

Министерство науки и высшего образования  
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 10**

**ТВЕРЬ 2018**

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

ББК Ж36:Г5+В379

Ф50

Рецензирование статей осуществляется на основании Положения о 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](http://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, 2018. – Вып. 10. – 708 с.

ISBN 978-5-7609-1395-1

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 978-5-7609-1395-1

ISSN 2226-4442

© Коллектив авторов, 2018  
© Тверской государственной  
университет, 2018

УДК 544.72.05:546.82-661.635.41: 620.22 – 617.3

## **ИСПОЛЬЗОВАНИЕ РАЗЛИЧНЫХ ФОРМ ГИДРОКСИАПАТИТА ДЛЯ СОЗДАНИЯ БИОАКТИВНОГО ПОКРЫТИЯ НА ПОРИСТОЙ ТИТАНОВОЙ ОСНОВЕ**

Е.А. Богданова, В.М. Скачков, А.Г. Широкова, Н.А. Сабирзянов  
ФГБУН «Институт химии твердого тела Уральского отделения РАН»  
620990, Екатеринбург, ГСП, ул. Первомайская, 91  
*chemi4@rambler.ru*

DOI: 10.26456/pcascnn/2018.10.133

**Аннотация:** В статье рассмотрены способы создания биоактивного композита на пористой титановой основе. Изучена возможность формирования покрытия на основе коллоидного гидроксиапатита и водной суспензии порошка гидроксиапатита различными способами. Оценены адгезионные свойства полученных покрытий.

**Ключевые слова:** *композиционные биоматериалы, биоактивные покрытия, адгезионная прочность, гидроксиапатит, пористый титан*

### **1. Введение**

Использование фосфатов кальция, близких по своему составу к костной ткани, в частности гидроксиапатита (ГАП), способствовало прогрессу в области разработки костнозамещающих материалов [1-4]. В настоящее время для восстановления дефектов костной ткани применяют, керамические и композиционные материалы на основе ГАП, а также металлические имплантаты с ГАП-покрытием [5].

В ИХТТ УрО РАН проведен цикл работ по созданию биокомпозитов на основе высокопористых ячеистых материалов ( $NiTi$ ,  $Ti$ ), покрытых ГАП [6, 7], исследовано влияние различных факторов (материал и пористость матрицы, способ нанесения покрытия, термическая обработка) на особенности формирования поверхностного слоя.

Целью данной работы являлась оценка возможности использования различных форм ГАП (коллоидная суспензия, порошок) в качестве биоактивного покрытия. Определение оптимального способа нанесения покрытия и кратности обработки в зависимости от степени дисперсности ГАП и пористости металлической матрицы, оценка поверхностных и прочностных характеристик полученных покрытий.

### **2. Материалы и методы**

В качестве материала металлического каркаса в работе использовали пористый титан (пористость 28 %, 40 % и 45 %), в качестве биоактивного покрытия – коллоидный ГАП, полученный методом осаждения из растворов согласно [8] и водную суспензию ультрадисперсного порошка ГАП, полученного осаждением из растворов согласно [9]. Для нанесения покрытия применяли низкотемпературные методы, позволяющие сохранить фазовый состав и биологическую активность ГАП [1]:

вакуумное импрегнирование; вакуумное импрегнирование с последующим центрифугированием; ультразвуковая обработка в ультразвуковой ванне.

Прочность сцепления ГАП-покрытия с титановой матрицей оценивали методом центробежного отрыва (центростремительное ускорение  $500 \text{ м/с}^2$ ). По полученным методом центробежного отрыва данным была рассчитана адгезионная прочность покрытий на титане различной пористости в соответствии с формулой:

$$P = F_c / S = m \cdot \omega^2 \cdot r / S,$$

где  $P$  – адгезионная прочность,  $F_c$  – центробежная сила,  $m$  – масса покрытия,  $\omega$  – угловая скорость вращения в момент разрыва,  $r$  – расстояние от центра масс до оси вращения центрифуги,  $S$  – площадь контакта покрытия и подложки.

