

Министерство образования и науки
Российской Федерации
Федеральное государственное
бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Тверской государственный университет»

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ
ИЗУЧЕНИЯ КЛАСТЕРОВ,
НАНОСТРУКТУР
И НАНОМАТЕРИАЛОВ**

МЕЖВУЗОВСКИЙ СБОРНИК НАУЧНЫХ ТРУДОВ

выпуск 7

ТВЕРЬ 2015

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145

ББК Ж36:Г5+В379

Ф50

Рецензенты:

Доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой прикладной физики
Тверского государственного технического университета

А.Н. Болотов

Кандидат физико-математических наук, доцент кафедры физики конденсированного
состояния Тверского государственного университета

Н.Н. Большакова

Рецензирование осуществляется на основании Положения об рецензировании статей и материалов для опубликования в Межвузовском сборнике научных трудов «Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов».

Официальный сайт издания в сети Интернет:

www.physchemaspects.ru

Ф50 Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов [Текст]: межвуз. сб. науч. тр. / под общей редакцией В.М. Самсонова, Н.Ю. Сдобнякова. – Тверь: Твер. гос. ун-т, 2015. – Вып. 7. – 588 с.

ISBN 978-5-7609-1071-4

Зарегистрирован Федеральной службой по надзору в сфере связи, информационных технологий и массовых коммуникаций, свидетельство о регистрации СМИ ПИ № ФС 7747789 от 13.12.2011

Сборник составлен из оригинальных статей теоретического и экспериментального характера, отражающих результаты исследований в области изучения физико-химических процессов с участием кластеров, наноструктур и наноматериалов физики, включая межфазные явления и нанотермодинамику. Сборник предназначен для научных и инженерно-технических работников, преподавателей ВУЗов, студентов и аспирантов. Издание подготовлено на кафедре общей физики Тверского государственного университета.

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145

ББК Ж36:Г5+В379

ISBN 978-5-7609-1071-4

ISSN 2226-4442

© Коллектив авторов, 2015

© Тверской государственной
университет, 2015

УДК 537.533.35:544.72.023:546.74/82

ИССЛЕДОВАНИЕ МИКРОСТРУКТУРЫ БИОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ВЫСОКОПОРИСТЫХ ЯЧЕЙСТЫХ МАТЕРИАЛОВ МЕТОДАМИ СКАНИРУЮЩЕЙ ЭЛЕКТРОННОЙ МИКРОСКОПИИ

И.Г. Григоров, А.Г. Широкова, Е.А. Богданова, В.М. Скачков, С.В. Борисов,
Н.А. Сабирзянов

ФГБУН «Институт химии твердого тела УрО РАН»
620990, Россия, Екатеринбург, ГСП, ул. Первомайская, 91
chemi4@rambler.ru

Аннотация: Работа посвящена изучению морфологии и топографии поверхности синтезированных биокomпозитов, предназначенных для создания имплантатов, методом сканирующей электронной микроскопии. В качестве металлической основы выбран никелид титана, полученный методом ионно-плазменного напыления. Биоактивное покрытие сформировано из водной суспензии гидроксиапатита. Эффективность предлагаемых в работе методов нанесения покрытия оценивали при построении 2D- и 3D-изображений поверхности.

Ключевые слова: имплантат, биокomпозиты, никелид титана ($NiTi$), гидроксиапатит (ГАП), 2D-, 3D-изображение, сканирующая микроскопия.

1. Введение

Для достижения ощутимых успехов в области имплантологии необходимым условием является наличие материалов, обладающих комплексом таких свойств как химическая инертность, биоактивность, определенные механические характеристики, технологичность при изготовлении имплантата. В качестве прочной металлической основы имплантата часто используется стальная или титановая матрица. Матрица, представляющая собой высокопористый ячеистый материал (ВПЯМ) может быть покрыта слоем биоактивного материала, способствующего усилению процесса остеогенеза и ускорению вживления имплантата в организм.

