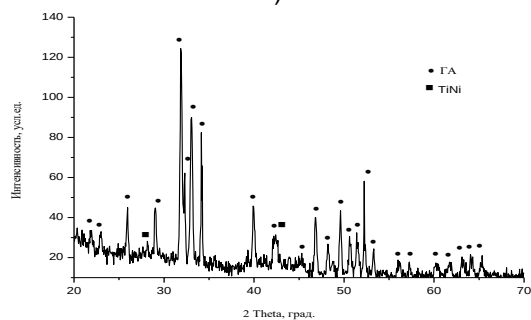
При механоактивации ГА и NiTi разных процентных составов 3 мин и 7 мин происходит перемешивание и измельчение исходных порошковых компонентов до наноразмеров (рисунок 6). Частицы порошка равномерно распределены, формы частиц имеют сферическую форму и гладкую поверхность

При более длительной механоактивации (15 мин. и 30 мин.) продукт представляет собой механокомпозит $\text{ГА} + \text{TiNi}$, где частицы порошковой смеси конгломерируются в укрупненные образования. На рисунке 7 приведены РЭМ-изображения механокомпозитов $50\text{ГА} + 50\text{TiNi}$ (масс.%) при 15 и 30 мин. МА. Основная доля частиц попадает в

диапазон 50-100 мкм (рис.8 а), средний размер частицы механокомпозиита – 112,5 мкм. При 30 мин. МА происходит значительное укрупнение конгломератов (рис. 8б), средний размер частиц составляет 196,4 мкм



а)



б)

Рисунок 1 – Дифрактограмма исходной порошковой смеси состава:
а – 50ГА+50ТiNi (масс., %);
б – 70ГА+30ТiNi (масс., %)

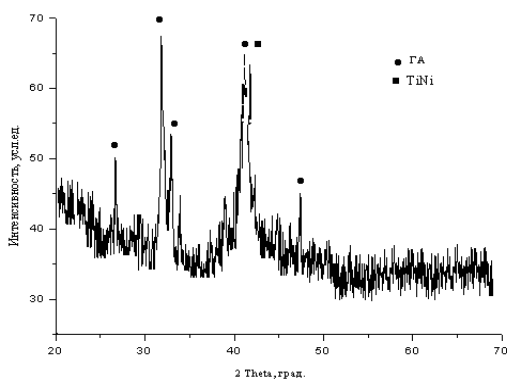


Рисунок 2 – Дифрактограмма порошковой смеси состава 50ГА+50ТiNi (масс.%), время МА – 3 мин

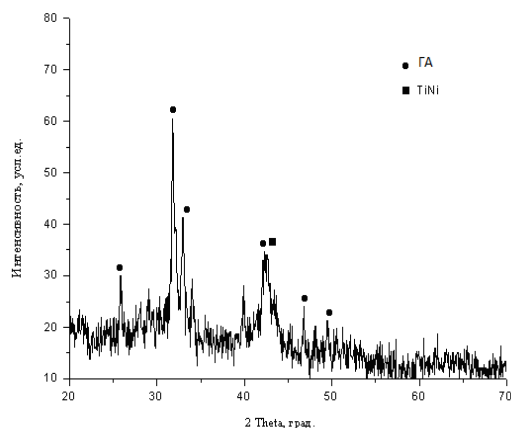


Рисунок 3 – Дифрактограмма порошковой смеси состава 50ГА+50ТiNi (масс., %) , время МА – 7 мин

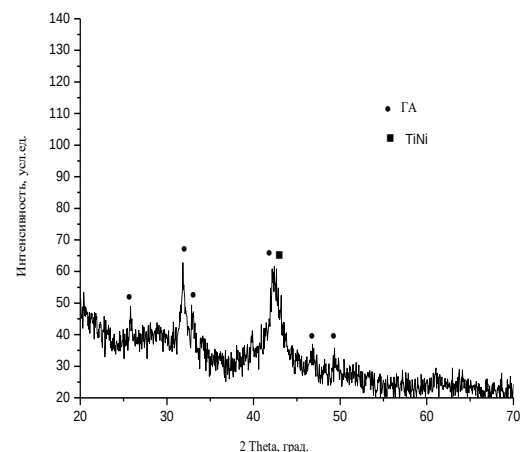


Рисунок 4 – Дифрактограмма порошковой смеси состава 50ГА+50ТiNi (масс., %) , время МА – 15 мин