Поверхностные характеристики оценивали методом БЭТ низкотемпературной адсорбции азота на автоматическом анализаторе площади поверхности и пористости Gemini VII 2390 V1.03 (V1.03 t), Micromeritics. Предварительно на станции дегазации Sample Degas System VacPrep 061, Micromeritics проводили дегазацию образцов при  $T = 200 \text{ }^\circ\text{C}$  1 час. Морфологию поверхности образцов, покрытых ГАП, изучали на сканирующем электронном микроскопе JSM-6390 LA (JEOL, Япония). Размер частиц определяли на универсальном лазерном экспресс анализаторе распределения размеров частиц Horiba LA-950.

### 3. Результаты и обсуждение

Проведенные исследования показали, что выбор метода нанесения покрытия зависит от формы (коллоид, порошок) и степени дисперсности ГАП. Для нанесения коллоидной суспензии ГАП со средним размером частиц  $0,08 \text{ мкм}$  (см. рис. 1 а) возможно использовать вакуумное импрегнирование (способ 1), вакуумное импрегнирование с последующим центрифугированием (способ 2) и ультразвуковую обработку в ультразвуковой ванне (способ 3), тогда как при использовании водной суспензии кристаллического ГАП, вследствие ее низкой текучести, биоактивное покрытие удастся нанести только ультразвуковой обработкой. В процессе обработки металлической матрицы в водной суспензии порошка ГАП в ультразвуковой ванне (способ 4) происходит уменьшение среднего размера частиц исходного кристаллического ГАП с  $\sim 1,1 \text{ мкм}$  до  $\sim 0,12 \text{ мкм}$  (см. рис. 1 б), что обеспечивает проникновение биоактивного материала вглубь металлического каркаса и формирование покрытия на матрицах с маленьким размером пор.

Результаты нанесения биоактивного покрытия, оцениваемые по относительному приросту массы образца, приведены на рис. 2. В случае использования коллоидной суспензии ГАП максимальный прирост массы

достигается за счет использования метода вакуумного импрегнирования ГАП (см. рис. 2). Следует отметить, что для матриц с низкой пористостью (28 %) и маленьким размером пор эффективность заполнения не зависит от формы ГАП (коллоид, порошок) и способа формирования покрытия, прирост массы составляет ~2–3%. Для металлических матриц с большей пористостью перспективным методом является ультразвуковая обработка в водной суспензии порошка ГАП, обеспечивающая прирост массы покрытия почти в 2 раза превышающий массу покрытия, нанесенного вакуумным импрегнированием коллоидной суспензией ГАП при той же кратности обработки.

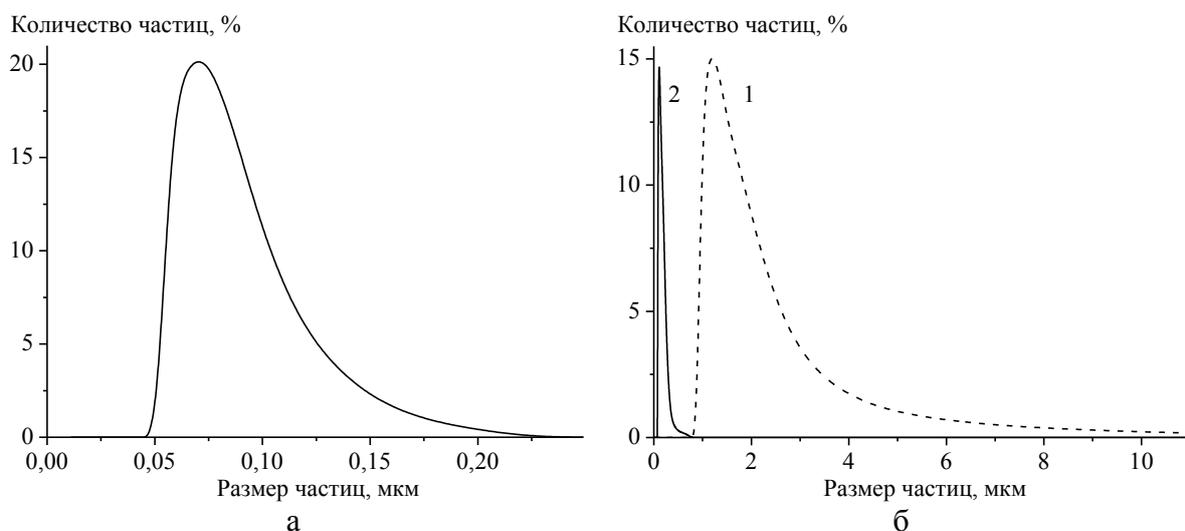


Рис. 1. Гистограмма распределения по размерам частиц: а – коллоидного ГАП, б – исходного кристаллического ГАП (1) и после воздействия ультразвука в течение 2 мин (2).

