

05;12

Взаимодействие гидроксиапатита с никелидом титана и титаном

© Н.А. Шевченко, В.И. Итин, А.А. Тухфатуллин,
М.Л. Меликян, М.З. Миргазизов

Научно-исследовательский институт
медицинских материалов и имплантатов с памятью формы, Томск

Поступило в Редакцию 14 июля 1998 г.

Установлено, что при взаимодействии гидроксиапатита с никелидом титана и титаном образуются новые фазы, физико-механические свойства и биосовместимость которых не известны. После резорбции гидроксиапатита эти фазы вступают в контакт с тканями и околотканевыми жидкостями и влияют на результат имплантации.

Гидроксиапатит является одним из лучших материалов для остеозамещения, так как при введении в организм он резорбируется и нормализует остеогенез [1]. Поэтому он широко применяется для нанесения на металлические медицинские имплантаты. Основными методами нанесения гидроксиапатита на металлическую основу являются плазменное напыление [2,3] и припекание [4]. При этом взаимодействие компонентов на границе раздела металл (сплав)–гидроксиапатит практически не изучено [2,3], хотя именно оно определяет в дальнейшем физико-механические свойства и биосовместимость имплантата с тканями организма.

В настоящей работе методами термографии, дериватографии и рентгенофазового анализа исследовано взаимодействие гидроксиапатита с никелидом титана и титаном, которые широко применяются в медицине в качестве материалов для имплантации [5].

Термические эффекты изучали на дериватографе Q-1500 в атмосфере аргона. Рентгенофазовый анализ проводили с помощью установки ДРОН-3 на медном излучении с фильтром.

Порошки никелида титана марки ПН55Т45 и титана марки ПТОМ после просушивания тщательно смешивали в массовом соотношении 1:1 с порошком гидроксиапатита марки "Гидроксиапол" производства

фирмы "Поликом", который соответствует международному стандарту ASTM-F 1185–88 и разрешен к применению в медицине [6].

Из смеси прессовали образцы в виде цилиндров диаметром 10 mm и высотой 5 mm, которые спекали в электропечи СНВЭ 1.3.1/16 ИЧ в вакууме $133 \cdot 10^{-4}$ Pa по различным температурно-временным режимам.

Термограмма чистого гидроксиапатита лишена каких-либо термических эффектов вплоть до температуры 1400°C , что соответствует [7]. Для смесей этого вещества с титаном кривые практически гладкие, тепловые эффекты, указывающие на взаимодействие компонентов, отсутствуют. На термограммах смесей гидроксиапатита с никелидом титана при температуре 1145°C наблюдали эндотермический эффект. Нагрев навесок из смесей порошков титана или никелида титана с гидроксиапатитом в интервале температур $100\text{--}900^{\circ}\text{C}$ сопровождается незначительным уменьшением массы (2–3%), которое, по-видимому, связано с потерей воды или группы OH.

Рентгенофазовый анализ показывает, что межплоскостные расстояния и параметры элементарной ячейки порошка гидроксиапатита находятся в хорошем соответствии с данными ASTM. После спекания при температуре 1150°C его фазовый состав не отличается от исходного, заметно лишь изменение интенсивностей линий. Нагрев в дериватографе до 1300°C приводит к появлению линий оксида кальция CaO. Таким образом, гидроксиапатит частично термически разлагается при более низких температурах, чем указано в литературе [7].

Фазовый состав спеченных смесей порошков гидроксиапатита и никелида титана представлен в таблице. На рентгенограммах исходной смеси порошков гидроксиапатита и никелида титана расположение рентгеновских линий и их интенсивность соответствуют составляющим. Спекание при температуре 800°C в течение 2 h приводит к появлению линий Ni_3Ti . При температуре 950°C и времени спекания 10 min интенсивности линий, принадлежащих $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ и никелиду титана, значительно уменьшаются, кроме того, наблюдаются линии тетракальцийфосфата $\text{Ca}_4\text{P}_2\text{O}_9$ и, возможно, CaO. Увеличение времени спекания до 2 h приводит к появлению линий NiTi_2 и дальнейшему уменьшению интенсивности линий основных составляющих, линии фаз $\text{Ca}_4\text{P}_2\text{O}_9$ и CaO остаются практически без изменений. При дальнейшем повышении температуры до 1050°C линии, принадлежащие гидроксиапатиту и никелиду титана исчезают, появляются фазы CaTiO_3 трикальцийфосфат $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ и, по-видимому, фосфид титана