Руководствуясь вышеперечисленными требованиями, предъявляемыми к данным материалам, в ИХТТ УрО РАН проведен цикл работ по их созданию, результаты которых являются содержанием данной статьи.

2. Материалы и методы

Для исследования был выбран высокопористый ячеистый никель с характеристиками: общая пористость $90 \pm 1\%$, открытая пористость $65 \pm 1\%$, закрытая пористость $24 \pm 1\%$, средний размер пор 400 мкм. На основе этого материала осуществляли синтез никелида титана ($NiTi$), обладающего хорошими прочностными и биоинертными свойствами [1].

Никелид титана получали методом электродугового ионно-плазменного напыления на установке ННВ 6.6 И1. Образцы размещали на

планетарном механизме рабочей камеры установки. Давление в камере снижали до $(5 \div 7) \cdot 10^{-5}$ мм рт. ст. и при вращении планетарного механизма проводили бомбардировку образцов ионами аргона при токе разряда 40–45 А, постепенно в течение 80–90 мин увеличивая потенциал на поворотном столе от 100 до 1000 В. Обработка в вакууме образцов потоком низкоэнергетических ионов аргона обеспечивала эффективную очистку никеля и в то же время активировала поверхность никелевых образцов, облегчая образование никелида титана. По мере обезгаживания стенок рабочей камеры и поверхности образцов давление сначала возрастало до $(3 \div 8) \cdot 10^{-3}$ мм рт. ст., а затем снижалось до первоначального. После этого на планетарный механизм подавали отрицательный потенциал 0,9–1,2 кВ и устанавливали ток титанового катода 75–80 А. Осаждение ионов титана на образцы пористого никеля проводили в течение 120–140 мин при нагреве до 700–800°C и потенциале на планетарном механизме 300–350 В. Процесс напыления прерывали гашением дуги титанового катода, полученные образцы охлаждали в рабочей камере при давлении $(5 \div 7) \cdot 10^{-5}$ мм рт. ст. в течение двух часов.

Полученный продукт подвергали рентгенофазовому анализу, который проводили на дифрактометре ДРОН 2,0. Расшифровку рентгенограмм проводили при помощи программного пакета CrystalMatch 2 и базы данных ICDD, обновленной 23.08.2012. Для биактивного покрытия был синтезирован гидроксиапатит (ГАП) осаждением из растворов гидроксида кальция и фосфорной кислоты. Установлено, что полученный коллоидный раствор суспензоидного типа не только обладает уникальными свойствами, но, в отличие от кристаллической формы, более эффективно стимулирует остеогенез [2].

Нанесение ГАП-покрытия на *NiTi* проводили в щадящих условиях методами вакуумного импрегнирования (способ 1), этим же методом с дополнительным центрифугированием на центрифуге СМ-6М, ЕЛМІ (способ 2), а также путем ультразвуковой обработки в ультразвуковой ванне «САПФИР 1,3 ТТЦ» (способ 3) [3]. Морфологию поверхности изучали на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) – JSM-6390 LA, JEOL (коэффициент увеличения от $\times 5$ до $\times 300\,000$, разрешающая способность 3,0 нм при 30 кВ). Формирование 2D-изображения «псевдорельефа» осуществляли в режиме регистрации отраженных электронов. Для этого использовали три полупроводниковых детектора, регистрирующих отраженные электроны, сигналы которых могут, как суммироваться, так и вычитаться при формировании результирующего сигнала, что позволяет получить композиционное, топографическое или общее изображение рельефа.