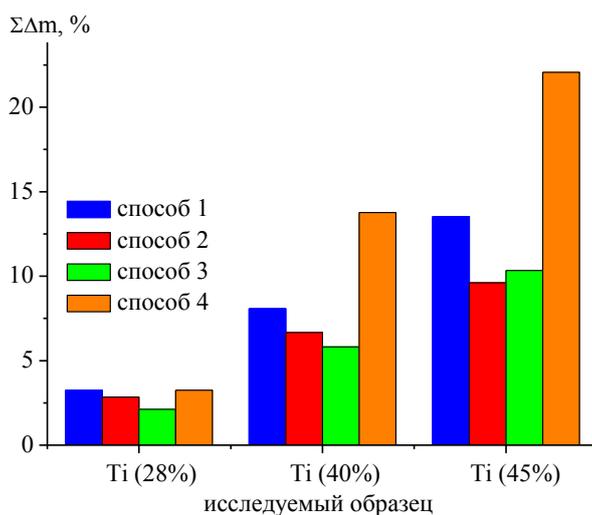


Рис. 2. Прирост массы ГАП-покрытия на пористом титане после 5 – кратной обработки.

Морфология поверхности покрытий, сформированных на титане различной пористости с использованием коллоидной суспензии ГАП и водной суспензии порошка ГАП, представлена на рис. 3.