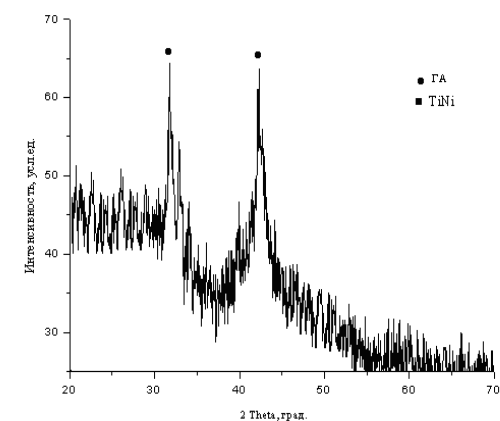


Рисунок 5 – Дифрактограмма порошковой смеси состава 50ГА+50ТiNi (масс., %) , время МА – 30 мин

ПОЛУЧЕНИЕ БИОСОВМЕСТИМЫХ МЕХАНОКОМПОЗИТОВ СОСТАВА: ГИДРОКСИАПАТИТ
КАЛЬЦИЯ – НИКЕЛИД ТИТАНА ДЛЯ НАНЕСЕНИЯ НА ИМПЛАНТАТЫ
МЕДИЦИНСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ

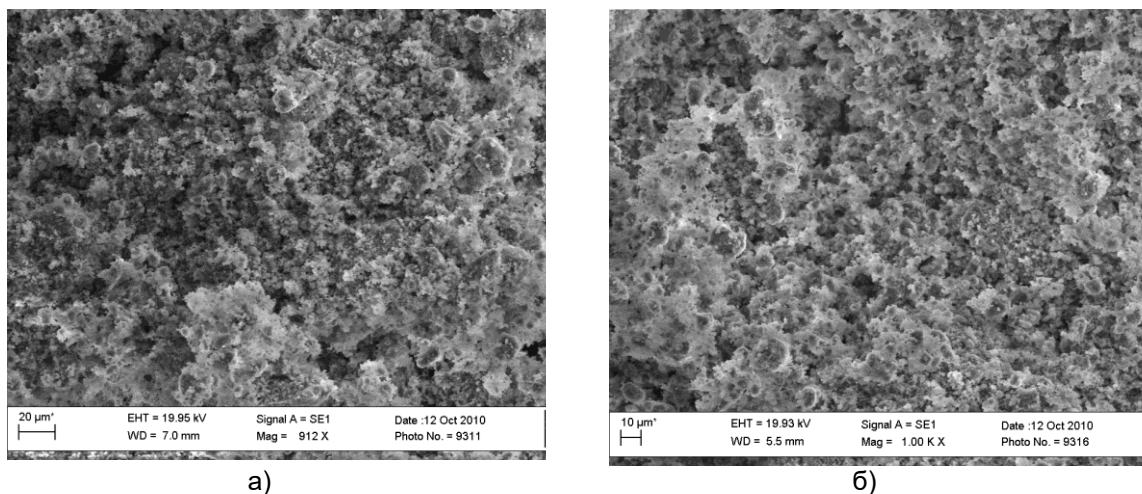


Рисунок 6 – Порошковая смесь ГА+TiNi при времени механоактивации 7 мин.: а) состав 50ГА+50TiNi (масс., %); б) 70ГА+30TiNi (масс., %).

