

ВЛИЯНИЕ КОЛИЧЕСТВЕННОГО СОДЕРЖАНИЯ ИСХОДНЫХ КОМПОНЕНТОВ ГИДРОКСИАПАТИТА КАЛЬЦИЯ И НИКЕЛИДА ТИТАНА НА АДГЕЗИОННУЮ ПРОЧНОСТЬ БИОСОВМЕСТИМОГО КОМПОЗИЦИОННОГО ПОКРЫТИЯ, ПОЛУЧЕННОГО МЕТОДОМ ДЕТОНАЦИОННО-ГАЗОВОГО НАПЫЛЕНИЯ

А.А. Попова, В.И. Яковлев

В работе исследуются структура композиционных биосовместимых покрытий состава: гидроксиапатит кальция – никелид титана, полученных методом детонационно-газового напыления. Исследуется влияние количественного содержания исходных компонентов порошковой смеси на адгезионную прочность композиционного покрытия на титановой основе.

Ключевые слова: гидроксиапатит кальция, никелид титана, детонационно-газовое напыление, композиционное покрытие, адгезионная прочность.

Одним из наиболее интенсивно развивающихся направлений современного медицинского материаловедения является создание имплантатов для замены поврежденных участков ткани.

В качестве материала для имплантатов широко используются титан или титановые сплавы. Но, применение титановых имплантатов вызывает активное отторжение у организма человека и, как следствие, дальнейшее осложнение в лечении. Для устранения таких негативных явлений на имплантаты наносят биосовместимые покрытия, которые не оказывают отрицательного действия на живой организм и стимулируют процессы регенерации ткани [1]. В настоящее время в качестве биоактивного материала для покрытий применяют, главным образом, гидроксиапатит (ГА) – биосовместимый материал, минеральная составляющая костной ткани. Однако, современные методы создания биопокровов не лишены недостатков, поэтому исследования, направленные на совершенствование технологии создания кальций-фосфатных покрытий, являются по-прежнему актуальными.

Главной целью, как правило, при этом является создание покрытия на поверхности имплантата, которое должно удовлетворять определенным требованиям по биологической, химической и механической совместимости с организмом. Наиболее существенными из них являются развитая морфология, шероховатость, фазовый состав, а так же адгезионная прочность.

Для формирования биосовместимых покрытий применяется ряд методов: плазменное напыление, магнетронное напыление,

золь-гель метод, паровое осаждение и т.д.

Все они обладают двумя существенными недостатками: первое, отклонением фазового состава покрытия от стехиометрии, близкой к стехиометрии костного материала человека и второе, низкими адгезионными свойствами.

Поэтому продолжается поиск новых технологических решений создания биосовместимой шероховатой поверхности на имплантатах.

Первые работы, проведенные нами совместно с ИФПим СО РАН (г. Томск), напыления биопокровов с применением метода детонационно-газового напыления (ДГН) показали, что он имеет хорошие перспективы использования в данной области [2]. Полученные покрытия из гидроксиапатита кальция имели 100 % приживляемость, развитую морфологию, фазовый состав, близкий к стехиометрии костной ткани, но устранить недостаток по низкой адгезионной прочности по-прежнему не удалось (не более 35 МПа) [3].

Обеспечить повышение прочности покрытий можно введением в состав порошковой смеси из гидроксиапатита кальция сверхэластичного материала, обладающего высокой биохимической и биомеханической совместимостью.

В данной работе, в качестве такого материала используется никелид титана марки ПН55Т45 размером 50–100 мкм, который положительно зарекомендовал себя в медицинской имплантологии. Мы предполагаем, что в композитах «ГА-никелид титана» одна составляющая (никелид титана) будет обеспечивать необходимые механические характеристики покрытия и обладать сверхэластичностью, а другая ГА – сохранит свойства биосовместимости.

ВЛИЯНИЕ КОЛИЧЕСТВЕННОГО СОДЕРЖАНИЯ ИСХОДНЫХ КОМПОНЕНТОВ ГИДРОКСИАПАТИТА КАЛЬЦИЯ И НИКЕЛИДА ТИТАНА НА АДГЕЗИОННУЮ ПРОЧНОСТЬ БИОСОВМЕСТИМОГО КОМПОЗИЦИОННОГО ПОКРЫТИЯ, ПОЛУЧЕННОГО МЕТОДОМ ДЕТОНАЦИОННО-ГАЗОВОГО НАПЫЛЕНИЯ

Целью данной работы является исследование влияния количественного содержания исходных компонентов гидроксиапатита кальция и никелида титана на адгезионную прочность композиционного покрытия, полученного методом детонационно-газового напыления.

