

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
Пермский национальный исследовательский политехнический университет

На правах рукописи

Гуров Александр Алексеевич

**Формирование фазового состава, микроструктуры и поверхности
функциональных материалов при консолидации
нанопорошка диоксида титана**

05.16.06 – Порошковая металлургия и композиционные материалы

ДИССЕРТАЦИЯ
на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:
доктор технических наук, доцент
Порозова Светлана Евгеньевна

Пермь - 2018

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	4-10
1 ДИОКСИД ТИТАНА, ПОРОШКИ И ИЗДЕЛИЯ НА ЕГО ОСНОВЕ И ОБЛАСТИ ИХ ПРИМЕНЕНИЯ	11-29
1.1 Титан, диоксид титана и его модификации.....	11
1.2 Оптические, электрические и фотокаталитические свойства	13
1.3 Магнитные свойства титана и его оксидов	16
1.4 Способы получения наноразмерного диоксида титана	18
1.5 Способы консолидации нанопорошков.....	20
1.6 Применение порошка диоксида титана и материалов на его основе.....	22
1.7 Постановка цели и задач исследования.....	29
2 МЕТОДИКИ ПРОВЕДЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ И ИСПЫТАНИЙ	30-37
2.1 Получение нанопорошков (золь-гель метод).....	30
2.2 Механохимическая активация	31
2.3 Дифференциально-термический анализ	31
2.4 Методика изготовления образцов	32
2.5 Спекание диоксида титана	32
2.6 Спектроскопия комбинационного рассеяния света (Рамановская спектроскопия)	32
2.7 Сканирующая электронная микроскопия.....	33
2.8 Определение морфологии поверхности образцов.....	33
2.9 Измерение удельной поверхности (по методу БЭТ)	34
2.10 Рентгеноструктурный анализ.....	34
2.11 Определение прочности на сжатие	34
2.12 Инфракрасная спектроскопия.....	35
2.13 Нанесение фазы анатаз на поверхность функциональных материалов.....	35
2.14 Определение прочности адгезии методом нанесения царапин.....	36
2.15 Определение антибактериальных и остеointеграционных характеристик покрытия	37
2.16 Магнитная обработка.....	37

2.17 Статистическая обработка результатов	37
3 СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ НАНОПОРОШКА ДИОКСИДА ТИТАНА.....	38-54
3.1 Разработка способа получения нанопорошка с использованием золь-гель технологии.....	38
3.2 Исследование нанопорошка диоксида титана	43
3.3 Фотокаталитическая активность синтезированного нанопорошка диоксида титана.....	50
4 ФОРМИРОВАНИЕ МАТЕРИАЛОВ РАЗЛИЧНЫМИ МЕТОДАМИ И ИЗМЕНЕНИЕ ИХ СВОЙСТВ.....	55-84
4.1 Изучение процесса формования и спекания образцов.....	55
4.2 Исследование структуры образцов после высокотемпературного спекания	58
4.3 Исследование структуры образцов после искрового плазменного спекания	66
4.4 Сравнение структуры образцов после спекания.....	68
4.5 Воздействие постоянного магнитного поля на материалы из порошка диоксида титана в процессе их получения.....	72
4.6 Изучение ВПЯМ на основе диоксида титана.....	80
5 НАНЕСЕНИЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ ДИОКСИДОВ ТИТАНА.....	85-101
5.1 Разработка способа нанесения анатаза на поверхность функциональных материалов	85
5.2 Влияние порошка диоксида титана на свойства конструкционного материала для базисов протезов-обтураторов верхней челюсти	97
5.3 Антибактериальные свойства модифицированной поверхности	98
5.4 Остеоинтеграционные свойства модифицированной поверхности	100
ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ	102
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ.....	104
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	105
ПРИЛОЖЕНИЕ А	122
ПРИЛОЖЕНИЕ Б.....	126

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования. Титан, его сплавы и оксиды достаточно давно применяются в различных отраслях промышленности, таких как изготовление лакокрасочных изделий, целлюлозно-бумажное производство, катализ, косметическая промышленность, медицина (производство лекарственных средств, стоматология, протезирование), и др. Такое широкое применение связано с уникальным комплексом свойств титана и его оксидов. В частности, оксиды титана, в основном в виде наиболее часто встречающихся форм рутила и анатаза, отличаются высокой каталитической и биологической активностью и считаются перспективными материалами для осуществления искусственного процесса фотосинтеза. Вместе с тем, установлено значительное влияние условий получения порошков диоксида титана на его свойства. В связи с этим, несмотря на наличие промышленных субмикронных порошков и значительное число работ, посвященных синтезу диоксида титана, тема не потеряла своей актуальности.

Для решения новых конструкторских задач особый интерес представляют объемные (компактные и пористые) материалы на основе нанопорошка диоксида титана. Однако консолидация и спекание нанопорошков для получения таких материалов изучены недостаточно. Между тем, именно материалы на основе диоксида титана представляют большой интерес для применения в реальных условиях в медицине, нефтехимической промышленности, системах обеспечения экологической безопасности. Так, например, одной из сложных материаловедческих задач является создание модифицирующего слоя на поверхности имплантатов с высокой остеointеграционной и антибактериальной активностью, уменьшающих вероятность возникновения инфекций на поверхности ортопедических конструкций, в том числе и имплантационных систем.

Степень разработанности темы исследования. В большей степени разработками в области наноразмерного диоксида титана занимаются зарубежные ученые-исследователи из Китая, Японии, Австралии и США, например, Sang X., Yang J., Hashimoto K., Linsebigler A.L. В России и странах СНГ работы, касающиеся получения и использования наноразмерного порошка диоксида титана, опубликованы авторами Морозовым А.И., Гавриловым В.Ю., Коленько Ю.В., Харламовой М.В., Агафоновым А.В., Хохловым П. Е. и другими.

Несмотря на огромное количество вариантов консолидации нанопорошков, процесс изучен недостаточно и является основополагающим при использовании нанопорошков в получении на его основе качественных изделий. Получение компактных и пористых материалов на основе нанопорошков диоксида титана разработано в значительно меньшей степени. Разрабатываются процессы нанесения активных функциональных покрытий на основе диоксида титана для катализа и медицинских применений (Zhang A., Sun Y., Саляхова М.А., Baveye P, Laba M., Аляхнович Н.С., Новиков Д.К.). Недостатками большинства известных способов является значительная трудоемкость технологической схемы, наличие почти во всех составах негативно влияющих на живые организмы оксидов меди, применение дорогостоящих реактивов.

Цели и задачи. Цель работы – формирование и исследование структуры и поверхности функциональных материалов для стоматологии на основе нанопорошка диоксида титана.

Для достижения поставленной цели решали следующие задачи:

1. синтезировать нанопорошок диоксида титана из водно-этанольного раствора с полимерными добавками и изучить влияние условий получения на характеристики порошка;
2. исследовать закономерности формирования структуры материалов при компактировании и спекании нанопорошка диоксида титана;

3. изучить влияние слабых магнитных полей на формирование структуры и свойств материала при его получении;

4. разработать метод нанесения анатаза на поверхность медицинских имплантатов;

5. исследовать антибактериальные и остеointеграционные свойства синтезированного порошка и модифицирующего слоя анатаза на поверхности имплантационных систем для применения в челюстно-лицевой хирургии.

Научная новизна работы. Установлено, что переход нанопорошка диоксида титана из анатаза в рутил происходит в интервале температур от 800–1000 °С. На субмикронном порошке аналогичный переход происходит при 750–850 °С.

Доказано, что при получении пористых материалов методом дублирования полимерной матрицы роль первичных элементов структуры играют агломераты наночастиц. При использовании микронного порошка роль первичных элементов структуры играют частицы порошка.

Установлено, что от времени воздействия слабыми магнитными полями на прессованные заготовки в процессе спекания зависит изменение порового пространства, плотности и прочности спеченных образцов.

Полученный модифицирующий слой анатаза на поверхности рутила и титанового имплантата толщиной 60–80 мкм, улучшает антибактериальные свойства материала-основы в 2.5 раза и проявляет фотокаталитические свойства без предварительной обработки ультрафиолетовым излучением.

Теоретическая значимость. Установлена иерархическая структура спеченного материала на основе нанопорошка диоксида титана. Показано, что наночастицы исходного порошка могут быть идентифицированы вплоть до температуры 1350 °С. Процесс диффузии атомов, сопровождающийся спеканием отдельных наночастиц порошка в объеме материала, начинается при более высоких температурах. При спекании с изотермической выдержкой 1100–1350 °С внутри агломератов идентифицируются слои,

состоящие из агрегатов, которые образованы из отдельных наночастиц. Расстояние между слоями и толщина слоёв в среднем равны 75–80 нм. Направление слоёв внутри агломератов и субзерен одинаково.

Исследовано формирование материала из нанопорошка диоксида титана при искровом плазменном спекании. Отмечено образование зерен с размером 0.5–3 мкм.

Установлены различия в формировании структуры высокопористых материалов из микронных и наноразмерных порошков. Отмечен эффект «залечивания» внутренних каналов в перемычках материалов из нанопорошков.

Проведено комплексное исследование слоя (толщина 60–80 мкм) анатаза на поверхности рутила и сплава титана. Установлено, что после механического воздействия (20 Н) на поверхность титанового имплантата её модифицирующие компоненты сохраняются.

Практическая значимость. Разработаны технические параметры синтеза порошка диоксида титана с размером частиц 15–30 нм для применения в процессе получения объемных материалов.