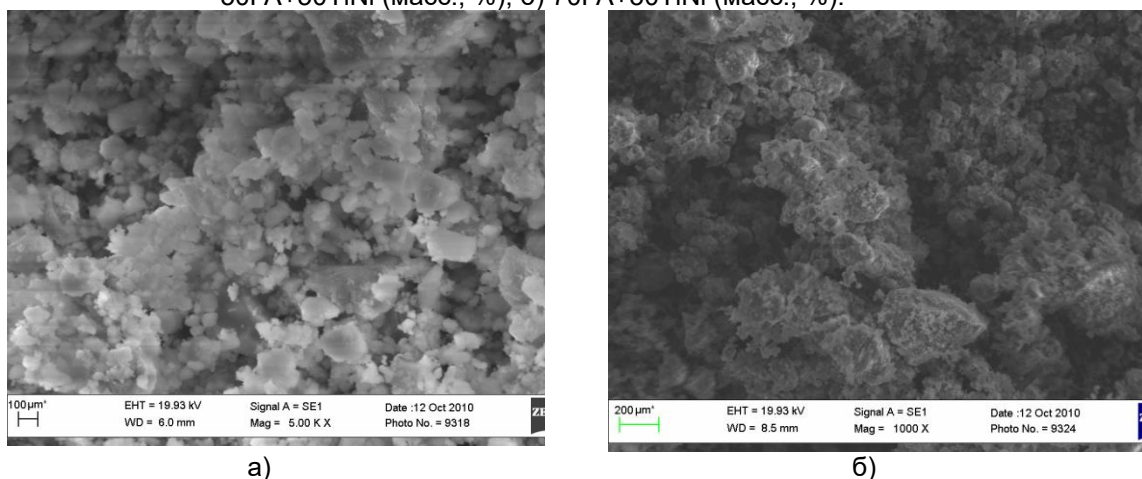


Рисунок 7 – РЭМ-изображения механоактивированной смеси ГА/TiNi:
а – 50ГА+50TiNi (масс.,%) время механоактивации – 15 мин,
б – 50ГА+50TiNi (масс.,%) время механоактивации – 30 мин

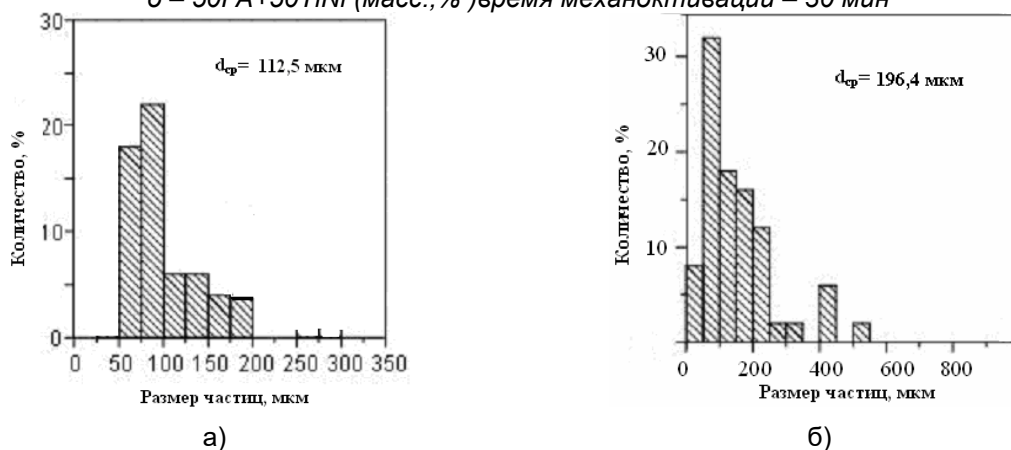


Рисунок 8 – Гистограммы распределения частиц механокомпозиата по размерам: а – 50ГА+50TiNi (масс.,%), время механоактивации – 15 мин,
б – 50ГА+50TiNi (масс.,%), время механоактивации – 30 мин

Ниже приведены микрофотографии механокомпозигов состава 70ГА+30TiNi (масс.%,) при 15 и 30 мин МА. При 15 мин МА частицы механокомпозита ГА и TiNi как и в предыдущем случае конгломерируются в укрупненные образования. Основная доля частиц попадает в диа-

пазон 50-150 мкм (рис. 9 а), средний размер частицы механокомпозита – 120,6 мкм (рисунок 10 б). При более длительном времени МА (30 мин.) происходит так же укрупнение конгломератов (рис. 9 б), средний размер частиц составляет 203,3 мкм (рис.10 б).