В качестве биосовместимой составляющей в работе выбран биологический гидроксиапатит кальция размером 150–300 мкм, который активно применяется в медицинской практике, но является хрупким материалом [4–5].

Для получения слоистого композита был использован метод механоактивационной обработки (МА) как эффективный способ получения композиционных материалов. Количественное содержание исходных компонентов ГА + TiNi (в соотношении 50 ГА % + 50 NiTi % (масс., %) и 70 ГА % + 30 NiTi % (масс., %) в механокомпозите выбрано исходя из предварительных исследований, которые коррелируют с литературными данными (исследователей Итина В.И., Тереховой О.Г.) в области получения композиционного материала состава: биокерамика – никелид титана методом механической активации [6].

Предварительную механическую активацию исходных смесей ГА + TiNi проводили

в планетарной шаровой мельнице АГО–2 с водяным охлаждением.

Время механоактивации, выбрано исходя из анализа литературных источников, составило 15 мин [6].

Нанесение композитов на титановые пластины (BT-1.0) размером 20×20×3 мм производилось на детонационно-газовой установке «Катунь-М».

Перед нанесением покрытий проводилась пескоструйная обработка титановой основы с использованием порошка окиси алюминия Al_2O_3 фракции 250–380 мкм в пескоструйной установке, а затем химическое травление кислотным травителем на основе раствора соляной (30 %) и серной кислоты (60 %) [7].

Толщину напыляемого слоя измеряли через 50 циклов напыления на каждый образец. Число циклов работы установки – 100.

Для оценки структуры поверхности композиционных покрытий проведена растровая электронная микроскопия. На рисунке 1 приведены РЭМ-изображения покрытия на основе композита, нанесенного детонационно-газовым методом. Видно, что покрытия, имеют пористую структуру и ярко выраженный рельеф, характер которого не меняется при разном соотношении компонентов в композите.

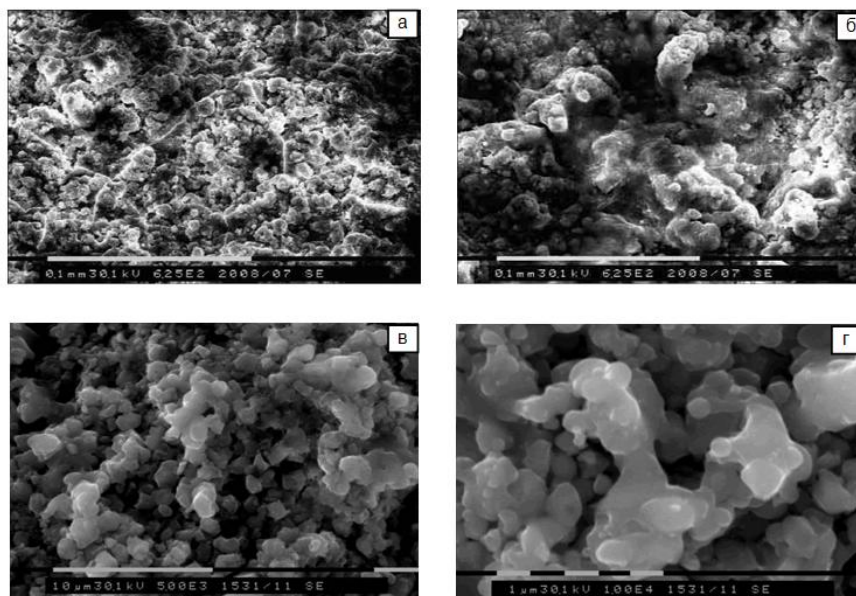


Рисунок 1 – РЭМ-изображение покрытия на основе композита ГА + TiNi, нанесенного детонационно-газовым методом: а, в – 50 ГА + 50 TiNi (масс., %); б, г – 70 ГА + 30 TiNi (масс., %)

Покрытие состоит из частиц механокомпозита ГА + TiNi (масс., %), которые в некоторых случаях под воздействием детонационного потока оплавляются. Размер пор составляет от 2 до 16 мкм.

При разном процентном содержании ни-

келида титана можно наблюдать одинаковый характер границы раздела «покрытие – подложка» (рисунок 2).

Рельеф поверхностей имеет волнистый характер и состоит из гребней и углублений размером до 50 мкм.