Установленные особенности структуры спеченных образцов из нанопорошка диоксида титана позволяют рассматривать его наряду с карбидами и карбосилицидами титана в качестве основы для синтеза слоистых композиционных материалов.

Получены высокопористые материалы со сложным рельефом поверхности, которые могут быть использованы в каталитических и фильтрующих системах.

По результатам исследований сделано заключение о технически легко выполнимой возможности изготовления облегченных конструкций сложно-челюстных протезов из гипоаллергенного полиамидного материала Vertex ThermoSens модифицированного наноразмерным порошком диоксида титана в фазе анатаз. Разработан способ нанесения слоя анатаза на поверхность рутила и титанового сплава. Материалы с модифицированной поверхностью

показали наличие биоинтеграционных и биосовместимых характеристик и рекомендованы для использования в ортопедической стоматологии. В ходе изучения получен акт испытаний антибактериальных характеристик наноструктурированного покрытия из диоксида титана (анатаз) № 17700-ИЭ/9311-239 и акт внедрения в учебный процесс «Биосовместимые и биоинтеграционные характеристики наноструктурированного покрытия из диоксида титана (анатаз)». Получено 2 патента.

Методология и методы исследования. Методологическую базу исследования составили общенаучные методы исследования, включающие экспериментальные исследования, анализ полученных результатов и синтез новых знаний об исследуемом объекте.

При проведении экспериментов использовали следующее оборудование: многофункциональный спектрометр комбинационного рассеяния света *SENTERRA* (Bruker), рентгеновский дифрактометр *XRD-6000* (*Shimadzu*, Япония), установку для искрового плазменного спекания *SPS-1050* (*Dr.Sinterlab*, Япония), атомно-силовой микроскоп ФемтоСкан (ООО НПП «Центр перспективных технологий», Москва), сканирующие электронные микроскопы *Hitachi* (Япония) и *Ultra 55* (*Carl Zeiss*, Германия), ИК-Фурье спектрометр *IRPrestige-21* (*Shimadzu, Japan*), scratch-тест поверхности (*Revatest Scratch XpressPlus*).

Работа выполнена при поддержке проекта № 1769 «Изучение процессов формирования структуры компактных и пористых материалов на основе нанопорошков соединений титана и циркония» в рамках базовой части государственного задания Минобрнауки вузам за 2014-2016 гг.

На защиту выносятся следующие положения:

1. Методика синтеза нанопорошка диоксида титана из водно-этанольного раствора с полимерными добавками, исследование влияния условий получения на характеристики порошка.
2. Исследование закономерностей формирования материалов при компактировании и спекании нанопорошка диоксида титана.

3. Метод нанесения анатаза и изучение полученной модифицированной поверхности.

4. Исследования антибактериальных и остеointеграционных свойств стоматологических материалов на основе нанопорошка диоксида титана.

Личный вклад автора состоит в постановке цели и задач исследования, подборе и анализе научной литературы по теме исследования, планировании и проведении экспериментов, обобщении, интерпретации и представлении достигнутых результатов.

Степень достоверности и апробация работы. Достоверность полученных результатов подтверждается использованием современного оборудования и стандартных методик исследования. Полученные экспериментальные данные не противоречат результатам работ других авторов.

Результаты диссертационной работы были представлены на российских и международных научных конференциях: XIV Международная научно-техническая конференция «Наукоемкие химические технологии – 2012», г. Тула, 2012 г.; III Всероссийская молодёжная конференция с элементами научной школы (2012), г. Москва, 2012 г.; VIII Международная научная конференция «Кинетика и механизм кристаллизации. Кристаллизация как форма самоорганизации вещества», г. Иваново, 2014 г.; V Международная конференция «От наноструктур, наноматериалов и нанотехнологий к Наноиндустрии», г. Ижевск, 2015 г.; Всероссийская научно-практическая конференция аспирантов и студентов «Фундаментальные и прикладные исследования в области материаловедения и машиностроения 2015», г. Пермь, 2015 г.; II Всероссийская научно-практическая конференция аспирантов и студентов «Фундаментальные и прикладные исследования в области материаловедения и машиностроения 2016», г. Пермь, 2016 г.; XX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии, г. Екатеринбург, 2016

г.; VI Международная конференция «От наноструктур, наноматериалов и нанотехнологий к Наноиндустрии», г. Ижевск, 2017 г.

Публикации. По результатам исследования автором опубликована 21 печатная работа; в том числе 5 статей в журналах, рекомендованных ВАК; 6 статей в других изданиях, в том числе 2 – в зарубежных журналах (индексируемых в Web of Science и Scopus), 8 тезисов докладов на российских и международных конференциях. Получено 2 патента.

Структура и объем работы. Диссертационная работа состоит из введения, 5 глав и основных выводов. Работа содержит 126 страниц текста, 7 таблиц, 48 рисунков, 2 приложения. Список использованных источников включает 161 наименование.

Благодарности

Автор выражает признательность научному руководителю, д.т.н., доценту, профессору кафедры МТиКМ Порозовой С.Е. за руководство при выполнении работы; к.м.н., доценту кафедры ортопедической стоматологии ФГБОУ ВО «Пермский государственный медицинский университет им. академика Е.А. Вагнера» Шулятниковой О.А. за проведение исследования остеointеграционных характеристик полученных покрытий; к.м.н., зав. лабораторией биохимии развития микроорганизмов Института экологии и генетики микроорганизмов УрО РАН Коробову В.П. за исследование антибактериальных свойств разработанных материалов.

1 ДИОКСИД ТИТАНА, ПОРОШКИ И ИЗДЕЛИЯ НА ЕГО ОСНОВЕ И ОБЛАСТИ ИХ ПРИМЕНЕНИЯ

1.1 Титан, диоксид титана и его модификации

Титан входит в группу физиологически индифферентных металлов (алюминий, титан, цирконий, ниобий, тантал), т.е. высокое содержание таких веществ в окружающей среде (пище, воде и т.д.) длительное время может не вызывать негативных реакций в органах и тканях человека. Именно поэтому физиологически индифферентные металлы, с позиции биосовместимости, являются наиболее приемлемыми материалами для изготовления имплантатов и протезов [1]. Наиболее распространенное использование титана в качестве основы для различных медицинских устройств обусловлено тем, что мировые запасы тантала, ниобия и циркония во много раз уступают запасам титана и, как следствие, себестоимость продукции из них чрезвычайно высока.

По распространенности в земной коре титан находится на девятом месте. Как основа для конструкционных материалов он находится на четвертом месте, уступив алюминию, железу и магнию [2–4]. Однако, титан почти не поглощается растениями и для здоровья людей и животных не является необходимым элементом. Также отсутствуют данные, характеризующие титан как канцерогенный или мутагенный элемент, опасный для человека.

В природе, в свободном виде, титан не встречается и находится в форме устойчивых оксидных соединений. Самыми распространенными минералами на основе титана являются рутил, анатаз, брукит. В перечисленных минералах титан представлен в виде двуокиси титана. Также в группу минералов на основе титана входят перовскит, ильменит и др. [2–4].

Диоксид титана – амфотерный оксид четырёхвалентного титана. Основной объём ежегодно добываемых титановых минералов идет на производство диоксида титана (на производство чистого титана идёт лишь

около 5 % титановой руды). Высокодисперсный диоксид титана является наиболее востребованным товаром на мировом рынке.

Минеральным сырьем для производства диоксида титана служат титансодержащие руды: рутил, анатаз, ильменит.

Рутил и анатаз являются наиболее высококачественным сырьем для производства диоксида титана. Содержание диоксида титана в этих породах составляет 92–98 и 90–95%, соответственно. На территории РФ преобладает разработка только ильменитовых месторождений. Ильменит – это руда, которая, с химической точки зрения, представляет собой в основном смесь оксидов титана и железа.

Диоксид титана – одно из важнейших неорганических соединений, используемых современной промышленностью [5]. Уникальные свойства диоксида титана определяют уровень технического прогресса в различных секторах мировой экономики. Наиболее распространены три основные кристаллические модификации диоксида титана – анатаз, рутил и брукит. Кристаллические решетки анатаза и рутила имеют тетрагональную сингонию, а брукита – ромбическую.

Основой кристаллической структуры перечисленных полиморфных модификаций диоксида титана являются октаэдры TiO_6 . Расположение октаэдров TiO_6 позволяет им иметь общие ребра или вершины. В рутиле, например, на один октаэдр приходится 2 общих ребра, в то время как в анатазе - 4. Данная особенность кристаллических решеток является причиной разницы характеристик анатаза и рутила.

Диоксид титана в структурной модификации брукит относится к ромбической кристаллической системе. Каждый октаэдр, в структуре брукита, имеет с двумя соседними октаэдрами общие ребра. Однако, октаэдры в фазе брукит имеют меньшую длину по сравнению с остальными кристаллическими модификациями. По сравнению с анатазом и рутилом, кристаллическая решетка брукита представлена более сложным строением элементарной ячейки, большим объемом и, как следствие, является наименее

плотной. Из-за этих особенностей, диоксид титана в форме брукита редко используется как в промышленных, так и в экспериментальных целях [6].

Рутил – один из самых распространенных титановых минералов. По химическому составу рутил представляет собой двуокись титана, но с удвоенным молекулярным весом, т.е. это димер Ti_2O_4 . Плотность обычного рутила составляет от 4,18 до 4,28 г/см³. Структурная модификация диоксида титана рутил является самой прочной и высокотемпературной (температура фазового перехода в рутил – 850–900 °C), в то время как анатаз – низкотемпературная (до 850 °C) и каталитически самая активная фаза [7].