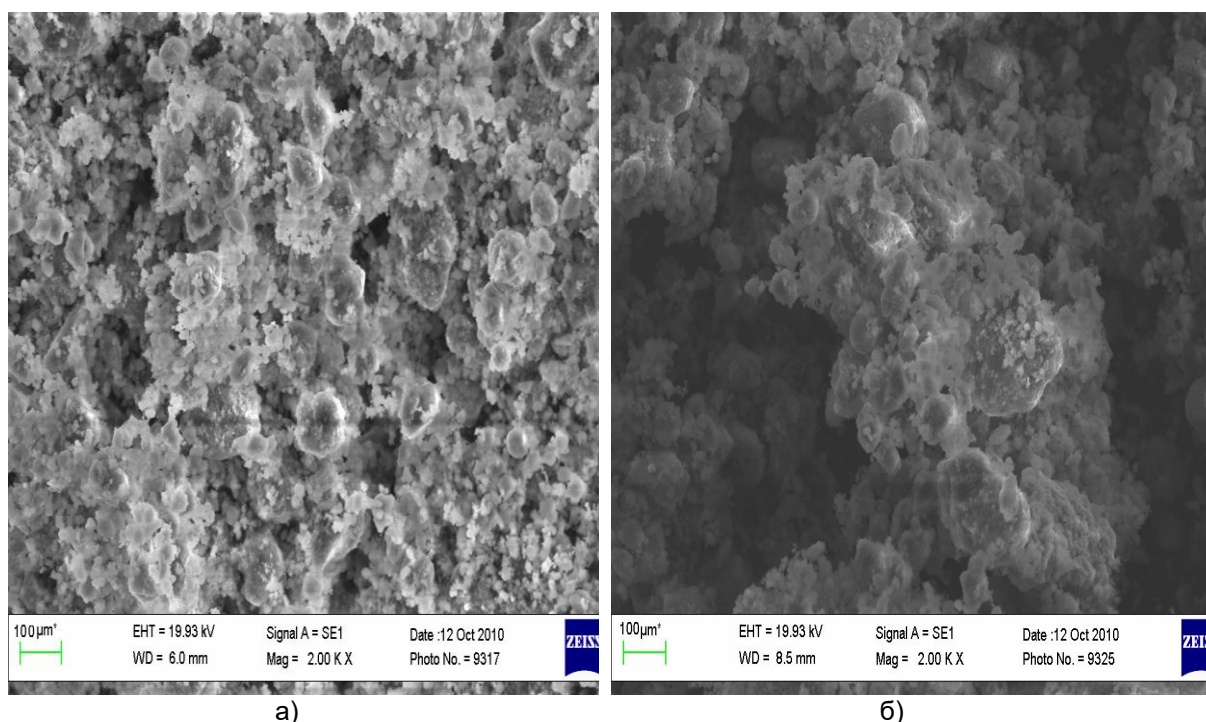


Рисунок 9 – РЭМ-изображения механоактивированной смеси ГА/TiNi
а – 70ГА+30TiNi (масс.%,), время механоактивации – 15 мин,
б – 70ГА+30TiNi (масс.%,), время механоактивации – 30 мин

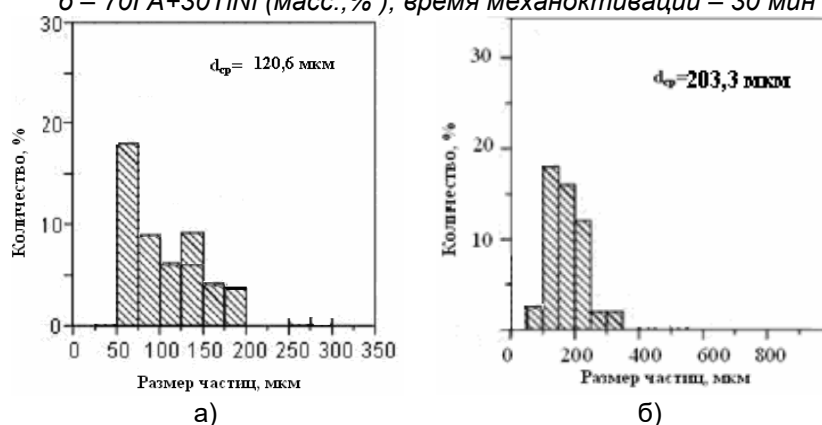


Рисунок 10 – Гистограммы распределения частиц механокомпозита по размерам:
а – 70ГА+30TiNi (масс.%,), время механоактивации – 15 мин,
б – 70ГА+30TiNi (масс.%,), время механоактивации – 30 мин

Механокомпозиты столь больших размерных групп (более 200 мкм) при 30 мин МА

ПОЛУЧЕНИЕ БИОСОВМЕСТИМЫХ МЕХАНОКОМПОЗИТОВ СОСТАВА: ГИДРОКСИАПАТИТ КАЛЬЦИЯ – НИКЕЛИД ТИТАНА ДЛЯ НАНЕСЕНИЯ НА ИМПЛАНТАТЫ МЕДИЦИНСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ

не рекомендуется использовать в процессе детонационно-газового напыления по технологическим требованиям [7,10]. Поэтому наиболее рациональным временем МА смесей: 50ГА+50TiNi(масс.,%) и 70ГА+30TiNi(масс.,%) перед детонационно-газовым напылением будем считать 15 минут.