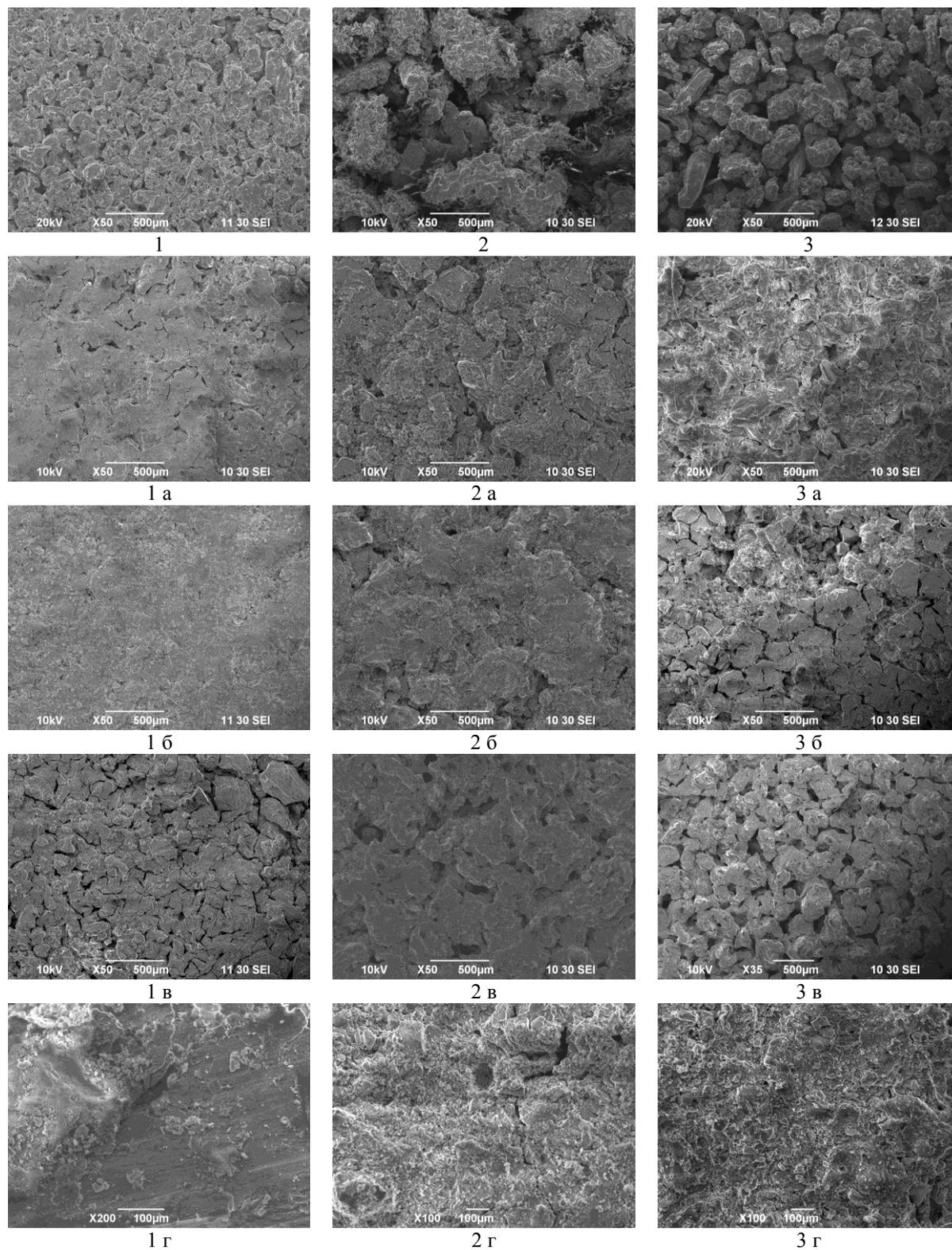


Рис. 3. Морфология поверхности исследуемых образцов: 1 – исходный  $Ti$  (28%), обработанный: 1 а – способ 1, 1 б – способ 2, 1 в – способ 3, 1 г – способ 4; 2 – исходный  $Ti$  (40%), обработанный: 2 а – способ 1, 2 б – способ 2, 2 в – способ 3, 2 г – способ 4; 3 – исходный  $Ti$  (45%), обработанный: 3а – способ 1, 3б – способ 2, 3в – способ 3, 3г – способ 4.

Результаты оценки прочностных характеристик покрытий, полученных наиболее эффективными методами (способ 1 и способ 4), указывают на то, что покрытия на основе кристаллического ГАП обладают большей прочностью сцепления с титановой матрицей (см. рис. 4).

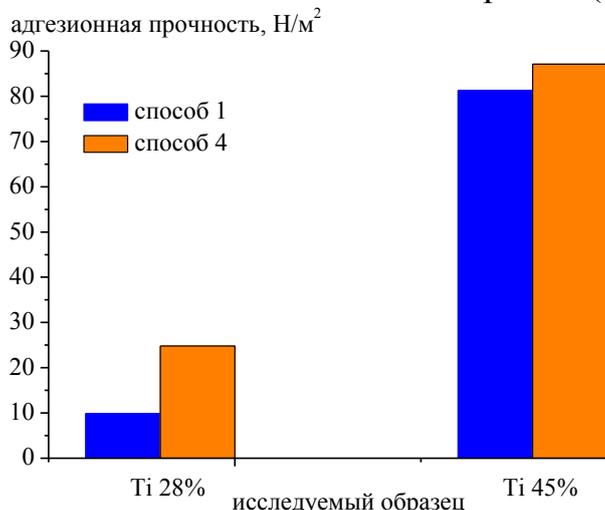


Рис. 4. Адгезионная прочность покрытия, нанесенного на пористый титан, различными способами: способ 1 – вакуумное импрегнирование коллоидной суспензией ГАП, способ 4 – ультразвуковая обработка в водной суспензии порошка ГАП.

При сравнении величин, характеризующих поверхность ( $S_{red}$  – площадь удельной поверхности,  $S_p, V_p$  – площадь и объем пор), представленных в Таблице 1, можно сделать вывод, что площадь и развитость поверхностной структуры увеличивается при нанесении покрытия.