1.2 Оптические, электрические и фотокаталитические свойства

По литературным данным, ширина запрещенной зоны диоксида титана, как полупроводника, зависит от его структурной модификации. Известно, что для анатаза это значение составляет 3,2 эВ, для рутила – 3,0 эВ, для брукита – 3,3 эВ [8]. Известно, что спектр поглощения солнечного излучения диоксида титана ограничен ультрафиолетовой областью (длина волны света менее 400 нм). Таким образом, для активации фотокаталитических свойств диоксида титана без примесей необходимо облучение ультрафиолетовым светом. Расширение спектра поглощения (смещение запрещенной зоны) диоксида титана сделает возможным использование энергии солнечного света для активации фотокаталитических процессов.

На данный момент, электронная структура диоксида титана достаточно хорошо изучена [9]. Валентная зона состоит из внешних р–электронов кислорода, дно зоны проводимости, в основном, состоит из возбужденных ионов титана [10]. Для электронных свойств диоксида титана особую важность представляет наличие частично восстановленного титана в качестве донора. Уровень восстановленного титана расположен на ~ 0,2–0,8 эВ ниже зоны проводимости [11]. Именно наличие восстановленного титана определяет, в большинстве случаев, проводимость диоксида титана.

Диапазон удельного сопротивления нелегированных рутила и анатаза равен 104–107 $\Omega\cdot\text{см}$, но при формировании восстановленного титана, диапазон уменьшается до 101 $\Omega\cdot\text{см}$ для фазы анатаз и до 102 $\Omega\cdot\text{см}$ для фазы рутил [12]. Строение диоксида титана имеет прямое влияние на проводимость. Поскольку, электронные свойства диоксида титана, в основном, зависят от кристаллической структуры и наличия восстановленного титана.

Диоксид титана как полупроводник на границе раздела полупроводник/электролит имеет изгиб в зоне пространственного заряда. Данный изгиб образуется на поверхности самопроизвольно и имеет более крутой изгиб у фазы анатаз, чем у фазы рутил [13]. Связано это с тем, что поверхность диоксида титана, в структурной модификации анатаз, захватывает дырки, которые перешли из структуры в процессе фотогенерации через изгиб зон. Известно, что на поверхность диоксида титана в фазе рутил переходят дырки и электроны, образовавшиеся в непосредственной близости от неё [14].

Наличие примесей в структуре может способствовать как увеличению, так и снижению концентрации дырок и электронов. Поэтому, наличие примесей существенно влияет на глубину изгиба области объемного заряда и фотокаталитическую активность диоксида титана[15].

В основе фотокаталитических свойств диоксида титана лежит процесс генерации электрон-дырочных пар под действием электромагнитного излучения, которые при выходе на поверхность частиц вступают с адсорбированными молекулами в окислительно-восстановительную реакцию. В ходе данного процесса часть электронов и дырок может начать перестраиваться как в объеме, так и на поверхности диоксида титана. Именно эта рекомбинация оказывает отрицательное влияние на результативность фотокаталитического процесса, так как она выводит пары электрон-дырка из зоны протекания окислительно-восстановительных реакций.

Известно, что из всех полиморфных модификаций наибольшей фотокаталитической активностью обладает диоксид титана в структурной модификации анатаз [16; 17]. Предполагают, что высокая фотореакционная активность фазы анатаз связана с высоким расположением уровня Ферми, заключающемся в увеличении гидроксильных групп на поверхности частиц и снижении способности поглощать кислород [18].

Однако, в некоторых изданиях есть информация о фотокаталитических процессах, в рамках которых фазы анатаз и рутил имеют одинаковую активность [19]. Также есть результаты экспериментов, отмечающие структурную модификацию рутил как фотокаталитически наиболее активную фазу диоксида титана [20].

Некоторые исследовательские группы отмечают эффективность фотокаталитических систем на основе фазы анатаза (70–80 % масс.) и рутила (30–20 % масс.) по сравнению с катализаторами на основе только фазы анатаз [21]. Перечисленные различия литературных данных связаны, по всей видимости, с особенностями проведения экспериментов, различиями характеристик используемого порошка (размер частиц и кристаллитов, удельная поверхность и т.д.), а также в оценке результатов фотокаталитической реакции.

Известный фотокатализатор на основе диоксида титана P25, производство «*Evonik Industrials*» (Германия), состоит из рутила и анатаза в пропорции 20 % и 80 %, соответственно. Существуют фотокаталитические реакции, в которых фотокатализатор P25 демонстрирует активность выше аналогов, состоящих только из фазы анатаз или рутил [22]. Результативность катализатора P25 объясняют наличием в основе порошков разных структурных модификаций, благодаря чему разделение носителей заряда происходит эффективнее [23].

Структура фотокатализатора Hombikat UV100 компании «*Sachtlebem*» (Германия) состоит только из диоксида титана в фазе анатаз, при этом фотокаталитические свойства данного изделия очень высокие. В данном

случае это связывают с возможностью быстрого межфазового переноса электронов в структуре катализатора.

На основании литературных данных известно, что модифицирование поверхности диоксида титана платиной может как увеличивать, так и уменьшать фотокаталитическую активность [24]. В большинстве случаев, данные эффекты зависят от способа нанесения частиц платины.

Установлено, что использование наноразмерных частиц, по сравнению с субмикронными порошками, диоксида титана в каталитических системах значительно увеличивает их фотохимическую активность. Связано это с удельной поверхностью наночастиц, которая позволяет им увеличить возможность перемещения зарядов на поверхность катализатора, вследствие чего вероятность протекания окислительно-восстановительной реакции значительно увеличивается.

1.3 Магнитные свойства титана и его оксидов

Воздействие магнитного поля на различные технологические процессы в настоящее время изучается достаточно активно. Особенно много работ посвящено влиянию магнитного поля на различные металлы: их плавку, кристаллизацию, коррозию [25]. Анализ научной информации о проведенных теоретических и экспериментальных исследованиях в области модификации различных металлов и сплавов с помощью магнитных полей представлен в работе Комшиной А.В. и Помельниковой А.С. [26], которые делают вывод, что с помощью умеренных магнитных полей возможно прямое бесконтактное воздействие на динамику структурных дефектов различного уровня, влияние на их поведение и, как следствие, изменение макрохарактеристик материала и эксплуатационных свойств изделия.

Значительно менее изучено воздействие магнитного поля на керамические материалы [27]. Получение наночастиц и наноструктурированных материалов, а также работы группы индийских ученых под руководством А. Sundaresan, считающих ферромагнетизм

универсальным свойством неорганических наночастиц [28], открывают новый этап в развитии исследований по воздействию магнитного поля на керамические материалы. Изменения в структуре веществ не могут не сказываться на свойствах керамических материалов, причем, чем меньше частицы исходных порошков и меньше макродефекты структуры при формировании материала, тем, очевидно, и больший эффект может быть зафиксирован.

Исследование фазового состава и микроструктуры циркониевого материала после термообработки в электромагнитном поле СВЧ продемонстрировало существенные различия в воздействии электрической и магнитной составляющих ЭМП на тонкую структуру материала [29].

Воздействие переменного магнитного поля на кристаллическую структуру частично стабилизированного диоксида циркония сопровождается декристаллизацией вещества с трансформацией микроразмерных элементов структуры в наноразмерные. На формирование высокопрочной структуры корундоциркониевого материала в процессе термообработки СВЧ нагревом оказывает соотношение напряженностей электрической и магнитной составляющих электромагнитного поля в объеме диэлектрика. За счет эффектов, последовательно возникающих при одновременном действии электрической (стартовый разогрев) и магнитной (трансформация кристаллической структуры) составляющих ЭМП, получен корундовый материал, упрочненный нанокластерами циркониевой фазы, с высоким уровнем показателей механической прочности, твердости и вязкости разрушения [30].

На примере сменных режущих пластин корундоциркониевого состава, работающих в условиях экстремальных механических нагрузок, показано, что термическая обработка изделий нагревом электромагнитным полем волн СВЧ диапазона формирует микроструктуру материала повышенной сопротивляемости сколу.

В работах Суворова С.А. с сотрудниками [31] отмечено формирование нового направления в материаловедении – воздействия электромагнитного поля СВЧ-диапазона для залечивания макро- и микродефектов в кристаллических структурах.

В другой работе рассмотрены методы создания полупроводников с использованием оксидов титана и кремния. Отмечено, что в диоксиде титана под магнитным воздействием (МВ) создаются отклонения от стехиометрии соединения вследствие образования собственных дефектов – вакансий кислорода, что благоприятно для создания управляемых устройств магнитооптики и устройств, основанных на спиновых эффектах [32].

1.4 Способы получения наноразмерного диоксида титана

На данный момент наноразмерный диоксид титана производят с разной морфологией. Самыми распространенными являются нанопровода, наночастицы, нанотрубки, наностержни и мезопористые структуры [33]. Основными методами получения наноразмерного диоксида титана считаются: метод прямого окисления, сольвометрический, гидротермальный, золь-гель технология, химическое осаждение из паровой фазы и др.

Метод гидролиза титансодержащих прекурсоров (хлорид титана, сульфат титанила, алкоксид титана) наиболее распространен при получении наночастиц диоксида титана [34; 35]. При гидролизе введение темплатов позволяет получать диоксид титана с мезопористой структурой. В качестве темплатов применяют сополимеры с блочной структурой, параметры темплата определяют размер пор мезопористой структуры диоксида титана [36].