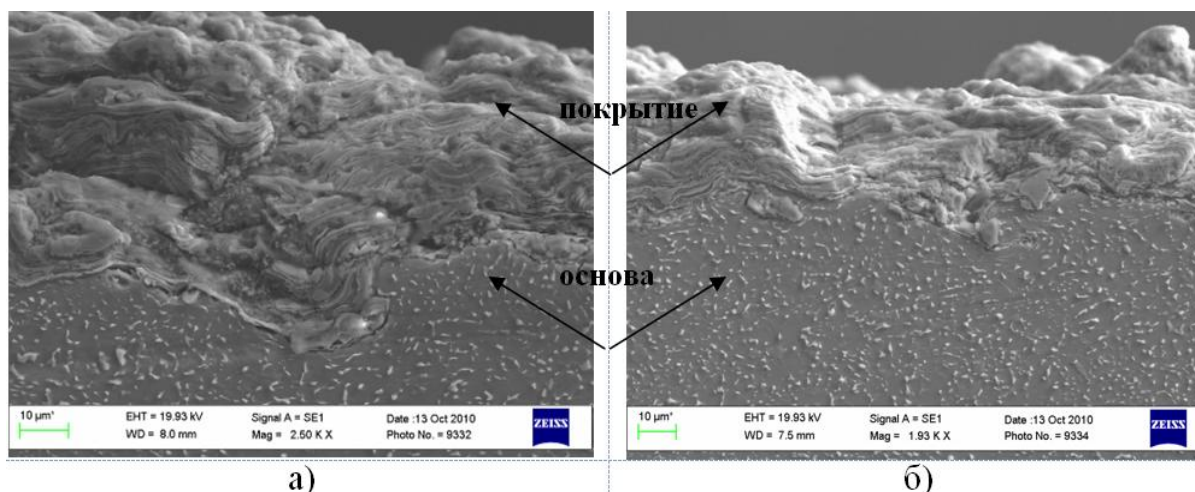


Рисунок 2 – Электронно-микроскопическое изображение структуры поверхности композиционного покрытия: а) – 50 ГА + 50 TiNi (масс., %); б) – 70 ГА + 30 TiNi (масс., %)

Так как имплантаты с покрытием испытывают воздействия не только жидких сред организма, но и значительные механические нагрузки, то адгезионная прочность биосовместимых покрытий является важной эксплуатационной характеристикой. Полученные покры-

тия по стандартной методике (ГОСТ 9.304-87) подвергались испытаниям на механическую прочность (отрыв диска). При отрыве цилиндров от поверхности измеряли усилие отрыва. Результаты данных исследований приведены на рисунке 3.

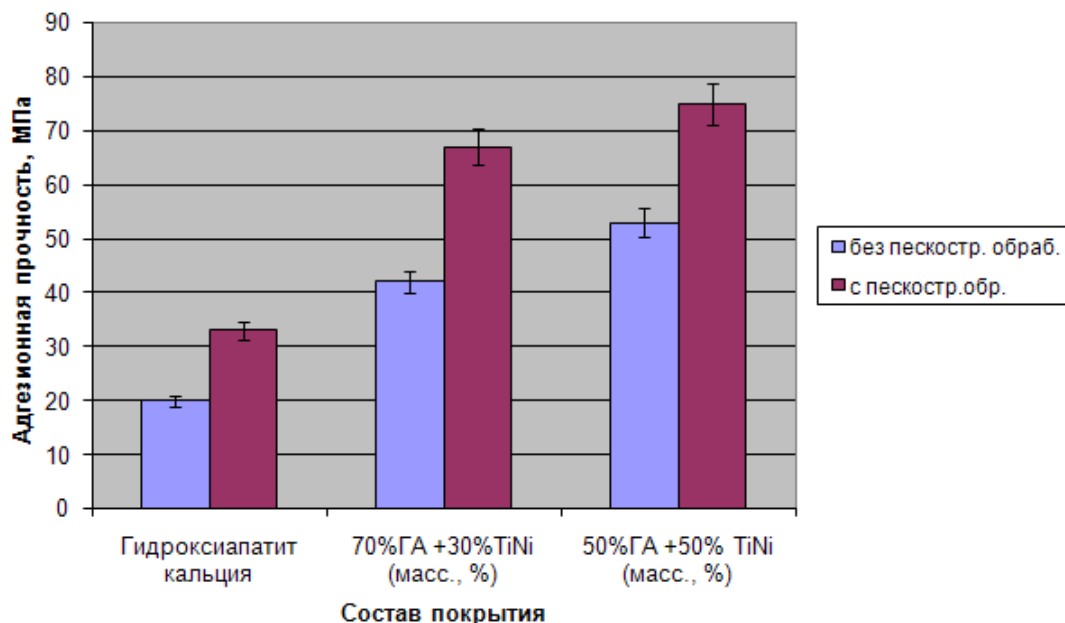


Рисунок 3 – Адгезионная прочность композиционных покрытий

Исследования показали, что средняя адгезионная прочность покрытия из чистого ГА составляет 33 МПа. Средняя адгезионная прочность покрытий из механокомпозитов разного процентного содержания варьируется от 68 МПа до 75 МПа. При напылении покрытий составом 50 ГА + 50 TiNi (масс., %) адгезионная прочность превышает в 2,27 раза прочности покрытия из ГА.