Таблица 1. Характеристики поверхности пористого титана, пропитанного коллоидной суспензией ГАП и водной суспензией кристаллического ГАП

Пористость, %	способ нанесения	$S_{red}$ , м²/г	$S_p$ , м²/г	$V_p$ , см³/г
28	исходный образец	0,3402±0,0072	–	–
	способ 1	4,1893±0,0372	–	–
	способ 2	3,9499±0,0216	–	–
	способ 3	2,3079±0,0062	–	–
	способ 4	2,9443±0,0064	–	–
40	исходный образец	0,3943±0,0120	–	0,000005
	способ 1	8,7330±0,0585	0,4632	0,000220
	способ 2	7,6470±0,0298	0,1630	0,000041
	способ 3	6,3632±0,0308	0,0655	–
	способ 4	14,0917±0,0359	1,8232	0,003335
45	исходный образец	0,3256±0,0453	1,3652	0,000783
	способ 1	11,4029±0,0831	–	–
	способ 2	9,1531±0,0420	0,3702	0,000152
	способ 3	9,8925±0,0660	0,7310	0,000384
	способ 4	22,6126±0,0252	–	–

Наиболее развитую пористую поверхность удается получить ультразвуковой обработкой в суспензии кристаллического ГАП. Анализ полученных данных, позволяет сделать вывод, что на матрицах с пористостью 28% слой ГАП вне зависимости от способа нанесения формируется только на поверхности образца, изолируя внутренние поры, что является отрицательным фактом для создания имплантата. С увеличением пористости металлического каркаса сокращаются сроки заполнения порового пространства при использовании кристаллического ГАП, вследствие большего размера частиц в суспензии по сравнению с коллоидным ГАП. Так для титана (45%) пятикратная пропитка полностью закупоривает поры, и нанесенное покрытие характеризуется ровной плотной поверхностью. В данном случае рекомендуется уменьшить кратность обработок для сохранения пористой поверхности полученного композиционного материала.

#### **4. Заключение**

В результате работы показана возможность использования коллоидной суспензии ГАП и водной суспензии кристаллического ГАП в качестве биоактивного материала для дозированного заполнения порового пространства титана. Экспериментально установлено, что для матриц с низкой пористостью (до 40%) и маленьким диаметром пор перспективно использовать метод вакуумного импрегнирования коллоидной суспензией ГАП. Для матриц с большим поровым пространством (свыше 40%) наиболее эффективной является ультразвуковая обработка водной суспензией кристаллического ГАП. Использование суспензии порошка ГАП в качестве биоактивного покрытия позволяет существенно сократить сроки его формирования и повысить адгезионную прочность, кратность ультразвуковой обработки (3–5 кратная обработка) определяется пористостью матрицы. Метод может быть также предложен для нанесения покрытий на пористых материалах, изготавливаемых по современным аддитивным технологиям (3D-печать) с поперечным сечением отверстий (пор) от 500 до 1000 мкм [10, 11].

*Работа выполнена в соответствии с государственным заданием и планами НИР ИХТТ УрО РАН (№ АААА-А16-116122810215-6).*

#### **Библиографический список:**

1. **Баринов, С.М.** Биокерамика на основе фосфатов кальция / С.М. Баринов, В.С. Комлев. – М.: Наука, 2006. – 204 с.
2. **Безруков, В.М.** Гидроксиапатит как субстрат для костной пластики: теоретические и практические аспекты проблемы / В.М. Безруков, А.С. Григорьян // *Стоматология.* – 1996. – Т. 75. – № 5. – С. 7-12.