Фазовый состав спеченных смесей гидроксиапатита с никелидом титана и титаном

Режим спекания	Фазовый состав	
	Система ”гидроксиапатит–TiNi”	Система ”гидроксиапатит–Ti”
Исходная смесь	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2, \text{TiNi}$	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2, \text{Ti}$
$T = 800^\circ\text{C}, 2\text{ h}$	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2, \text{TiNi}, \text{Ni}_3\text{Ti}$	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2, \text{Ti}$
$T = 950^\circ\text{C}, 10\text{ min}$	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{OH}_2, \text{TiNi}, \text{Ni}_3\text{Ti},$ $\text{CaO}, \text{Ca}_4\text{P}_2\text{O}_9$	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2, \text{Ti},$ $\text{CaO}, \text{Ca}_4\text{P}_2\text{O}_9$
$T = 950^\circ\text{C}, 2\text{ h}$	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2, \text{TiNi}, \text{Ni}_3\text{Ti},$ $\text{NiTi}_2, \text{CaO}, \text{Ca}_4\text{P}_2\text{O}_9$	$\text{Ti}, \text{CaO}, \text{Ca}_4\text{P}_2\text{O}_9$
$T = 1050^\circ\text{C}, 2\text{ h}$	$\text{Ni}_3\text{Ti}, \text{NiTi}_2, \text{Ca}_4\text{P}_2\text{O}_9,$ $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2, \text{CaTiO}_3, \text{Ti}_3\text{P}$	$\text{Ti}, \text{Ca}_4\text{P}_2\text{O}_9, \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2,$ $\text{CaTiO}_3, \text{Ti}_3\text{P}$
$T = 1150^\circ\text{C}, 2\text{ h}$	$\text{Ni}_3\text{Ti}, \text{NiTi}_2, \text{Ca}_4\text{P}_2\text{O}_9,$ $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2, \text{CaTiO}_3, \text{Ti}_3\text{P}$	$\text{CaTiO}_3, \text{Ti}_3\text{P}$
Нагрев в дериватографе до 1400°C	$\text{CaTiO}_3, \text{Ti}_3\text{P}$	$\text{CaTiO}_3, \text{Ti}_3\text{P}$

Ti_3P . Обнаруженные после спекания фазы $\text{Ca}_4\text{P}_2\text{O}_9$, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ и CaO соответствуют продуктам разложения гидроксиапатита при нагревании. Фосфаты кальция $\text{Ca}_4\text{P}_2\text{O}_9$ и $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ в свою очередь разлагаются на оксиды фосфора P_2O_5 и кальция CaO . Происходит восстановление оксида фосфора титаном с образованием оксида титана TiO_2 и фосфида титана Ti_3P . Взаимодействие в дальнейшем оксида кальция и оксида титана приводит к образованию фазы CaTiO_3 . После спекания при температуре 1150°C фазовый состав практически не меняется, происходит только перераспределение интенсивностей линий. На рентгенограммах исходной смеси после нагрева в дериватографе до 1400°C обнаружены только линии CaTiO_3 и фосфида титана Ti_3P .

Изучение взаимодействия компонентов при спекании титана и гидроксиапатита в тех же условиях приводит к подобным результатам. В интервале температур $950\text{--}1150^\circ\text{C}$ титан реагирует с последним, в результате образуются фазы, описанные выше (см. таблицу). Эти результаты согласуются с полученными ранее [8], где при плазменном напылении гидроксиапатита на титановую пластинку обнаружены фазы Ti_3P и CaTi_2O_5 .

Таким образом, установлено, что при взаимодействии гидроксиапатита с никелидом титана и титаном на границе раздела образуются новые фазы, физико-механические свойства и биосовместимость которых не известны. Поскольку гидроксиапатит является биоактивной керамикой, которая постепенно резорбируется в организме, эти фазы способны существенно влиять на результат имплантации.

Список литературы

- [1] *Лысенко Л.Н.* // Новое в стоматологии. Спец. выпуск. 1997. № 6. С. 61–73.
- [2] *Лясников В.Н., Верещагина Л.А.* // Перспективные материалы. 1996. № 6. С. 50–55.
- [3] *Клименков В.А., Иванов Ю.Ф., Карлов А.В.* и др. // Перспективные материалы. 1997. № 5. С. 44–49.
- [4] *Watarai F., Yokoyama A., Saso F.* et al. // Proceedings of 3rd International Symposium on Structural and Functional Gradient Materials, Switzerland. 1994. P. 703–708.
- [5] *Гюнтер В.Э., Итин В.И., Монасевич Л.А.* и др. Эффекты памяти формы и их применение в медицине. Новосибирск: Наука, 1992. 742 с.
- [6] *Берлянд А.С., Воложин А.И., Книжник А.З.* и др. // Новое в стоматологии. 1992. № 3. С. 9–11.
- [7] *Орловский В.П., Ежова Ж.А., Родичева Г.В.* и др. // Журн. неорган. химии. 1990. Т. 35. В. 5. С. 1337–1339.
- [8] *Щепеткин И.А.* // Успехи соврем. биологии. 1995. Т. 115. В. 1. С. 58–73.