Гидротермальный метод получения наночастиц диоксида титана основан на высокотемпературном гидролизе различных прекурсоров в автоклаве [37]. Так, добавка 0.5 М раствора бутилата титана в изопропанол и деионизированную воду с последующей пептизацией при 70 °С

(продолжительность 1 ч) и с добавкой гидроокиси тетраалкиламмония позволяет получать наноразмерные порошки диоксида титана [38].

Сольвометрический метод очень похож на гидротермальный, разница заключается в использовании неводного растворителя и более высоких температур процесса. Связано это с тем, что часть органических растворителей имеет высокие температуры кипения. Сольвометрический метод считается универсальным способом синтеза наночастиц диоксида титана, так как в процессе можно контролировать форму, размер, кристаллическую структуру и т.д. С использованием сольвометрического метода возможно получение порошка диоксида титана с размером частиц менее 5 нм [39; 40].

Золь-гель технология основана на процессе гидролиза прекурсоров титана. В качестве прекурсоров используют тетрахлорид или алкоксид титана, процесс гидролиза состоит из нескольких этапов. На первом проводится гидролиз прекурсора титана (IV), на втором – происходит поликонденсация и образование коллоидного раствора, который состоит из золя частиц гидроксидов. При третьем этапе низкое содержание воды, так называемый низкий уровень гидролиза, и перенасыщение раствора прекурсором титана способствует развитию цепи титан-кислород-титан. Появление этой цепи служит основой образования полимерного скелета с ближней степенью упорядоченности. Затем происходит обрывание сформированного скелета, из цепи титан-кислород-титан, из-за образования гидроксида титана (IV) при высокой скорости гидролиза. Наличие большого количества групп гидроксида титана и прерванное развитие трехмерного полимерного скелета оказывает влияние на неплотную упаковку частиц [41; 42].

Размер частиц полученных золь не превышает нескольких десятков нанометров. Золь-гель технология позволяет достаточно точно регулировать размер получаемых частиц порошков путем изменения параметров синтеза. Способ позволяет получать очень чистый продукт, загрязненность

полученных порошков зависит от чистоты используемых прекурсоров [43].

В настоящее время промышленное производство оксидных порошков организовано по всему миру. Однако, несмотря на то, что порошок выпускается в промышленных масштабах, гарантии однородности порошка различных партий одного производителя в настоящее время отсутствуют.

1.5 Способы консолидации нанопорошков

Технологическая схема порошковой металлургии по созданию и обработке материалов и изделий включает: синтез и подготовку порошков, формование заготовки будущего изделия, температурную обработку (спекание) и, при необходимости, конечную обработку (калибровка, термообработка, доводка, обжatie и т.д.). На данный момент для формования изделий из наноразмерных порошков существует множество способов: прессование, литье в формы, искровое плазменное спекание (ИПС метод) и др.

Формирование изделий из подготовленных порошков производят разными методами прессования: односторонним, двухсторонним, гидростатическим и изостатическим. Значительное большинство деталей конструкционного назначения прессуется на гидравлических или механических прессах в пресс-формах. Процесс компактирования порошков в заготовку зависит от давления и способа его приложения, скорости и среды. Однако давление, которое можно приложить к керамическим порошкам при комнатной температуре, относительно невелико, а скорость проведения процесса очень незначительна. Одним из наиболее разработанных в настоящее время методов компактирования нанопорошков является сухое прессование при мощном ультразвуковом воздействии [44]. Метод требует использования специального оборудования. Между тем, образование природных объемных наноструктурированных материалов происходит в присутствии воды и полимерных добавок [45], т.е. формирование структуры осуществляется в условиях близких к процессам

золь-гель технологии. При этом полученные структуры имеют отличные физико-механические характеристики.

В последнее время популярность приобретает метод искрового плазменного спекания, или ИПС метод. Искровое-плазменное спекание объединило в себе достоинства метода горячего прессования и формования порошков в закрытых пресс-формах.

Уникальность ИПС метода заключается в механизме спекания порошковой заготовки, которая подвергается одновременному воздействию мощного импульсного (3–1000 мс) электрического разряда между двумя электродами (1–100 кДж) и механическому давлению. Происходит быстрый нагрев порошковой засыпки до высоких температур с переходом в плазменное состояние, в результате которого в местах контактов частиц порошка начинается спекание без изменений исходной микроструктуры [46].

Перечисленные методы используются для получения плотноупакованных образцов с минимальной пористостью. Однако, при решении некоторых технологических задач (например, очистка воды) особую роль играет рабочая площадь изделия и её каталитические свойства. Пористые материалы – основной современный носитель катализаторов, теплозащитных и фильтрующих материалов, звукопоглотителей и пламегасителей – изготавливаются введением выгорающих добавок, полых тел, естественных вспенивателей и экструзионным формованием.

Материалы с пористостью 70–95 % на основе керамики с высокой гидро- и аэропроницаемостью изготавливают методом дублирования полимерной матрицы из полиуретана. Описанный способ получения пористых материалов основан на использовании выгорающих добавок.

Различные комбинации исходных структурных составляющих позволяют в широких пределах варьировать фазовый состав, тем самым получать в конечном итоге высокопористые материалы с разнообразными свойствами [47; 48].

1.6 Применение порошка диоксида титана и материалов на его основе

Основной сферой потребления диоксида титана является использование в качестве пигмента лакокрасочной промышленности. Диоксид титана используется (в 70 % случаях) как белый краситель в составе пластика, красок, пищевых продуктов и зубных паст [49]. Он также применяется при производстве синтетического каучука, резины, бумаги, тугоплавких стекол, строительных материалов.

Природный рутил используют для изготовления титановых белил, выплавки ферротитана, изделий с высокой диэлектрической проницаемостью. На основе искусственного рутила возможно изготовление кристаллов-выпрямителей с высокой рабочей температурой. Введение в кристалл определенных примесей (наподобие рубина) позволяет использовать их в качестве элемента квантовых генераторов света. Обладая уникальным комплексом свойств, диоксид титана имеет большой потенциал для решения различных проблем. Основными перспективными областями использования нанопорошков диоксида титана является медицина, очистка воды от органических и неорганических загрязнителей, фотолиз воды.

В последнее время получает все более широкое распространение использование нанопокровов и нанопорошков диоксида титана для фотокаталитического разложения вредных органических примесей в воде и воздухе, а также уничтожения широкой гаммы вредных бактерий и вирусов [50]. Из всех известных полупроводников, как элемент каталитической системы, наиболее перспективным является диоксид титана, так как он наиболее распространен, нетоксичен, обладает большой площадью удельной поверхности, экономически доступен, обладает высокой химической и фотохимической стойкостью, имеет высокую каталитическую активность. Кроме того, наноразмерный диоксид титана является эффективным катализатором для изомеризации олефинов и эпоксидов, дегидратации спиртов [51; 52], также может быть использован в качестве катализатора в

процессе получения биодизельного топлива [53; 54]. В процессе получения наноструктурных оксидов часто стоит задача в получении высокочистых порошков.

Также диоксид титана считается перспективным компонентом фотокаталитических систем, так как способен окислять большинство токсичных органических веществ до углекислого газа и воды. Такие фотокатализаторы необходимы для очистки сточных вод от органических загрязнителей [55; 56].

Помимо этого, водород представляет интерес как экологически чистый источник энергии. На данный момент, водород получают из разных первичных источников, таких как мазут, природный газ, уголь и биомасса [57]. По сравнению с перечисленными первичными источниками, фотолиз воды, под действием солнечной энергии, как способ получения водорода является очень перспективным. Связано это с тем, что при производстве водорода использование солнечного света, как активатора фотокаталитических реакций, позволяет передавать электроэнергию без энергетических потерь. В 1972 японские ученые Honda и Fujishima опубликовали работы, в которых представили результат успешного получения водорода путем облучения водной суспензии диоксида титана ультрафиолетовым светом [58].

Наличие в воде таких металлов, как хром, ртуть, свинец, представляет опасность как для окружающей среды, так и для здоровья человека. Поэтому задача по эффективному удалению перечисленных токсичных металлов при очистке воды является особенно актуальной. Известно, что гетерогенный фотокатализ позволяет диоксиду титана восстанавливать тяжелые металлы в сточных водах и эффективно удалять их. Литературные данные демонстрируют результаты по восстановлению тяжелых металлов (золото, серебро, платина) из сточных промышленных вод [59].

Помимо металлов и органических загрязнителей, в сточных водах присутствует значительное количество неорганических соединений,

окисление которых также возможно с использованием фотохимических реакций на поверхности катализатора. Так, на поверхности диоксида титана могут быть разложены и удалены из воды оксиды азота, азиды, броматы, хлораты, галогенид-ионы, соли металлов на основе серебра, ртути, а также металлоорганические соединения.

Перспективным является получение углеводородного топлива с использованием прямого преобразования углекислого газа и водяного пара под действием солнечного света, так как данный подход может решить две основные глобальные проблемы современности – высокий уровень содержания углекислого газа в атмосфере и получение высокоэнергетического топлива с использованием солнечного света.