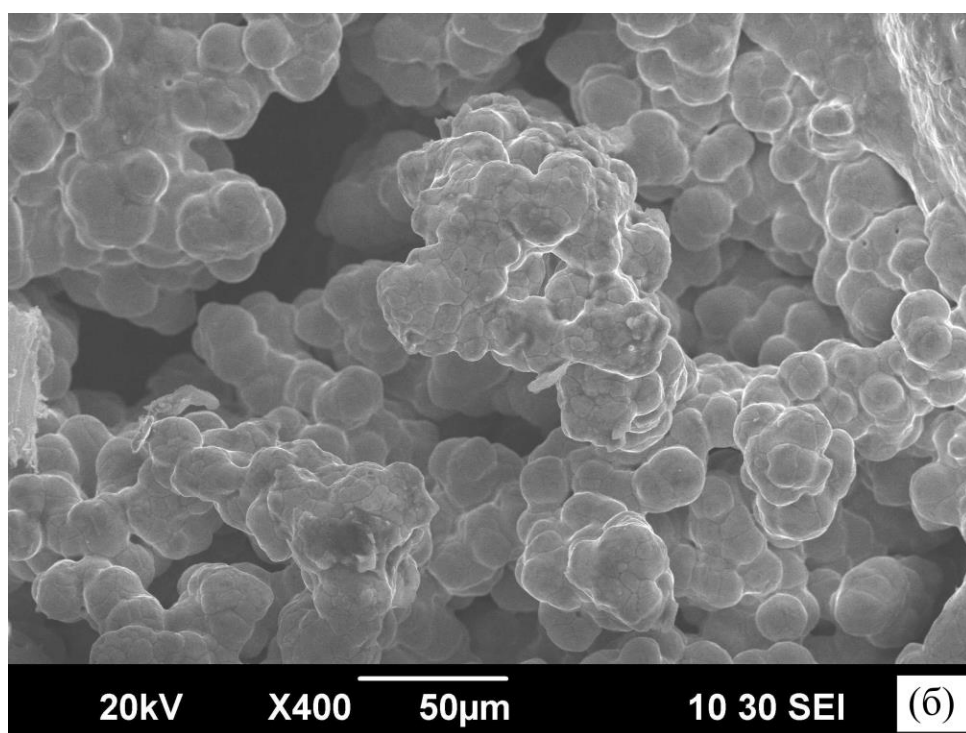
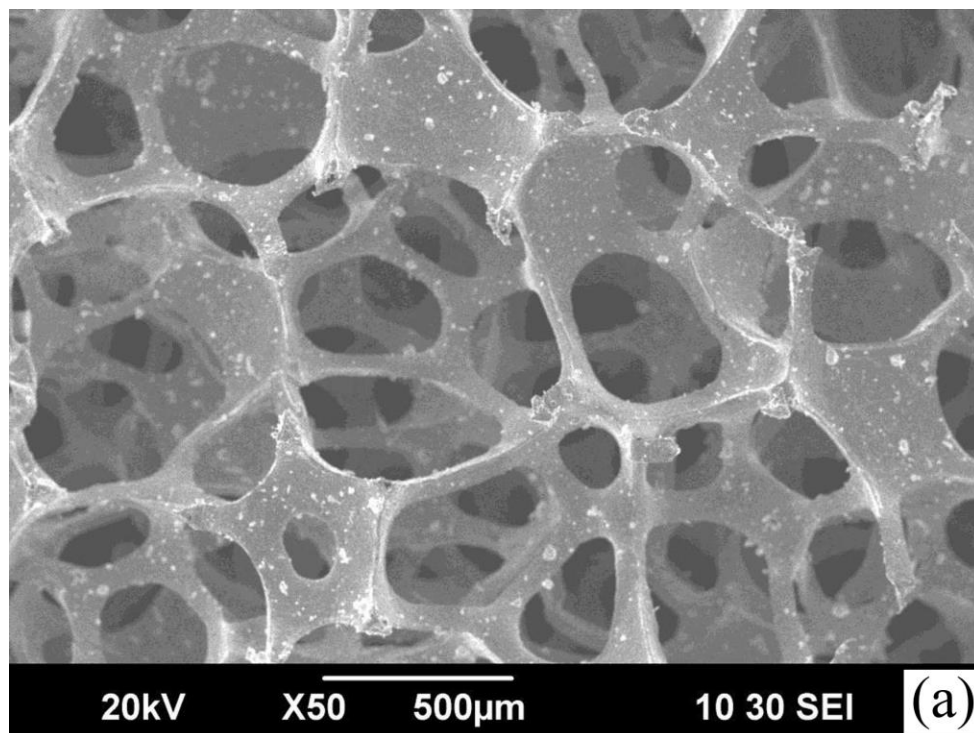


Рис. 1. СЭМ-изображения ВПЯМ из *Ni* (а) и *Ni*, покрытого *Ti* (б).

