

05;12

Функциональные композиционные материалы "биокерамика–никелид титана" для медицины

© В.И. Итин, Н.А. Шевченко, Е.Н. Коростелева,
А.А. Тухфатуллин, М.З. Миргазизов, В.Э. Гюнтер

Сибирский физико-технический институт им.В.Д.Кузнецова
при Томском государственном университете

Поступило в Редакцию 15 декабря 1996 г.

В работе предложены и исследованы функциональные композиционные материалы "биокерамика–никелид титана". Показано, что введение в композит сплава (никелида титана) со сверхэластичностью и памятью формы приводит к повышению прочностных свойств при сохранении сквозной пористости, необходимой для прорастания тканей организма. Композиционные материалы биосовместимы и обладают свойством, подобным сверхэластичности, характерной для живых тканей.

С точки зрения биомеханики функциональные материалы для имплантации в организм по своим свойствам должны быть подобны тканям, т.е. обладать эластичностью, иметь близкую к тканям диаграмму напряжение–деформация и присущую им величину гистерезиса на диаграмме нагрузка–разгрузка. Среди существующих материалов только сплавы с памятью формы проявляют в изотермических условиях аналогичные свойства [1]. Используемая в медицине биокерамика такими свойствами не обладает, хотя высокая механическая прочность, нетоксичность и максимальная биосовместимость выгодно отличают ее

от других материалов. Серьезным недостатком биокерамики, особенно пористой, является хрупкость.

В настоящей работе предложен новый класс композиционных материалов "биокерамика–никелид титана" для медицины. В таких композициях одна составляющая (никелид титана) обладает сверхэластичностью и памятью формы, а другая — сохраняет свойства биокерамики.

В качестве керамической составляющей нами выбран фарфор, который широко используется в ортопедической стоматологии и является хрупким материалом. Высокая хрупкость фарфора обусловлена тем, что на границах различных фаз и зерен возникают контактные напряжения, значительно превосходящие уровень средних приложенных напряжений. Релаксация контактных напряжений в керамическом материале возможна, если в зоне этих напряжений происходит диссипация энергии за счет фазового превращения в никелиде титана. Изменение температуры или приложение нагрузки вызывает в никелиде титана мартенситное превращение, что приводит к эффективной релаксации напряжений в матрице при нагружении композиционного материала, позволяя твердой составляющей нести приложенную нагрузку [2].

Для изготовления образцов использовали порошки никелида титана марки ПН55Т45 и стоматологической фарфоровой массы "Гамма", которые после просушивания и дозирования смешивали в соотношениях: фарфор + 25 мас.%(13 об.%)TiNi и фарфор + 50 мас.%(30 об.%)TiNi. Из смеси прессовали образцы в виде цилиндров диаметром 10 мм и высотой 5–7 мм с начальной пористостью 40–43%.

Прессовки устанавливали в камере электропечи СНВЭ 1.3.1/16ИЧ и проводили спекание в вакууме $133 \cdot 10^{-4}$ Па по различным температурно-временным режимам. После спекания определяли потерю массы, конечную пористость, линейные и объемные изменения образцов и на основе этих данных выбирали оптимальный режим спекания.

Для изучения химической совместимости никелида титана с биокерамикой использовали дериватограф Q-1500 (Венгрия) и рентгеновскую установку ДРОН-1 с кобальтовым излучением.

Статические испытания на сжатие проводили на испытательной машине типа "Инстрон 1185". Определяли истинные напряжения течения, предел прочности и относительную деформацию до разрушения.

При исследовании методами термографии и дериватографии химической совместимости никелида титана со стоматологическим фарфором показано, что до температур нагрева 1120–1130°C на кривых нет

Прочностные свойства спеченных фарфора и композиционных материалов "фарфор–никелид титана"

Материал	Конечная пористость, %	Предел прочности при сжатии, МПа	Относительная деформация до разрушения, %
Фарфор	47	19	3.1
Фарфор–25 мас.%TiNi	45	39	3.0
Фарфор–50 мас.%TiNi	41	106	5.1
Фарфор–25 мас.%TiNi*	25	500	20.1

* Образцы изготовлены по схеме: прессование–спекание–размол–прессование–спекание.