Японскими учеными установлено [60], что введение частиц диоксида титана в ткань позволяет получить материал с антибактериальными свойствами. Для дезинфекции спецодежды, сшитой из подобной ткани, можно использовать ультрафиолетовое излучение. Применение материалов с внедренным фотокатализатором позволит обеззараживать внешнюю поверхность защитной одежды после воздействия на нее токсичных химических веществ без применения специальных дегазирующих растворов, путем облучения их ультрафиолетовым или солнечным светом [61]. Применение фотокатализа для разработки «сухой» технологии разложения химически опасных веществ представляет интерес для разработчиков средств индивидуальной защиты. Наиболее часто в фотокаталитическом процессе используется диоксид титана как один из самых перспективных, химически и термически стабильных, нетоксичных продуктов с большой удельной площадью поверхности, низкой ценой, высокой фотокаталитической активностью.

Также фотокаталитические свойства наночастиц диоксида титана нашли применение в фотодинамической терапии с последующим разрушением раковых клеток [62; 63]. Исследователи, с помощью фотокаталитического окисления, удалили раковые опухоли из кишечника

мышей [64]. Для удаления, в месте раковой опухоли, вводили наночастицы диоксида титана, для активации фотокаталитической реакции использовали свет с оптоволоконного кабеля. Далее образовывался реакционный кислород и происходило окисление клеток опухоли.

Помимо многочисленных исследований в области технических применений нанопорошков диоксида титана, существуют работы, посвященные применению в биотехнологии и медицине. На основе наночастиц диоксида титана создаются противоопухолевые и противовирусные препараты, а также конъюгаты с пептидами и нуклеиновыми кислотами [65; 66]. Широкое использование наночастиц диоксида титана делает актуальными исследования по определению их токсичного воздействия на организм [67; 68].

Опытные поверхности с нанопокрывом из диоксида титана при непрерывном облучении их ультрафиолетовой лампой обладают антимикробной активностью в отношении музейных штаммов *E.coli* ATCC 25922, *S.aureus* ATCC 25923, *P.aeruginosa* ATCC 27853, *C.albicans* ATCC 10231, *P.mirabilis* ATCC 14153 [69].

Наличие диоксида титана в составе оболочек лекарственных средств и пищевых продуктов способствует его пероральному попаданию в организм. Больные с хроническими заболеваниями, регулярно принимающие лекарственные препараты, особенно подвержены экспозиции диоксида титана в составе их оболочек [70].

В некоторых экспериментах с лабораторными мышами в течение 10 суток оценивали воздействие микро- (260 нм) и наночастиц (66 нм) на функционирование отделов кишечника при внутрижелудочном поступлении.

Установлено, что в течение 90 суток внутрижелудочное поступление нанопорошка диоксида титана вызвало тяжелые повреждения селезенки и почек, тромбоцитопению, апоптоз нефронов, анемию, значительное увеличение уровня противовоспалительных цитокинов и снижение иммуноглобулинов, повреждение селезенки, тромбоцитопению, анемию,

снижение иммуноглобулинов, значительно увеличивались уровни провоспалительных цитокинов [71; 72].

На данный момент, достоверно не установлен характер воздействия частиц диоксида титана, поступающего в организм перорально. Многие исследователи отмечают, что частицы порошка (25–500 нм) всасываются из кишечника с последующим отложением во внутренних органах [73].

Учитывая данные о зависимости процесса агломерации диоксида титана с белками и образовании частиц разного диаметра от состава среды, можно предположить, что возникновение и развитие различных патологических эффектов зависит не от размера исходных частиц, а от условий, в которых происходит процесс агломерации.

Продemonстрировано образование агломератов, в течение нескольких секунд, с размером от нано– до микрометров при изменении ионного равновесия, изменение pH и введении различных белков [74].

Применение имплантации значительно расширило возможности результативного лечения пациентов. Основные области применения имплантации являются сурдопротезирование (лечение глухоты), челюстно-лицевое протезирование и создание опоры для проведения успешной ортопедической реабилитации [75].

В качестве материалов для изготовления имплантатов используют биоинертные (титан и сплавы на его основе, цирконий, корундовая керамика и др.), биотолерантные (нержавеющая сталь, хром-кобальтовые сплавы и др.) и биоактивные (покрытия имплантатов гидроксиапатитом, кальций-фосфатной керамикой и др.) [76; 77].

В настоящее время самая распространённая основа для имплантатов различного назначения это титан и сплавы на его основе, хром-кобальтовые сплавы. К достоинствам перечисленных материалов можно отнести простоту изготовления и внедрения, наличие допустимых остеointеграционных свойств, финансовую доступность. Однако, имплантаты на основе металлов имеют ряд значительных недостатков, таких

как: малая пористость, поэтому не возможен остеокондуктивный механизм, т.е. процесс проникновения и прорастания кости в имплантат; высокая плотность, что приводит к нежелательным нагрузкам пациентов с установленными имплантатами [78].

Для достижения максимальной остеоинтеграции, материалы для имплантатов должны отвечать следующим требованиям: прочность; отсутствие токсичности; коррозионостойкость; технологичность; биосовместимость поверхности имплантата и живых тканей. Следовательно, важную роль играет не только материал-основа для имплантата, но и антибактериальные и остеоинтеграционные свойства его поверхности.

С целью повышения остеоинтеграционной и антибактериальной активности на титан и его сплавы обычно наносят покрытия различного состава. Известен способ изготовления внутрикостного стоматологического имплантата с углеродным нанопокрывом, на которое в последствие наносится биосовместимое покрытие из смеси порошков титана или гидрида титана и гидроксиапатита кальция [79]. Углеродное нанопокрыв представляет собой углеродные нанотрубки и нановолокна диаметром 50-200 нм. Способ обеспечивает получение имплантата, покрытие которого способствует активному росту костной ткани. Однако, способ трудоемкий (на поверхность имплантата наносится 6 слоев различных покрытий) и, известно [80], что углеродные нанотрубки способны преодолевать гематоэнцефалический барьер, т.е. потенциально опасны для человека.

Известен способ получения покрытия на имплантате на основе титана и его сплавов. Покрытие состоит из двух слоев, первый слой из оксидов титана (в основном двуокись титана), второй слой – из смеси оксидов титана и оксида меди. Несмотря на то, что способ позволяет получить биосовместимое покрытие с антисептическими свойствами, наличие оксида меди делает покрытие токсичным для человека [81].

Также известен способ создания остеоинтеграционного оксидного покрытия на ортопедических и стоматологических титановых имплантатах

[82]. Покрытие состоит из оксида титана и содержит гидроксиапатит как модифицирующий компонент с биоактивными свойствами и медь как модифицирующий компонент с бактерицидными свойствами. К недостаткам этого способа можно отнести наличие меди и сложный состав покрытия, неоднородность взаимодействия с тканями компонентов которого способна привести и к неодинаковому отклику тканей организма на введение имплантата.

Проведенный обзор литературных источников показал, что, несмотря на значительное количество работ, как в России, так и в мире в целом, исследования порошков и материалов на основе диоксида титана остаются актуальными, особенно в том случае, когда речь идет о нанопорошках и наноструктурированных покрытиях. Мало исследованы особенности получаемых различными методами нанопорошков. Не решена глобальная проблема осуществления процесса фотосинтеза органических соединений при облучении видимым светом, недостаточно изучена взаимосвязь между физико-химическими характеристиками порошков и их активностью при разложении сложных органических соединений. Отсутствуют данные о формировании структуры материалов на основе диоксида титана при спекании нанопорошков, консолидированных различными способами. Недостаточно изучены медицинские аспекты применения нанопорошков и наноструктурированных покрытий на основе активных форм диоксида титана.

1.7 Постановка цели и задач исследования

На основании проведенного литературного обзора, целью диссертационного исследования является формирование и исследование поверхности и структуры функциональных материалов для стоматологии на основе нанопорошка диоксида титана.

Для достижения поставленной цели решали следующие задачи:

1. синтезировать нанопорошок диоксида титана из водно-этанольного раствора с полимерными добавками и изучить влияние условий получения на характеристики порошка;
2. исследовать закономерности формирования материалов при компактировании и спекании нанопорошка диоксида титана;
3. изучить влияние слабых магнитных полей на формирование структуры и свойств материала при его получении;
4. разработать метод нанесения анатаза на поверхность функциональных материалов;
5. исследовать антибактериальные и остеointеграционные свойства синтезированного порошка и модифицирующего слоя анатаза на поверхности имплантационных систем для применения в челюстно-лицевой хирургии.

2 МЕТОДИКИ ПРОВЕДЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ И ИСПЫТАНИЙ

В данной главе представлено описание методик, приборов и установок, использованных при проведении исследований.

2.1 Получение нанопорошков (золь-гель метод)

В основе золь-гель технологии лежит способ получения золя и его перевод в коллоидную систему (гель), которая состоит из жидкой среды, образованной пространственной сеткой из соединенных частиц дисперсной фазы. Золь-гель технология объединила в себе множество методов синтеза материалов, одним из этапов которых является образование геля.

Золь-гель технология синтеза порошков разделена на несколько этапов. На первом этапе происходит образование золя частиц гидроксидов путем реакций поликонденсации и гидролиза. Размер образовавшихся гидроксидов не превышает нескольких десятков нанометров. На втором этапе, путем изменения условий синтеза (замена растворителя, pH), происходит увеличение концентрации гидроксидов в растворе, что вызывает появление контактов между частицами и формирование монолитного геля. Структура образовавшегося геля представлена устойчивой и гибкой трехмерной решеткой. Третий этап включает в себя гелеобразование путем концентрирования золя. Особую роль в золь-гель технологии играет процесс сушки (удаление из геля растворителя). Существует несколько способов проведения данного этапа (диализ и электродиализ, ультрафильтрация, экстракция и упаривание). Распространено использование продуктов золь-гель синтеза как прекурсоров для синтеза тонких пленок, оксидных нанопорошков и керамики [83].