3D-изображение формировали из 2D с помощью дополнительного использования функции 2/3 (Create 3D by 2D) программы ScanMaster, управляющей работой сканирующего зондового микроскопа (СЗМ) СММ-2000 АТ.

3. Результаты и обсуждение

СЭМ-изображение на рис. 1 позволяет убедиться, что метод ионно-плазменного напыления обеспечивает плотное адгезионное сцепление титанового покрытия с никелевой поверхностью.

С помощью электронной растровой микроскопии, рентгеноспектрального и рентгенофазового анализов было установлено, что титан в условиях эксперимента полностью покрывает поверхность трехмерной структуры никеля с последующей диффузией титана по всей толщине никелевой матрицы с образованием в поверхностных слоях биметаллического соединения никеля и титана (см. рис. 2, 3).

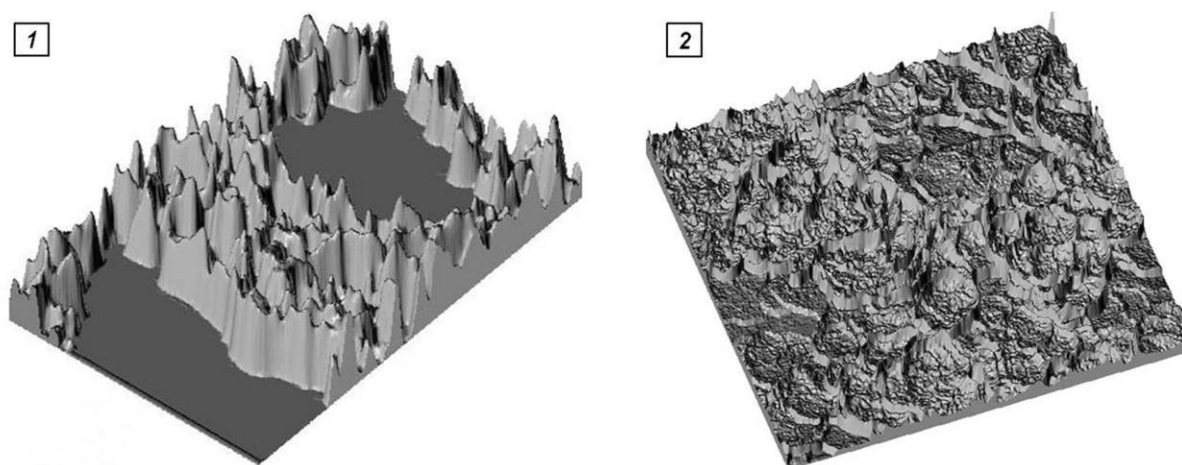


Рис. 2. 3D-визуализация рельефа поверхности ВПЯМ из Ni (1) и Ni, покрытого Ti (2).