термических и массовых эффектов. При дальнейшем нагреве возникают термические эффекты, но они невелики. Эти результаты согласуются с данными рентгенофазового анализа спеченных образцов, который помимо линий, принадлежащих составляющим, обнаруживает новые линии, не поддающиеся расшифровке. При увеличении температуры спекания интенсивность этих линий возрастает. Можно полагать, что химическое взаимодействие фарфоровой массы с оксидами на поверхности частиц никелида титана приводит к образованию новых фаз, возможно типа шпинелей, и помимо механической связи (зацепления частиц) создается оксидная связь.

Исследование закономерностей спекания смесей порошков стоматологического фарфора и никелида титана позволило в качестве оптимального выбрать следующий режим спекания композиционного материала: температура спекания $T = 1150^\circ\text{C}$, время спекания $t = 2$ ч. Этот режим обеспечивает значительную сквозную пористость в сочетании с высокими прочностными свойствами.

В таблице представлены прочностные свойства фарфора и композиционных материалов. С увеличением плотности образцов и содержания никелида титана в композите возрастают истинные напряжения течения, предел прочности и деформация до разрушения.

Для композиционных материалов, спеченных в разных условиях, существуют три типа диаграмм нагружения. При изменении состава, пористости или скорости деформации композитов, помимо диаграмм нагружения с обычным гладким профилем (рис. 1, кривая 1), на кривых "напряжение–деформация" наблюдали нерегулярные колебания

1* Письма в ЖТФ, 1997, том 23, № 8

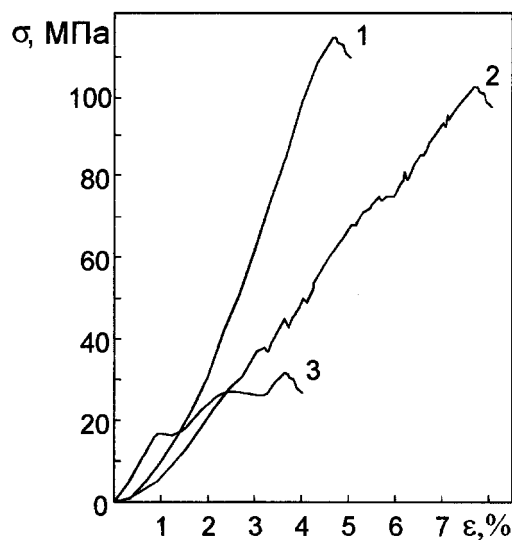


Рис. 1. Диаграмма напряжение–деформация пористых композитов: 1 — ”фарфор–50 мас.%TiNi”, $\eta_{\text{кон}} = 35\%$, $V_{\text{деф}} = 0.5$ мм/мин; 2 — ”фарфор–50 мас.%TiNi”, $\eta_{\text{кон}} = 35\%$, $V_{\text{деф}} = 0.1$ мм/мин; 3 — ”фарфор–25 мас.%TiNi”, $\eta_{\text{кон}} = 30\%$, $V_{\text{деф}} = 0.5–0.6$ мм/мин.

напряжений (рис. 1, кривая 2) или протяженные участки (ступени) с существенно различной скоростью изменения напряжений при увеличении деформации (рис. 1, кривая 3). При этом амплитуда нерегулярных колебаний изменяется случайным образом.

Нерегулярные колебания напряжений в высокопористых материалах обусловлены процессами, которые, согласно классификации В.И. Владимирова [3], развиваются на структурном уровне с характерным размером 20–200 мкм и определяются распределением, размером и морфологией пор и химическим составом зоны контакта частиц порошков [4]. Основным видом разрушения является образование и развитие микроскопических трещин в областях, содержащих поры и межчастичные перешейки. Разрушению способствуют также микротрещины в керамической составляющей, которые образуются при прессовании и наследуются после спекания. Слияние микротрещин в магистральную трещину при больших напряжениях приводит к разрушению образца.