Нанопорошок диоксида титана получали золь-гель методом из водно-этанольного раствора хлорида титана (IV) при обратном осаждении аммиаком. Аммиачно-ацетатный буфер использовался для поддержания

постоянного значения pH. В водно-этанольный раствор при перемешивании и нагревании добавляли 1%-ный раствор водорастворимого полимера (агар-агар). Далее проводилось осаждение путем медленного добавления готового водно-этанольного раствора хлорида титана (IV) к аммиачно-ацетатному буферному раствору. Осадок, образовавшийся в процессе коагуляции геля, фильтровали, промывали, высушивали и отжигали [84].

2.2 Механохимическая активация

Проведение механохимической активации в мельницах наиболее распространенная операция в механохимии. Обусловлено это относительной простотой проведения эксперимента. По ходу механохимической активации происходит смена процессов возникновения локальных полей напряжения и их релаксации. Установлено, что после механохимической активации, температура спекания образцов уменьшается [85; 86]. Активацию порошка проводили в планетарной мельнице САНД при соотношении «мелющие тела: порошок: р-р агара (0,5%)» = 2:1:1, при 160 оборотах в минуту в течение 30 минут. Активация способствует агломерации частиц порошка, необходимой для прессования и спекания образцов.

2.3 Дифференциально-термический анализ

Резкое изменение энергии межатомных и межмолекулярных связей в веществе сопровождается обычно выделением или поглощением тепла. Изменение температуры может происходить, например, при выделении летучих компонентов, прохождении реакции между твердыми веществами, изменении кристаллической структуры веществ и плавлении. Величина разности температур зависит от поглощения или выделения тепла и некоторых экспериментальных параметров. Эту зависимость можно использовать для качественного и количественного анализа веществ [87].

Дифференциально-термический анализ (ДТА) высушенного осадка проводили с целью разработки режима отжига полученного порошка на

дериватографе Q-1500D системы *Paulic-Paulic-Erdey*, конечная температура 800 °C, скорость нагрева 5 °C/мин.

2.4 Методика изготовления образцов

Образцы формовали при давлении прессования 200 МПа методом одноосного холодного прессования в стальной пресс-форме на ручном гидравлическом прессе «Carl Zeiss Jena». Водный 4-х %-ный раствор поливинилового спирта (марка ПВС 7/2 ГОСТ 10779-69), в количестве 10-ти % от массы навески порошка, добавляли как временную технологическую связку с целью облегчения прессования [88; 89]. Смазку на основе графита использовали для снижения трения о стенки пресс-формы.

2.5 Спекание диоксида титана

Спекание проводили в печи ВТП-0,6 на воздухе: до 800 °C со скоростью 400 °C/ч, до 1200 °C – 150 °C/ч, до 1350 °C – 100 °C/ч, выдержка при 1350 °C – 2 ч.

Спекание в вакууме проводили с использованием установки искрового плазменного спекания (ИПС) *SPS-1050 (Dr.Sinterlab, Япония)*. Температура спекания 1300 °C, скорость нагрева – 25 °C/мин.

2.6 Спектроскопия комбинационного рассеяния света (Рамановская спектроскопия)

Спектроскопия комбинационного рассеяния относится к колебательной молекулярной спектроскопии. Колебания возникают в молекулах за счет смещения ядер от положения равновесия [90].

Исследования проводили на многофункциональном спектрометре комбинационного рассеяния света *SENTERRA (Bruker)*, включающем модули рамановского спектрометра с двойным лазером и конфокального микроскопа [91]. Принцип действия прибора – взаимодействие монохроматического излучения с веществом и последующая оценка изменения энергии

отраженного излучения по сравнению с падающим. Спектральный диапазон прибора 80–4500 см⁻¹, спектральное разрешение 3 см⁻¹. Пространственное разрешение микроскопа 1 мкм. Измерения проводили при комнатной температуре. Использовали лазерное излучение с длиной волны 532 нм.

2.7 Сканирующая электронная микроскопия

Метод сканирующей электронной микроскопии позволяет изучать микротопографию (шероховатость) различных поверхностей материалов изделий и материал исследуемого образца. Наиболее распространено использование вторичных и/или отраженных электронов в качестве способа получения информации о структуре поверхности [92].

Микроструктуру спеченных образцов изучали на сканирующих электронных микроскопах *Hitachi* (Япония) и *ULTRA 55* (*Carl Zeiss*, Германия).

2.8 Определение морфологии поверхности образцов

Для определения морфологии и локальных свойств поверхности образцов использовали атомный сканирующий микроскоп FemtoScan (Россия) и атомно-силовой микроскоп Dimension Icon (Bruker, Германия) в полуконтактном режиме работы прибора с радиусом острия зонда 10 нм. Принцип работы заключается в следующем: по заданной траектории относительно неподвижного зонда, на который падает луч света, движется подложка вместе с образцом. Зонд имеет отражающую свет поверхность, вследствие чего падающий на него луч отражается и улавливается фотодиодом. Затем полученные данные с фотодиода обрабатываются в блоке управления микроскопом. Колебания и интенсивность отраженного света характеризуют морфологию исследуемой поверхности [93].

Микроскоп имеет высокую разрешающую способность, выполняет сканирования с субнанометровым пространственным разрешением и

предоставляет двухмерные и трехмерные изображения изученной поверхности.

2.9 Измерение удельной поверхности (по методу БЭТ)

Измерение удельной поверхности проводили методом тепловой десорбции азота на установке Sorbi 4.1. по стандартным методикам [94].

2.10 Рентгеноструктурный анализ

Рентгеновский структурный анализ – это методы исследования структуры вещества по распределению в пространстве и интенсивностям рассеянного на анализируемом объекте рентгеновского излучения. Рентгеновские лучи – электромагнитное ионизирующее излучение, занимающее спектральную область между гамма– и ультрафиолетовым излучением в пределах длин волн от 10^{-12} до 10^{-5} см [95].

Рентгеноструктурный анализ проводили на дифрактометре XRD-6000 (Shimadzu, Япония) в CuK_α -излучении. Обработку дифрактограмм осуществляли с использованием пакета программ для сбора и обработки данных Shimadzu XRD-6000/7000 V5.21. Расшифровку дифрактограмм проводили на основе лицензионной базы данных ICDD (International Centre for Diffraction Data) PDF–2.

2.11 Определение прочности на сжатие

Определение предела прочности на сжатие проводили на напольной электромеханической испытательной машине Instron5800 со скоростью 1 мм/мин. Прочность $\sigma_{\text{сж}}$ [96] определяли по формуле (2.1):

$$\sigma = \frac{P}{S_{\text{об}}}, \quad (2.1)$$

где P – максимальная приложенная нагрузка;

$S_{\text{об}}$ – площадь образца

2.12 Инфракрасная спектроскопия

Методы, основанные на взаимодействии вещества с излучением ИК-области спектра, являются абсорбционными, т.е. основанными на явлении поглощения излучения. В ИК-спектроскопии спектр поглощения (или пропускания) представляют в координатах оптическая плотность (или интенсивность пропускания) - волновое число [97].

Все ИК-спектры, полученные в рамках данной работы, были сняты при помощи ИК-Фурье спектрометра IRPrestige-21 (*Shimadzu, Япония*). В ходе исследования порошок смешивали с вазелином, съемку проводили на стекле (калий-бром). При обработке результатов спектр вазелина вычитался.

2.13 Нанесение фазы анатаз на поверхность функциональных материалов

Титановые штифты (дентальные имплантаты) подвергали механической обработке для получения ювенильной поверхности. Далее выдерживали в 5М растворе ортофосфорной кислоты в течение 60 мин. при комнатной температуре [98]. Затем штифты тщательно промывали в дистиллированной воде до исчезновения кислой реакции среды. Промытые штифты обрабатывали этиловым спиртом (все операции проводили с использованием чистого пинцета, избегая контакта с руками или не прошедшими предварительную очистку поверхностями), сушили и прокаливали до 800 °С для формирования слоя рутила на поверхности штифтов. Равномерность полученного слоя легко идентифицируется по характерной для тонких слоев рутила на поверхности титана синей окраске.

Охлажденные после термической обработки штифты помещали в золь, полученный гидролизом тетрахлорида титана, и выдерживали в течение 60 мин. при постоянном перемешивании. Штифты с нанесенным слоем сушили в эксикаторе до постоянного веса и нагревали в муфельной печи до 500–550 °С для перехода продуктов гидролиза тетрахлорида титана в анатаз.

Механизм нанесения фазы анатаз на спеченные образцы из наноразмерного диоксида титана (фаза рутил) аналогичен вышеприведенному способу с дентальными имплантатами, за исключением этапа подготовки поверхности образца. После механической обработки заготовки помещались в 10 М раствор гидроокиси натрия на 60 мин. При комнатной температуре. Затем проводили промывку в дистиллированной воде после чего помещали образцы в золь и выдерживали в течение 60 мин. при постоянном перемешивании. Сушка керамических образцов проводилась аналогично сушке штифтов.