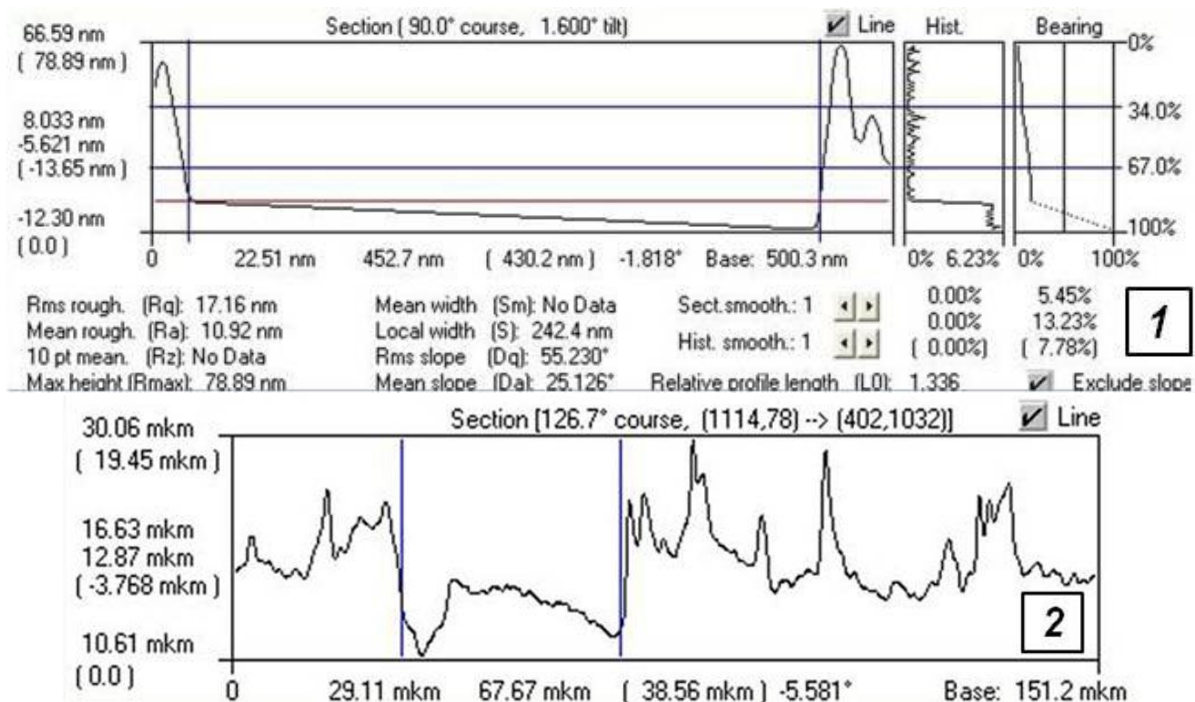


Рис. 3. Профиль сечения поверхности ВПЯМ из Ni (1) и Ni, покрытого Ti (2).

