

05;07

Синтез биокompозита на основе никелида титана с гидроксиапатитом при селективном лазерном спекании

© И.В. Шишковский, Е.Ю. Тарасова, Л.В. Журавель,
А.Л. Петров

Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН (Самарский филиал)
E-mail: shiv@fian.samara.ru

Поступило в Редакцию 29 сентября 2000 г.

Исследованы условия синтеза биокompозитного материала на основе никелида титана путем контролируемого совмещения процессов селективного лазерного спекания и самораспространяющегося высокотемпературного синтеза при добавлении в порошковую реакционную смесь (Ni–Ti) гидроксиапатита. Рентгеновским и электронно-микроскопическим анализом установлено, что при скоростном лазерном нагреве в результате взаимодействия гидроксиапатита с никелидом титана дополнительно успевают сформироваться интерметаллидные фазы (NiTi₂, Ni₃Ti).

Никелид титана — NiTi является перспективным материалом для медицинской имплантологии за счет присущих ему, в том числе и в пористом состоянии, эффекту памяти формы, биосовместимости, удельной прочности и коррозионной стойкости [1]. Традиционно NiTi получают многократным переплавом в вакуумно-дуговой печи либо методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) [2]. Использование данных методик получения NiTi непосредственно для нужд имплантологии затруднительно в связи с трудоемкостью и многостадийностью процесса изготовления функциональных медицинских имплантантов с заранее заданными индивидуальными форморазмерами.

Технология быстрого прототипирования (англ. термины — Rapid Prototyping, Solid Free Form Fabrication and etc.) позволяет создавать вещественные копии трехмерных объектов по их виртуальным моделям, предварительно построенным в компьютерной среде известных графических САПР. Уже имеются сообщения об успешном синтезе, по

результатам компьютерной обработки данных рентгеновской, ядерного магнитного резонанса или ультразвуковой томографии, моделей из отверждаемых ультрафиолетовым лазерным излучением (ЛИ) олигомеров методом лазерной стереолитографии [3]. Для придания биосовместимости таким, в общем случае толерантным живому организму, олигомерным моделям предлагается добавлять в них либо наносить на поверхность готовых моделей широко известный в медицинских кругах препарат на основе фосфата кальция — гидроксипатит кальция ($-\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$), который повышает вживляемость и стабилизирует остеогенез тканей [4].

В работе [5] впервые была реализована точно в пятне ЛИ контролируемая реакция СВС интерметаллидных фаз на базе порошковых систем Ni–Al, Ni–Ti при их послойном селективном лазерном спекании (СЛС). Процесс СЛС является одной из методик быстрого прототипирования, которая позволяет создавать из порошковых материалов не только модели, но и функциональные объемные изделия. В частности, нами была показана возможность синтеза NiTi при лазерном спекании в среде защитного газа Ar [6], что открывает широкие перспективы для имплантологии.

В настоящей работе методами рентгеновского фазового анализа и электронной микроскопии исследуются условия синтеза NiTi при контролируемом ЛИ совмещения процессов СВС и СЛС в порошковой смеси Ni–Ti с добавкой гидроксипатита. Процесс печного спекания порошков готового NiTi с гидроксипатитом исследовался уже в работе [7]. Было обнаружено после спекания при температурах 800–1150°С в течение 2 h наличие продуктов разложения гидроксипатита в виде фосфатов кальция $\text{Ca}_4\text{P}_2\text{O}_9$, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, а также соединений типа P_2O_5 , CaO, CaTiO_3 , Ti_3P , NiTi_2 , Ni_3Ti и т.п. Причем, если соединения из первой серии сохраняют свойства биосовместимости (для этого важно, чтобы соотношение Ca/P было в интервале 1.55–2.2 [4]), то соединения второго типа свидетельствуют о взаимодействии гидроксипатита и его продуктов распада с NiTi и о превращениях последнего. В нашем случае важно было выяснить, как влияют добавка гидроксипатита и наличие его продуктов распада на результат контролируемого СВС NiTi при скоростном лазерном нагреве.