Можно предположить, что увеличение адгезионной прочности композиционного покрытия состава: гидроксиапатит – никелид титана увеличивается за счет нескольких факторов:

1. Во время напыления частицы композиционного порошка подвержены высокому температурному воздействию (порядка 2500 °С), происходит проплавление второго компонен-

ВЛИЯНИЕ КОЛИЧЕСТВЕННОГО СОДЕРЖАНИЯ ИСХОДНЫХ КОМПОНЕНТОВ ГИДРОКСИАПАТИТА КАЛЬЦИЯ И НИКЕЛИДА ТИТАНА НА АДГЕЗИОННУЮ ПРОЧНОСТЬ БИОСОВМЕСТИМОГО КОМПОЗИЦИОННОГО ПОКРЫТИЯ, ПОЛУЧЕННОГО МЕТОДОМ ДЕТОНАЦИОННО-ГАЗОВОГО НАПЫЛЕНИЯ

та механокомпозита (никелида титана, $t_{пл.} = 1200\text{ }^{\circ}\text{C}$) и при соударении с грубой поверхностью основы происходит механическое взаимодействие напыляемого порошка с основой. Жидкие капли из интерметаллида затекают в микрорельеф титановой основы и мгновенно застывают, так как к теплопроводности TiNi высок ($k = 18.85\text{ Вт/м К}$), кристаллизации материала покрытия не происходит (аморфизация покрытия).

2. Изменение нагрузки или температуры вызывает в никелиде титана мартенситное превращение, что приводит к реактивной релаксации напряжений в матрице при нагружении композиционного материала, позволяя твердой составляющей нести приложенную нагрузку.

Поэтому оправдано применение никелида титана в качестве второго компонента в композите, который обеспечивает необходимые механические характеристики покрытия (прочность, жесткость и т.д.)

ВЫВОД

В результате исследований установлено влияние соотношения компонентов в механокомпозите на адгезионную прочность. В случае содержания в механокомпозите никелида титана 50 % (масс.) происходит рост прочности сцепления покрытия с основой в 2,27 раза (75 МПа) в сравнении с детонационным покрытием из гидроксиапатита кальция (33 МПа).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Legostaeva, E. V. Formation of calcium-phosphate biocoatings by method of detonation gas spraying and its properties / E. V. Legostaeva, Yu. P. Sharkeev, V. I. Yakovlev, P. V. Uvarkin, E. G. Kryazheva // Proceeding of the second Asian Symposium on Advanced Materials – 2009. – P. 305–308.

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 / A. A. Popova, V. I. Yakovlev, E. V. Legostaeva, A. A. Sitnikov, Yu. P. Sharkeev // Russian physics journal. – 2013. – Vol. 55, № 11. – P. 111–114.

3. Патент № 2557924 Российская федерация. Способ получения детонационного биосовместимого покрытия на медицинский имплант / 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.

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

5. Ситников, А. А. Общая и тонкая структура детонационных биосовместимых покрытий из гидроксиапатита кальция / А. А. Ситников, В. И. Яковлев, М. Н. Сейдуров, А. А. Попова // Ползуновский вестник. – 2010. – № 4. – С. 38–40.

6. Итин, В. И. Влияние механоактивации на закономерности спекания никелида титана и композита «биокерамика-никелид титана» / В. И. Итин, О. Г. Терехова, Т. Е. Ульянова, В. А. Костилова, Н. А. Шевченко, Д. В. Бердникова // Письма в ЖТФ. – 2000. – Т. 26, вып. 10. – С. 73–79.

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.

Попова Анастасия Александровна, к.т.н., ст. преподаватель ФГБОУ ВО АлтГТУ им. И.И. Ползунова, e-mail: anast_82@mail.ru.

Яковлев Владимир Иванович, к.т.н., доцент, ФГБОУ ВО АлтГТУ им. И.И. Ползунова, e-mail: anicpt@rambler.ru.