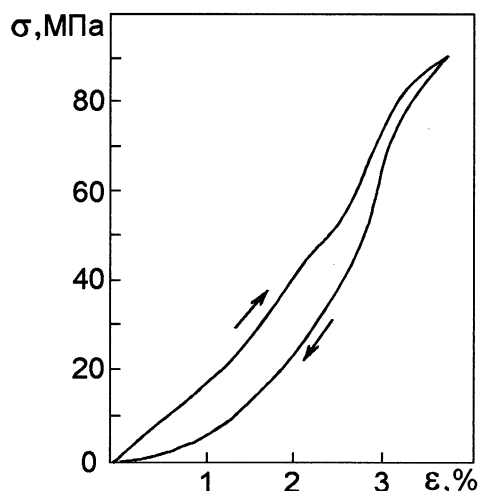


Рис. 2. Диаграмма напряжение–деформация пористого композита "фарфор–50 мас.%TiNi", $\eta_{\text{кон}} = 35\%$, $T_{\text{сп}} = 1150^\circ\text{C}$, $t = 2$ ч.

Диаграммы нагружения ступенчатого вида соответствуют уровню, на котором формируются независимые макроскопические трещины [3], вызывающие разрушение в отдельных частях образца. После разрушения наиболее слабых мест, в которых напряжения достигли предела прочности, происходит перераспределение напряжений. Области, которые не подверглись разрушению, нагружаются дополнительно, и деформация продолжает увеличиваться. Таким образом, рост деформации пористого композита обусловлен последовательным разрушением отдельных областей материала.

На рис. 2 приведена типичная диаграмма нагрузка–разгрузка пористого образца из композита "фарфор–50 мас.%TiNi". Кривые нагружения и последующего разгружения не совпадают, образуя петлю. Известно, что упругое восстановление объема пористых прессовок из порошка сверхупругого никелида титана связано с разрывом межчастичных контактов и определяется прочностью брикета, которая зависит от пористости и величины сил контактного сцепления [5]. Ослабление этих сил путем добавления к порошку никелида титана других компонентов, например мелкодисперсных вольфрама или карбида кремния,

значительно повышает упругий эффект, так как прочные одноименные контакты титан–никель заменяются разноименными [5]. Поскольку величина упругого эффекта снижается при уменьшении содержания никелида титана в прессовке, концентрационная зависимость упругого восстановления объема обычно является экстремальной [5].

В композиционном материале "фарфор–никелид титана" компоненты слабо взаимодействуют и после спекания контакты между керамической и металлической составляющей ослаблены. При нагружении они разрываются в первую очередь и упругое восстановление объема растет. В результате деформация является обратимой и композит проявляет свойства, подобные сверхэластичности.

Биосовместимость композиционного материала "стоматологический фарфор–никелид титана" изучали гистологическим методом, оценивая реакцию тканей у крыс на имплантацию под кожу передней брюшной стенки образцов из композиционного материала (опытная группа) и из фарфора (контроль). Характер тканевых реакций, их распространенность и особенности клеточных изменений в обоих случаях оказались однозначными. Таким образом, композиционные материалы "биокерамика–никелид титана" являются биосовместимыми.

Проведенные в настоящей работе исследования показали, что пористые проницаемые композиционные материалы "биокерамика–никелид титана" биологически совместимы с тканями организма, обладают свойствами, подобными сверхэластичности и могут быть использованы в медицине.

Список литературы

- [1] Гюнтер В.Э., Итин В.И., Монасевич Л.А. и др. Эффекты памяти формы и их применение в медицине. Новосибирск: Наука, 1992. 742 с.
- [2] Кульков С.Н., Полетика Т.М., Чухломин А.Ю. и др. // Порошковая металлургия. 1984. № 8. С. 88–92.
- [3] Владимиров В.И. Физическая природа разрушения металлов. М.: Металлургия, 1984. 280 с.
- [4] Мильман Ю.В., Лексовский А.М., Иващенко Р.К. // Порошковая металлургия. 1994. № 1–2. С. 77–84.
- [5] Солонин С.М., Мартынова И.Ф., Скороход В.В. и др. // Порошковая металлургия. 1986. № 9. С. 14–19.