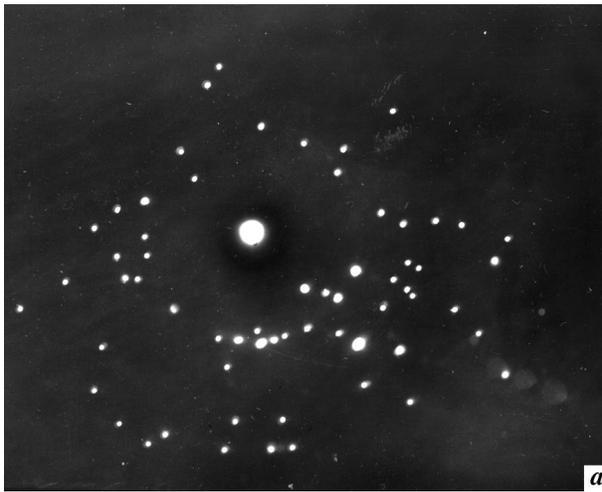
Рентгеновский анализ проводили на установке ДРОН-2 в $\text{Cu}_{K\alpha}$ излучении. Электронно-оптические исследования осуществляли на электронном микроскопе ЭМВ-100В при ускоряющем напряжении 75 kV.

Процесс СЛС был реализован в защитной среде аргона по методике, описанной в [5], на технологической лазерной установке КВАНТ-60, при режимах лазерного воздействия (ЛВ), ранее оптимизированных для системы Ni–Ti в работе [6].

Для синтеза NiTi использовалась смесь порошка титана марки ПТХ с 55.06 мас.% Ni из наплавочного порошка ПГСП4 (ГОСТ 9722-79: 2.8...3.8% В; 0.6...1.0% С; 3.0...4.5% Si; 15–18% Cr; \leq 5.0% Fe; 0.04% Р; 0.04% S; остальное Ni). В эту реакционную смесь добавляли 1/4 весовую часть порошка гидроксиапатита марки "Гидроксиапол-ГАП85д" (мед. стандарт ВФС 42-2378-94) по отношению к приготовленной смеси ПГСП4 + ПТХ. Заметим при этом, что если соотношение компонент в системе Ni–Ti строго определено стехиометрией синтезируемого соединения — NiTi, то количество ГАП, достаточное для реализации его фармакологических свойств в литературе, отсутствует. Для сравнения результатов синтеза NiTi и влияния на него добавки ГАП при совмещении процессов СЛС и СВС, ЛВ подвергались смесь готового NiTi марки ПН55Т45 с ГАП в пропорции 4:1, а также вышеуказанные порошковые композиции без добавления ГАП.

СЛС осуществлялось в свободно насыпанном объеме порошковой среды, заведомо большем, чем толщины спекаемых монослоев. В таблице представлены результаты рентгено-фазового анализа по наиболее интенсивным линиям, наблюдаемым в спеченных монослоях в зависимости от мощности ЛВ–Р (скорость сканирования $v = 3.1$ см/с и диаметр пятна $d \sim 50$ мкм ЛИ были постоянными) и состава порошковой смеси.

В таблице D обозначена толщина спекаемых монослоев, а звездочкой отмечены фазы, у которых рентгеновские линии могут совпадать. Как видно, скоростной лазерный нагрев в сравнении с печным [7] вообще не приводит к образованию фаз типа $\text{Ca}_4\text{P}_2\text{O}_9$, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, P_2O_5 , CaO , CaTiO_3 , Ti_3P , т.е. глубокого распада ГАП не наблюдается, а фазы $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ и CaHPO_4 сохраняют фармакологические свойства ГАП [4]. Освобождаемые при нагреве кислород и фосфор успевают прореагировать с NiTi до соединений — NiTiO₃, NiP₂. Между тем наличие самого ГАП ухудшает условия синтеза NiTi (срав. в таблице строку 6 с 1, 2), а в порошковой смеси с готовым NiTi (строки 3, 4) создаются условия для синтеза других интерметаллидных фаз — NiTi₂, Ni₃Ti. Причем чем больше мощность ЛВ, тем эти условия благоприятнее.



Электроннограммы реплик, спеченных при ЛВ монослоев. Режимы ЛВ и составы порошковых композиций соответствуют условиям таблицы: *a* — строка 2; *b* — строка 3.