3. **Акопян, Г.В.** Использование остеопластических материалов стоматологической имплантологии / Г.В. Акопян, А.Г. Хачатрян // Вестник стоматологии и челюстно-лицевой хирургии. – 2012. – Т. 7. – № 1. – С. 10-14.
4. **Строганова, Е.Е.** Новые технологии создания и применения биокерамики в восстановительной медицине / Е.Е. Строганова // Стекло и керамика. – 2008. – № 1. – С. 36-38.
5. **Гольдберг, М.А.** Основные этапы истории разработки материалов для замещения дефектов костных тканей / М.А. Гольдберг // История науки и техники и университетское образование: сборник материалов научно-практической конференции аспирантов, магистрантов и студентов, УРФУ МИСИС, 2010. – Режим доступа: <http://metalspace.ru/education-career/education/referat/619-osnovnyye-etapy-istorii-razrabotki-materialov-dlya-zameshcheniya-defektov-kostnykh-tkaney.html>. – Дата обращения: 10.09.2018.
6. **Пат. 2541171 Российская Федерация, МПК<sup>7</sup> А61L27/06, А61L27/12, С22С1/08.** 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., Шепатковский 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.
7. **Пат. 2599039 Российская Федерация, МПК<sup>7</sup> С1 А61L27/06, А61L27/12, С22С1/08.** Способ получения биомедицинского материала / Широкова А.Г., Богданова Е.А., Скачков В.М., Борисов С.В., Сабирзянов Н.А.; заявитель и патентообладатель Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии твердого тела УрО РАН. – № 2015116024/15; заявл. 22.04.2015; опубл. 10.10.16, Бюл. № 28. – 7 с.
8. **Пат. 2406693 Российская Федерация, МПК<sup>7</sup> С01В25/32.** 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.
9. **Пат. 2104924 Российская Федерация, МПК<sup>7</sup> С01В25/32.** Способ получения гидроксилатапатита / Яценко С.П., Сабирзянов Н.А.; заявитель и патентообладатель Институт химии твердого тела УрО РАН. – № 96120482/25; заявл. 07.10.1996; опубл. 20.02.1998, Бюл. № 5. – 5 с.
10. **Correa, V.L.** Vascularization in interconnected 3D printed *Ti-6Al-4V* foams with hydrogel matrix for biomedical bone replacement implants / V.L. Correa, K.M. Garza, L.E. Murr, // Science China Materials. – 2017. – V. 61. – I. 4. – P. 565-578.
11. **Nune, K.C.** Interplay between cellular activity and three-dimensional scaffold-cell constructs with different foam structure processed by electron beam melting / K.C. Nune, R.D.K. Misra, S.M. Gaytan, et al. // Journal of Biomedical Materials Research Part A. – 2014. – V. 103. – I. 5. – P. 1677-1692.

#### References:

1. **Barinov, S.M.** Biokeramika na osnove fosfatov kal'ciya / S.M. Barinov, V.S. Komlev. – М.: Nauka, 2006. – 204 p.
2. **Bezrukov, V.M.** Гидроксиапатит как субстрат для костной пластики: теоретические и практические аспекты проблемы / V.M. Bezrukov, A.S. Grigor'yan // Stomatologiya. – 1996. – V. 75. – no. 5. – P. 7-12.
3. **Akopyan, G.V.** Ispol'zovanie osteoplasticheskikh materialov stomatologicheskoy

- implantologii / G.V. Akopyan, A.G. Hachatryan // Vestnik stomatologii i chelyustno-licevoj hirurgii. – 2012. – V. 7. – no. 1. – P. 10-14.
4. **Stroganova, E.E.** Novye tekhnologii sozdaniya i primeneniya biokeramiki v vosstanovitel'noj medicine / E.E. Stroganova // Steklo i keramika. – 2008. – no. 1. – P. 36-38.
5. **Gol'dberg, M.A.** Osnovnye etapy istorii razrabotki materialov dlya zameshcheniya defektov kostnykh tkanej / M.A. Gol'dberg // Istoriya nauki i tekhniki i universitetskoe obrazovanie: sbornik materialov nauchno-prakticheskoy konferencii aspirantov, magistrantov i studentov, URFU MISIS, 2010. – Rezhim dostupa: <http://metalspace.ru/education-career/education/referat/619-osnovnye-etapy-istorii-razrabotki-materialov-dlya-zameshcheniya-defektov-kostnykh-tkanej.html>. – Дата обращения: 10.09.2018.
6. **Pat. 2541171 Rossijskaya Federaciya, MPK7 A61L27/06, A61L27/12, C22C1/08.** Biosovmestimyj poristyj material i sposob ego polucheniya / Borisov S.V., Bogdanova E.A., Grigorov I.G., Ermakov A.N., Kozhevnikov V.L, Smirnov S.V., SHepatkovskij O.P., SHirokova A.G.; zayavitel' i patentoobladatel' Federal'noe gosudarstvennoe byudzhethnoe uchrezhdenie nauki Institut himii tverdogo tela UrO RAN. – № 2013149842/15; zayavl. 07.11.13; opubl. 10.02.15, Byul. № 4. – 9 p.
7. **Pat. 2599039 Rossijskaya Federaciya, MPK7 C1 A61L27/06, A61L27/12, C22C1/08.** Sposob polucheniya biomedicinskogo materiala / SHirokova A.G., Bogdanova E.A., Skachkov V.M., Borisov S.V., Sabirzyanov N.A; zayavitel' i patentoobladatel' Federal'noe gosudarstvennoe byudzhethnoe uchrezhdenie nauki Institut himii tverdogo tela UrO RAN. – №2015116024/15; zayavl. 22.04.2015; opubl. 10.10.16, Byul. no. 28. – 7 p.
8. **Pat. 2406693 Rossijskaya Federaciya, MPK7 C01B25/32.** Sposob polucheniya suspenzii gidroksiapatita / Sabirzyanov N.A., Bogdanova E.A., Honina T.G.; zayavitel' i patentoobladatel' Institut himii tverdogo tela UrO RAN. – № 2008140563/15; zayavl. 13.10.08; opubl. 20.12.10, Byul. no. 35. – 5 p.
9. **Pat. 2104924 Rossijskaya Federaciya, MPK7 C01B25/32.** Sposob polucheniya gidroksilapatita / YAcenko S.P., Sabirzyanov N.A.; zayavitel' i patentoobladatel' Institut himii tverdogo tela UrO RAN. – № 96120482/25; zayavl. 07.10.1996; opubl. 20.02.1998, Byul. no. 5. – 5 p.
10. **Correa, V.L.** Vascularization in interconnected 3D printed *Ti-6Al-4V* foams with hydrogel matrix for biomedical bone replacement implants / V.L. Correa, K.M. Garza, L.E. Murr, // Science China Materials. – 2017. – V. 61. – I. 4. – P. 565-578.
11. **Nune, K.C.** Interplay between cellular activity and three-dimensional scaffold-cell constructs with different foam structure processed by electron beam melting / K.C. Nune, R.D.K. Misra, S.M. Gaytan, et al. // Journal of Biomedical Materials Research Part A. – 2014. – V. 103. – I. 5. – P. 1677-1692.