ВЫВОД

Получены механокомпозиты составов: 50ГА+50TiNi (масс., %) и 70ГА+30TiNi (масс.,%). Рациональное время механоактивации – 15 мин.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Белецкий, Б.И. Биопоозиционные кальций-фосфатные материалы в костно-пластической хирургии [Текст] / Белецкий Б.И., Шумский В.И., Никитин А.А., Власова Е.Б. - Стекло и керамика. 2000, - №9, - с.35-37.
2. Popova, A.A. Effect of particle size distribution of hydroxyapatite powder on the structure and the phase composition of coatings applied by the detonation-gas spraying [Text] / V.I. Yakovlev, E.V. Legosteva, A.A. Sitnikov, Yu.P. Sharkeev // Russian physics journal Vol. 55 № 11, 2013 – С. 111-114.
3. Ситников, А.А. Общая и тонкая структура детонационных биосовместимых покрытий из гидроксиапатита кальция [Текст] / А.А. Ситников, В.И. Яковлев, М.Н. Сейдуров, А.А. Попова // Ползуновский вестник. – 2010. - №4. – С. 38-40.
4. Итин, В.И. Влияние механоактивации на закономерности спекания никелида титана и композита «биокерамика-никелид титана» [Текст] / Итин В.И, Терехова О.Г., Ульянова Т.Е., Костинова В.А., Шевченко Н.А., Бердникова Д.В. // Письма в ЖТФ. – 2000. – Т. 26, вып. 10. – С.73-79.
5. Патент №2557924 Российская федерация. Способ получения детонационного биосовместимого покрытия на медицинский имплант [Текст] / В. И. Яковлев, (RU), А. А. Попова, (RU), А.А. Ситников, (RU), М. В. Логинова, А. В. Собачкин; заявитель и патентообладатель ФГБОУ ВПО Алт. гос. техн. ун-т. - №2014114085/15; заявл. 09.04.2014; опубл. 27.07.2015.

6. Ситников, А.А. Подготовка исходного порошка гидроксиапатита кальция для детонационно-газового напыления на титановую основу [Текст] / А. А. Ситников, В. И. Яковлев, А. А. Попова // Ползуновский вестник – 2012. – № 1/1. – С. 269-272.

7. Попова, А.А. Получение детонационных биосовместимых покрытий на титановые импланты из порошковых механокомпозитов состава: гидроксиапатит кальция – никелид титана: автореф. дис. канд. техн. наук: 05.16.06/ Попова Анастасия Александровна. – Красноярск, 2016. - 20 с.

8. Попова, А.А. Структурно-напряженное состояние механокомпозита «гидроксиапатит-никелид титана» предназначенного для создания биосовместимых покрытий на медицинских имплантах [Текст] / А.А. Попова, В.И. Яковлев, А.А. Ситников, М.В. Логинова, А.В. Собачкин // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. – 2015. – Том 12. – № 2. – С. 179-183.

9. Попова, А.А. Влияние количественного содержания исходных компонентов гидроксиапатита кальция и никелида титана на адгезионную прочность биосовместимого композиционного покрытия, полученного методом детонационно-газового напыления [Текст] / А.А. Попова, В.И. Яковлев // Ползуновский вестник. -2016. - №4. Т.2. – С. 38-41.

10. Попова, А.А. Биосовместимые покрытия на титановые импланты из порошковых механокомпозитов состава: гидроксиапатит кальция – никелид титана, полученные методом детонационно-газового напыления [Текст] / А.А. Попова, В.И. Яковлев // Ползуновский вестник. -2017. - №1. – С. 45-51.

Попова Анастасия Александровна - к.т.н., доцент, заместитель заведующего кафедрой «Малый бизнес в сварочном производстве» АлтГТУ им. И. И. Ползунова тел. - 89619820507, e-mail: anast_82@mail.ru.

Яковлев Владимир Иванович - к.т.н., доцент кафедры наземных транспортно-технологических систем АлтГТУ им. И.И. Ползунова, тел. - 89619820507, e-mail: ap-icpt@rambler.ru