Письма в ЖТФ, 2001, том 27, вып. 5

N/ N	Состав порошковой композиции	P, W	D, mm	Фазовый состав продуктов СЛС
1	ПГСР4 + ПТХ + ГАП	23	2.0	33% ГАП, 23% Ni ₂ P(*Ni ₅ P ₂), 16% Ni ₃ Ti, 14% CaHPO ₄ , 14% NiTi ₂
2	ПГСР4 + ПТХ + ГАП	13	1.8	34% ГАП, 14% Ni ₃ Ti, 14% NiTi, 22% NiTi ₂ , 17% TiO ₂
3	ПН55Т45 + ГАП	23	2.8	9.5% ГАП, 18% NiTiO ₃ (?Ni ₃ Ti), 8% NiTi, 56% NiTi ₂ , 8.5% Ni ₂ Ti ₄ O
4	ПН55Т45 + ГАП	13	1.4	40% NiTi ₂ , 16% Ca(H ₂ PO ₄) ₂ , 13% NiTiO ₃ (*Ni ₃ Ti), 15% CaHPO ₄ , 13% NiP ₂
5	ПН55Т45	13	Слои рассы- пались	46% NiTi ₂ , 29% NiTiO ₃ (*Ni ₃ Ti), 25% Ni ₃ Ti(*NiTi)
6	ПГСР4 + ПТХ	13		50% NiTi, 29% Ni, 21% Ti

Электронно-микроскопические исследования методом нанесения тонкого слоя спеченной порошковой композиции на бесструктурную угольную реплику позволили точнее определить процентное содержание сосуществующих фаз. На рисунках, *a*, *b* представлены электронограммы образцов, спекаемых по режимам 2, 3 (см. таблицу). Их анализ подтверждает общие выводы рентгенофазового исследования. На рисунке, *a* значения межплоскостных расстояний соответствуют в основном фазам — ГАП, CaHPO₄, NiTiO₃, NiTi₂, Ni₃Ti, а по рисунку, *b* нами зафиксированы фазы — ГАП, NiTi₂, Ni₃Ti. Основываясь на результатах эксперимента [7], можно предположить, что печной отжиг изделий после спекания не изменит ситуацию в противоположную сторону.

Таким образом, в работе показана возможность синтеза биосовместимого композитного материала на основе никелида титана путем контролируемого ЛИ совмещения процессов СЛС и СВС при добавлении в порошковую реакционную смесь (Ni–Ti) гидроксиапатита. Выход никелида титана в процессе селективного лазерного синтеза из порошковой смеси Ni + Ti с добавкой гидроксиапатита выше, чем при лазерном спекании готового никелида титана с гидроксиапатитом.

Список литературы

- [1] Гюнтер В.Э., Котенко В.В., Поленичкин В.К., Итин В.И. // Изв. вузов. Физика. 1985. № 5. С. 127–131.
- [2] Итин В.И., Найбороденко Ю.С. Высокотемпературный синтез интерметаллических соединений. Томск: Изд-во Томского ун-та. 1989. 162 с.
- [3] Антонов Е.Н., Евсеев А.В., Марков М.А., Панченко В.Я., Попов В.К., Топольницкий О.З., Воложин А.И., Докторов А.Г., Курдюмов С.Г. // Оптическая техника. 1998. Т. 13. № 1. С. 55–60.
- [4] Langstaff S., Bayer M., Smith T.J.N., Payh S.M., Hesp S.A.M., Thompson W.T. // Biomaterials. 1999. V. 20. P. 1727–1741.
- [5] Шишковский И.В., Макаренко А.Г., Петров А.Л. // ФГВ. 1999. Т. 35. № 2. С. 59–64.
- [6] Шишковский И.В., Гуреев Д.М., Петров А.Л. // Изв. АН. Сер. физ. 1999. Т. 63. № 10. С. 2077–2081.
- [7] Шевченко Н.А., Итин В.И., Тухфатуллин А.А., Меликян М.Л., Миргазизов М.З. // Письма в ЖТФ. 1998. Т. 24. С. 41–44.