#### **THE USE OF DIFFERENT FORMS OF HYDROXYAPATITE TO CREATE A BIOACTIVE COATING ON A POROUS TITANIUM-BASE**

E.A. Bogdanova, V.M. Skachkov, A.G. Shirokova, N.A. Sabirzyanov  
*Institute of Solid State Chemistry of the Ural Branch of RAS*

DOI: 10.26456/pcascnn/2018.10.133

**Abstract:** The article discusses methods of creating a bioactive composite on a porous titanium base. The possibility of formation of coatings based on colloidal hydroxyapatite and an aqueous suspension of powder hydroxyapatite in various ways has been studied. The adhesive properties of the obtained coatings are estimated.

**Keywords:** *biocomposites, functional bioactive coating, strength properties, hydroxyapatite, porous titanium.*

**Физико-химические аспекты изучения кластеров,  
наноструктур и наноматериалов**

---

*Богданова Екатерина Анатольевна – к.х.н., старший научный сотрудник лаборатории химии гетерогенных процессов ФГБУН «Институт химии твердого тела УрО РАН».*

*Скачков Владимир Михайлович, – к.х.н., старший научный сотрудник лаборатории химии гетерогенных процессов ФГБУН «Институт химии твердого тела УрО РАН»*

*Широкова Алла Геннадьевна – к.х.н., старший научный сотрудник лаборатории химии гетерогенных процессов ФГБУН «Институт химии твердого тела УрО РАН»*

*Сабирзянов Наиль Аделевич – д.т.н., главный научный сотрудник лаборатории химии гетерогенных процессов ФГБУН «Институт химии твердого тела УрО РАН»*

*Ekaterina A. Bogdanova – Ph. D., Senior Researcher, Laboratory of heterogeneous processes, Institute of Solid State Chemistry of the Ural Branch of RAS*

*Vladimir M. Skachkov – Ph. D., Senior Researcher, Laboratory of heterogeneous processes, Institute of Solid State Chemistry of the Ural Branch of RAS*

*Alla G. Shirokova – Ph. D., Senior Researcher, Laboratory of heterogeneous processes, Institute of Solid State Chemistry of the Ural Branch of RAS*

*Nail A. Sabirzyanov – Dr. Sc., Chief Researcher, Laboratory of heterogeneous processes, Institute of Solid State Chemistry of the Ural Branch of RAS*