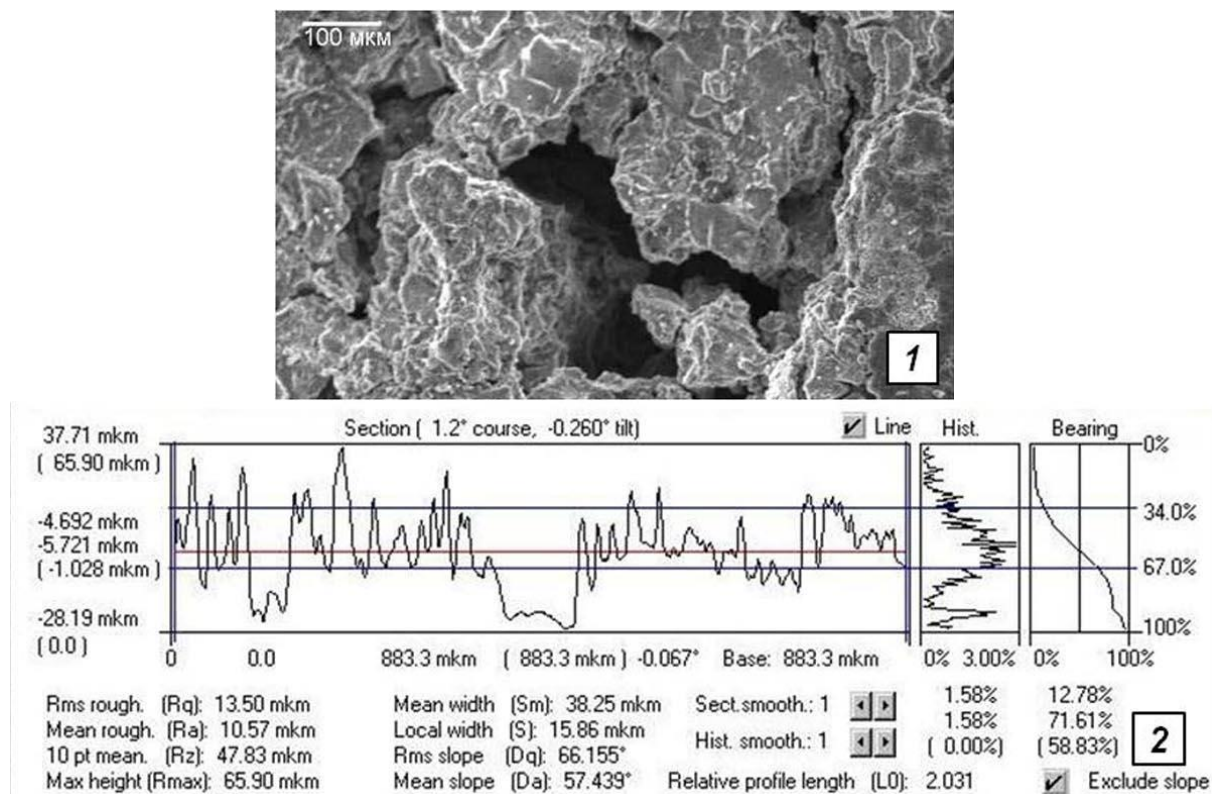


Рис. 4. СЭМ-изображение ГАП-покрытия, нанесенного на *NiTi* способом 1 (1), и профиль сечения поверхности полученного биокомпозита (2).