2.14 Определение прочности адгезии методом нанесения царапин

Для оценки прочности адгезии системы металл/оксид проводились испытания методом нанесения царапин с использованием прибора Revetest CSMInstruments (CMSInstruments, Switzerland). Испытания осуществлялись при использовании алмазного конусного индентора типа «Роквелл» с радиусом полусферического наконечника 200 мкм в условиях непрерывно возрастающей нагрузки на индентор от 1 до 20 Н. Скорость нагружения составила 1 Н/мин, длина царапины - 3 мм[99]. На образец наносили пять царапин. По данным оптической микроскопии, изменениям сигнала акустической эмиссии и силы трения определяли среднее значение критической нагрузки P (минимальной), при которой появляется отслоение.

Расчет силы адгезии проводили по формуле 2.2 [100]:

$$F_{\text{адг}} = P / \pi a \sqrt{r^2 - a^2} \quad (2.2)$$

где P - нагрузка при отрыве; a - ширина канала царапины; r - радиус иглы.

2.15 Определение антибактериальных и остеointеграционных характеристик покрытия

Исследование антибактериальных характеристик проводили по стандартным методикам, описанным в Приложении А. Используя окрашивание образцов, с нанесенным слоем анатаза, определяли биомассу и количество в образовавшихся биопленках живых клеток.

Исследование остеointеграционных характеристик проводили по стандартным методикам, описанным в Приложении Б. Проводилось исследование показателей крови экспериментальных животных после внутримышечной имплантации спеченных образцов на основе диоксида титана с нанесенным слоем анатаза и без него.

2.16 Магнитное воздействие

На основе анализа литературных данных [26-31], разработан способ магнитного воздействия на образцы из порошков диоксида титана.

Обработка магнитным полем проводилась, в процессе формования образцов, после следующих этапов: прессования, отжига при 750 °С и 950 °С. Образцы делили на четыре группы по времени магнитного воздействия (МВ) – результирующее воздействие по сумме всех этапов составило 0, 30, 90 и 180 мин. Использовали магниты, имеющие постоянное магнитное поле, с индукцией в 5 мкТл.

2.17 Статистическая обработка результатов

Статистическую обработку экспериментальных данных для результатов проводили с применением компьютерной программы Excel 2007 (Microsoft Inc., 1999). Считали, что совокупность значений подчиняется закону распределения случайных величин. При определении доверительного интервала использовался коэффициент $\alpha=0,1$.

3 СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ НАНОПОРОШКА ДИОКСИДА ТИТАНА

3.1 Разработка способа получения нанопорошка с использованием золь-гель технологии

Нанопорошки диоксида титана получают различными методами [100–107]. Вместе с тем, несмотря на то, что порошок выпускается и в промышленных масштабах, гарантии однородности отечественного порошка различных партий одного производителя в настоящее время отсутствуют.

Между тем, хорошо известно [108], что физико-химические свойства порошков диоксида титана, обладающего высокой каталитической активностью, сильно зависят от условий получения. В связи с этим значительное внимание в работе уделено разработке собственной методики получения наноразмерного порошка диоксида титана. Для получения наноразмерного порошка диоксида титана выбрана золь-гель технология. Данный метод демонстрирует высокую вариативность, как по размерам частиц получаемых порошков, так и по используемым реагентам. Также метод позволяет получать на выходе порошки с высокой степенью чистоты. На Рисунке 3.1 представлено лабораторное оборудование для получения коагулята золь-гель методом.

Проведенные ранее сотрудниками Научного центра порошкового материаловедения (НЦ ПМ) исследования синтеза нанопорошков диоксида циркония позволили установить существенную роль полимерных добавок при формировании нанопорошков [109; 110]. Показано влияние природы полимера на количество добавки и размер частиц полученного порошка. В качестве оптимального варианта предложен водный раствор природного полисахарида агар-агара. Осаждение предложено вести из водно-спиртового раствора соли диоксида циркония [111].

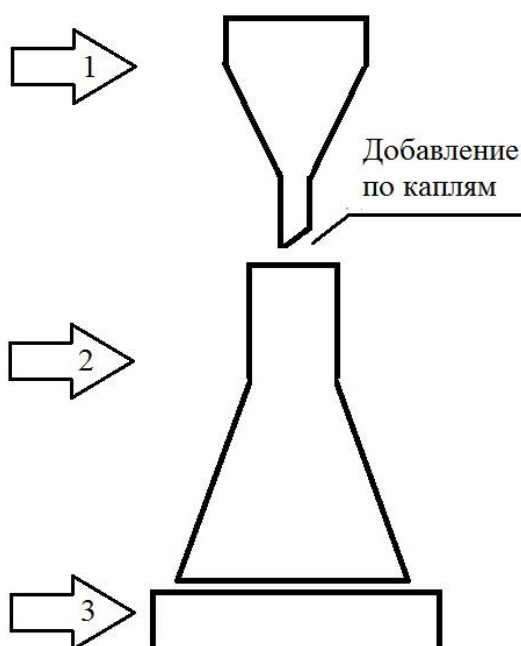


Рисунок 3.1 – Оборудование для золь-гель метода:

1 – колба с прекурсором и добавками; 2 – колба с буферным раствором ($\text{pH}=\text{const}$); 3 – магнитная мешалка

В работе А.Л. Казанцева и др. [112] установлено, что при синтезе диоксида титана из тетрахлорида титана с добавлением спирта и поверхностно-активных веществ возможно регулирование гранулометрического состава конечного продукта и динамики роста гидролизующихся частиц. В качестве спиртов авторы рассматривали добавки этилового, изопропилового и бутилового спиртов, а в качестве поверхностно-активных веществ – солянокислый стеариламин и полиэтиленгликоль [113].

Для синтеза диоксида титана в качестве прекурсора использовали тетрахлорид титана ТУ 1715-001-50267553-2002 с содержанием основного вещества 50-52 % (масс.). В раствор тетрахлорида титана добавляли этанол ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) в количестве 4,0 % от общего объема раствора, столько же добавляли 1 %-ного водного раствора агар-агара. Получение и коагуляцию гидроксида титана проводили при взаимодействии с водным раствором аммиака. Для поддержания постоянного $\text{pH}=5$ [114] в процессе осаждения

использовали ацетатно-аммиачный буферный раствор следующего состава (масс. %): 20,5 % NH_4OH ; 12,3 % CH_3COOH ; остальное – H_2O .

Синтез проводили обратным осаждением, т.е. путем добавления водно-этанольного раствора хлорида титана (TiCl_4) с добавлением раствора агар-агара к ацетатно-аммиачному буферному раствору при интенсивном перемешивании. По мере расходования добавляли рассчитанное ранее количество аммиака к буферному раствору. Полученный коагулят отфильтровывали, промывали и высушивали.

Процесс разложения коагулята исследован методом дифференциально-термического анализа. Дифференциально-термический анализ (ДТА) высушенного осадка проводили на дериватографе Q-1500D системы *Paulic-Paulic-Erdey* (температура $800\text{ }^{\circ}\text{C}$, скорость нагрева $5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{мин}$). На дериватограмме (Рисунок 3.2) отсутствуют экзоэффекты и отмечены эндоэффекты при 115 , 195 , 260 и $310\text{ }^{\circ}\text{C}$.

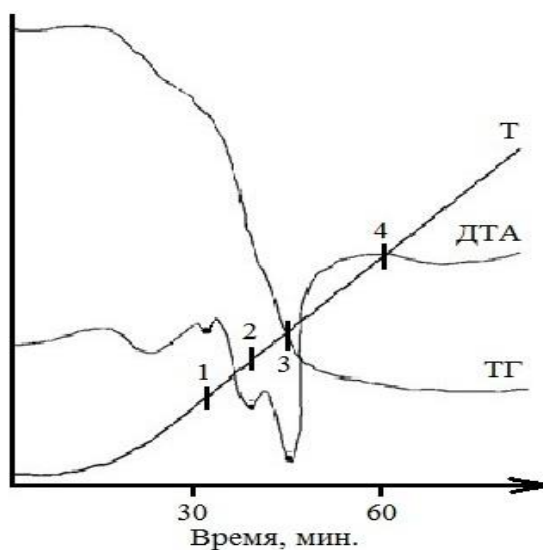


Рисунок 3.2 – Фрагмент дериватограммы порошка коагулята:

1 – $195\text{ }^{\circ}\text{C}$; 2 – $260\text{ }^{\circ}\text{C}$; 3 – $310\text{ }^{\circ}\text{C}$; 4 – $530\text{ }^{\circ}\text{C}$

Появление эндоэффектов сопровождается потерей массы предварительно высушенного осадка. Процесс потери массы закончился при температуре $500\text{--}530\text{ }^{\circ}\text{C}$. При этом масса пробы уменьшилась на $55,4\text{ }%$. При

дальнейшем нагревании потерь массы не наблюдалось. Таким образом, после 530 °С не зафиксированы какие-либо изменения порошка.

На Рисунке 3.3 представлены спектры комбинационного рассеяния (КР-спектры) порошков после прокаливания при температурах 310, 530 и 800 °С. На спектре видно, что порошок достаточно окристаллизован при прокаливании до 310 °С и представляет собой низкотемпературную структурную модификацию – анатаз. Анатаз идентифицируется и после прокаливания порошков при более высоких температурах. Идентифицируются пики при 142 (E_g), 195 (E_g), 394 (B_{1g}), 513 (A_{1g}) и 637 (E_g) см^{-1} . Обозначения (E_g , B_{1g} и т.д.) используются в спектроскопии комбинационного рассеяния света для обозначения вырожденных и невырожденных частот колебаний частиц исследуемых материалов.