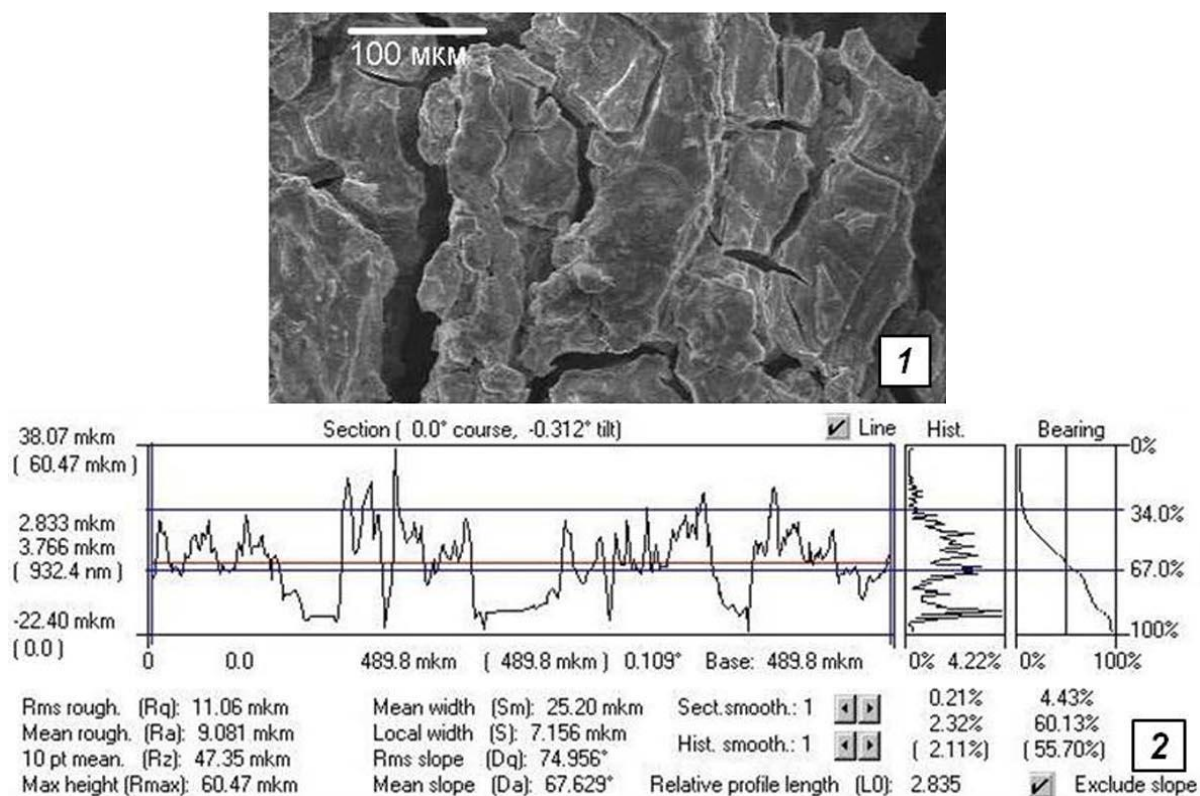


Рис. 5. СЭМ-изображение ГАП-покрытия, нанесенного на *NiTi* способом 2 (1), и профиль сечения поверхности полученного биокомпозита (2).

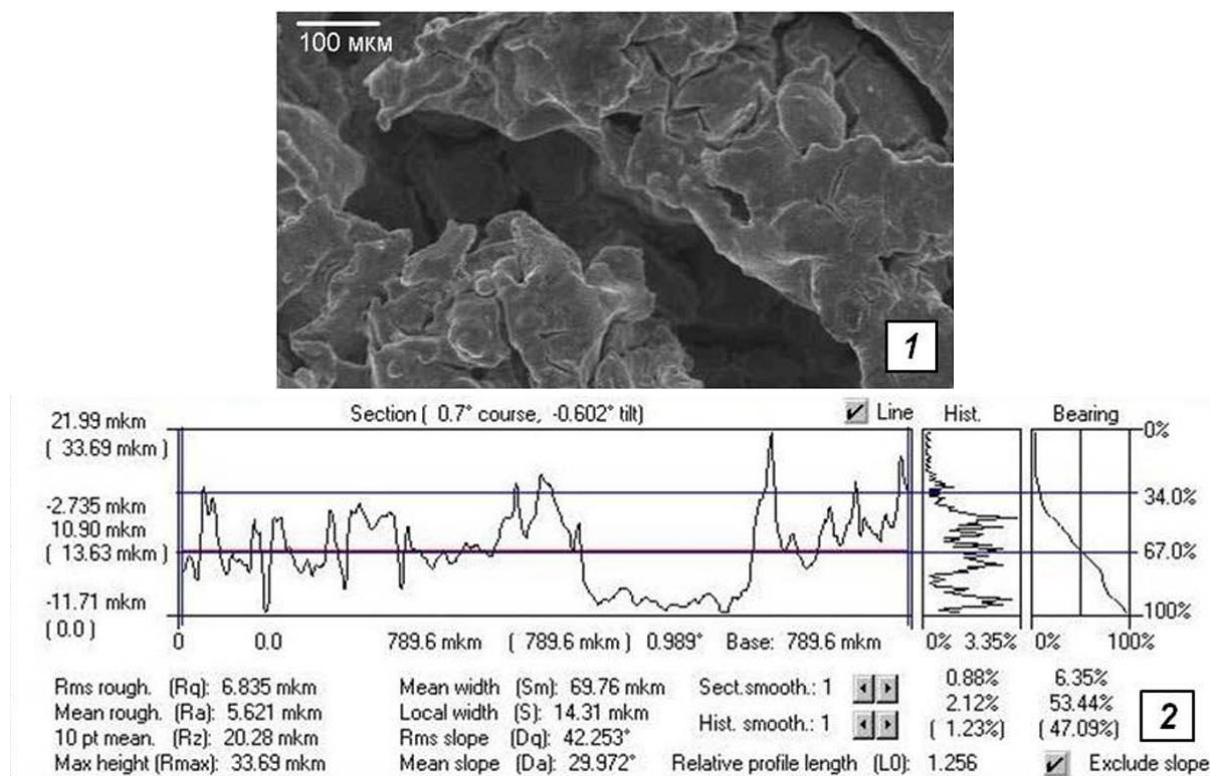


Рис. 6. СЭМ-изображение ГАП-покрытия, нанесенного на *NiTi* способом 3 (1), и профиль сечения поверхности полученного биокомпозита (2).

Необходимо отметить, что хотя используемая нами методика формирования 3D-изображения не позволяет получить абсолютно точное трехмерное изображение поверхности образца, но в определенном приближении она представляет достаточно достоверную цифровую информацию о пространственных параметрах исследуемой поверхности [4].

Анализ 2D- и 3D-изображений образцов *NiTi* с ГАП-покрытием, нанесенным различными методами (см. рис. 4-6), доказывает, что наилучшим, из предложенных авторами, является способ 1, позволяющий получить высокорельефный сплошной слой ГАП-покрытия с хорошими адгезионными характеристиками, что было также подтверждено методом микроиндентирования [5].

Биоактивное покрытие, получаемое способом 2, отличается растрескиванием поверхности и рыхлостью, а способ 3 не позволяет получить сплошное покрытие.

4. Заключение

Методом сканирующей электронной микроскопии осуществлен анализ полученных композиционных материалов, предназначенных для создания имплантатов и обладающих развитой системой сквозных взаимосвязанных пор, обеспечивающих прохождение биологических

жидкостей, связывающих имплантат с метаболической системой организма. Проведена оценка биоиндуктивного слоя ГАП-покрытия, нанесенного различными методами, и, как оптимальный, выбран способ 1.

Установлена возможность и полезность привлечения используемого метода исследования для получения морфологических и топографических данных имплантируемых биоматериалов с целью прогнозирования процесса их вживления в организм.

Работа выполнена при финансовой поддержке проекта РФФИ № 15-29-0486.

Библиографический список:

1. **Пат. 2191842 Российская Федерация, МПК⁷ C22C19/03, C23C14/06.** Материал на основе никелида титана с эффектом памяти формы / Сивоха В.П., Мейснер Л.Л., Гриценко Б.П.; заявитель и патентообладатель Институт физики прочности и материаловедения СО РАН. – № 2000122116/02; заявл. 18.08.00; опубл. 27.10.02. – 3 с.
2. **Пат. 2406693 Российская Федерация, МПК⁷ C01B25/32.** Способ получения суспензии гидроксиапатита / Сабирзянов Н.А., Богданова Е.А., Хонина Т.Г.; заявитель и патентообладатель Институт химии твердого тела УрО РАН. – № 2008140563/15; заявл. 13.10.08; опубл. 20.12.10, Бюл. № 35. – 5 с.
3. **Пат. 2541171 Российская Федерация, МПК⁷ A61L27/06, A61L27/12, C22C1/08.** Биосовместимый пористый материал и способ его получения / Борисов С.В., Богданова Е.А., Григоров И.Г., Ермаков А.Н., Кожевников В.Л., Смирнов С.В., Шепатовский О.П., Широкова А.Г.; заявитель и патентообладатель Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии твердого тела УрО РАН. – № 2013149842/15; заявл. 07.11.13; опубл. 10.02.15, Бюл. № 4. – 9 с.
4. **Пат. 2419089 Российская Федерация, МПК⁷ G01N23/22.** Способ формирования изображения топографии поверхности и устройство для его осуществления / Григоров И.Г., Зайнулин Ю.Г., Ромашев Л.Н., Устинов В.В.; заявитель и патентообладатель Институт физики металлов УрО РАН. – № 2009130690/28; заявл. 11.08.09; опубл. 20.05.11, Бюл. № 14. – 10 с.
5. **Широкова А.Г.** Исследование прочностных свойств покрытий биокomпозитов на основе пористого титана / Широкова А.Г., Богданова Е.А., Скачков В.М., Сабирзянов Н.А., Смирнов С.В. // Новые материалы и технологии: сборник трудов XIII Российско-Китайского симпозиума с элементами научной школы для молодежи, Казань, 21-25 сентября 2015 года. Под общей редакцией академика РАН К.А. Солнцева. В 2-х томах. – М.: Интерконтакт Наука, 2015. – Т. 1. – С. 99-101.