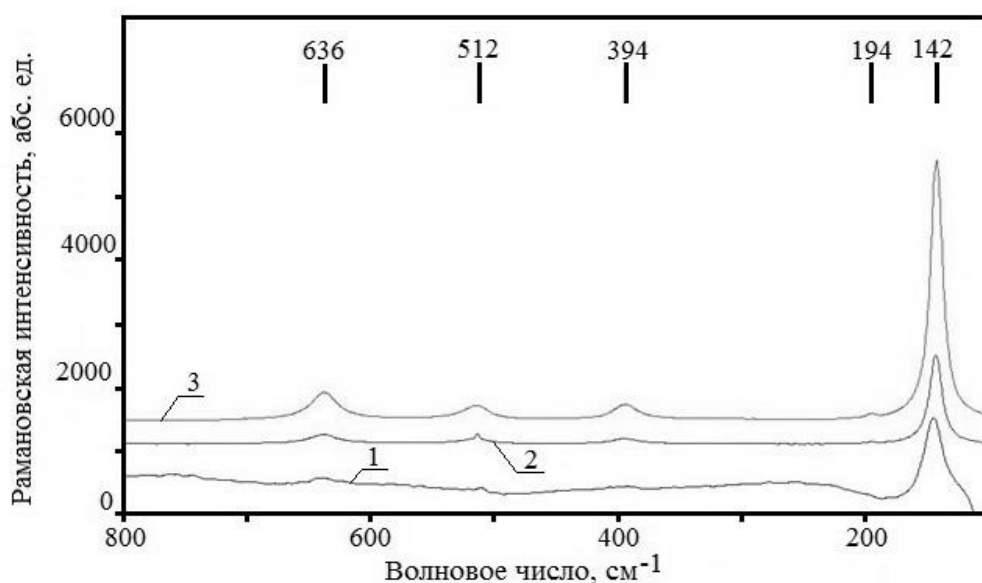


Рисунок 3.3 – Фрагменты КР-спектров порошков диоксида титана после прокаливания коагулята: 1 – при 310 °С; 2 – при 530 °С; 3 – при 800 °С

Известно, что в КР-спектре фазы анатаз наблюдаются 3 пика (с колебанием E_g), располагающиеся при 639, 197 и 144 см^{-1} , 2 пика (с колебанием B_{1g}) при 519 и 399 см^{-1} и один пик (с колебанием A_{1g}) при 513 см^{-1}

[115]. Пики при 513 и 519 см^{-1} характерны для фазы анатаз при низких температурах.

В дальнейшем порошок прокаливали при температуре 530 $^{\circ}\text{C}$, поскольку при этой температуре не только получали хорошо окристаллизованный анатаз, но и фиксировали прекращение изменения массы порошка. Таким образом, синтез порошка осуществлен с использованием обратного осаждения по следующей схеме: к аммиачно-ацетатному буферному раствору NH_4OH (20,5 % масс.) + CH_3COOH (12,3 % масс) + H_2O (49.1 % масс.) прикапывали смесь TiCl_4 (9.5 % масс) + 1 % водный р-р агар-агара (4.0% масс.) + $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (4.0% масс.). Аммиачно-ацетатный буферный раствор использовали для поддержания постоянного $\text{pH}=5$, необходимого для синтеза порошка. Этиловый спирт вводили для равномерного распределения золя в растворе, агар-агар необходим для ограничения размера синтезируемого порошка. Далее проводилась фильтрация коагулята с последующим отжигом при 530 $^{\circ}\text{C}$.

Исследование процессов взаимодействия в системе «тетрахлорид титана–вода–этанол–агар-агар» позволило установить, что происходит образование комплексного соединения, приобретающего при выдержке более суток яркую бордовую окраску [116]. Установлено, что характеристики синтезированного порошка не зависят от времени выдержки комплексного соединения в интервале 1–7 суток. При прокаливании осадок, полученный из раствора, образует окристаллизованный анатаз. Синтезированный из темно-бордового комплексного соединения анатаз имеет ярко-желтую окраску. Данная окраска не характерна для этой структурной модификации и встречается только в альпийских горных породах. При термолизе полученного комплексного соединения (температура 80-90 $^{\circ}\text{C}$) также получен только анатаз, окраска полученного анатаза – бело-желтого оттенка.

Таким образом, разработаны условия проведения синтеза нанопорошка диоксида титана. Ключевыми моментами в предложенной технологической схеме являются: осаждение из водно-спиртового раствора прекурсора;

введение полимерной добавки как комплексообразователя, фиксирующего размеры получаемых частиц гидроксида титана; обратное осаждение буферным аммиачно-ацетатным раствором с $\text{pH}=5$.

3.2 Исследование нанопорошка диоксида титана

На Рисунке 3.4 приведены СЭМ-изображения порошка, полученные на сканирующем электронном микроскопе *ULTRA 55* (*CarlZeiss*, Германия).

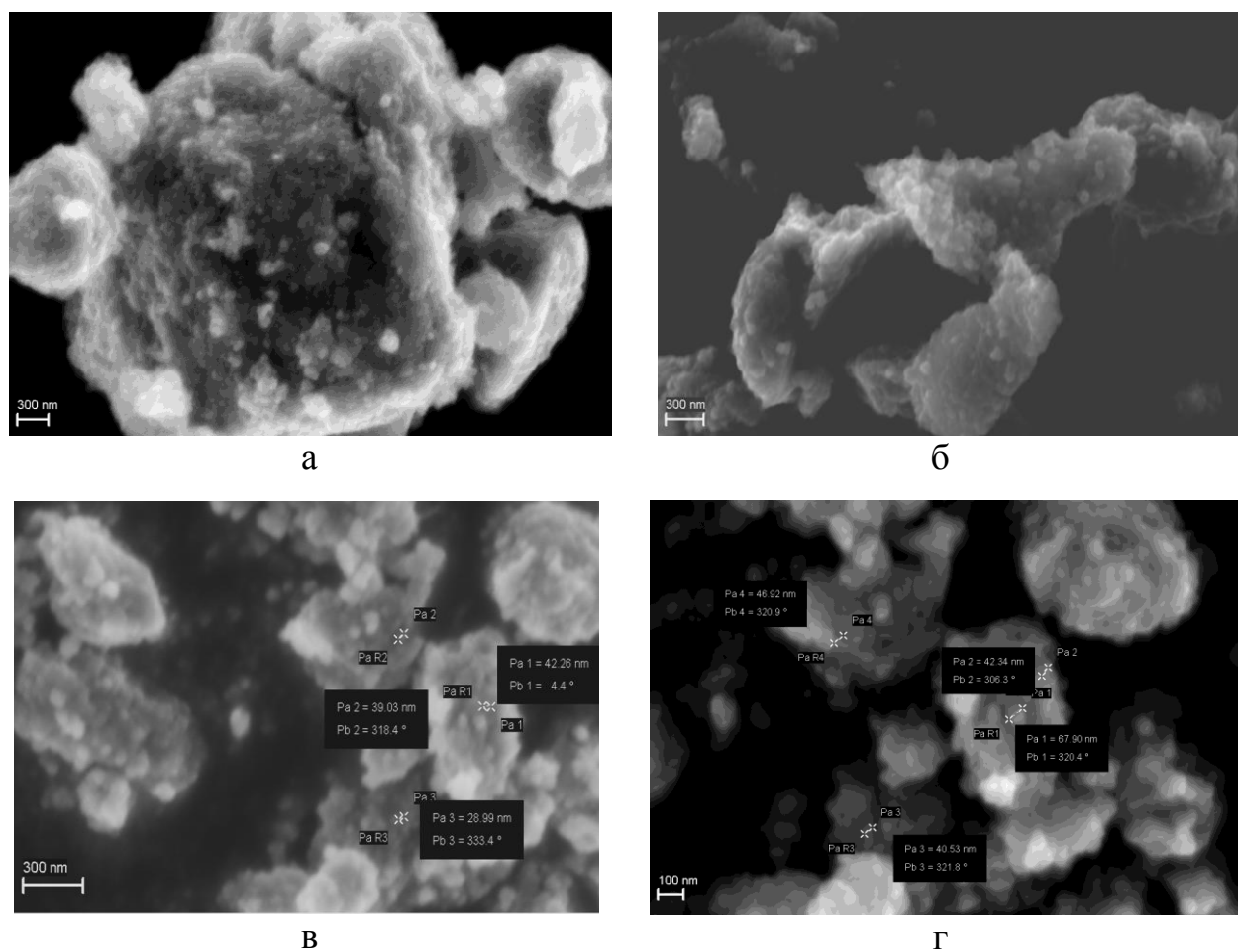


Рисунок 3.4 – СЭМ-изображение порошка (агломератов) диоксида титана.

Увеличение: а – 20000; б – 25000; в, г – 50000

Размер агломератов, зафиксированный с помощью СЭМ, составляет 300-600 нм, а частиц – 30-45 нм. Удельная поверхность полученного

порошка, определенная методом тепловой десорбции азота составила 67–70 м²/г (средний рассчитанный размер частиц 20–22 нм).

Исследование фазового состава полученного порошка проводили методами КР-спектроскопии, рентгеноструктурного анализа и ИК-спектроскопии. Как указано выше, на КР-спектрах зафиксирован только анатаз, образующийся при прокаливании порошка уже при температуре 310 °С. При прокаливании до 800 °С также идентифицируется только анатаз. Появление наряду с анатазом рутила (Рисунок 3.5) отмечено при прокаливании до 900–950 °С, хотя полный переход в высокотемпературный рутил не осуществлен даже при этой температуре.

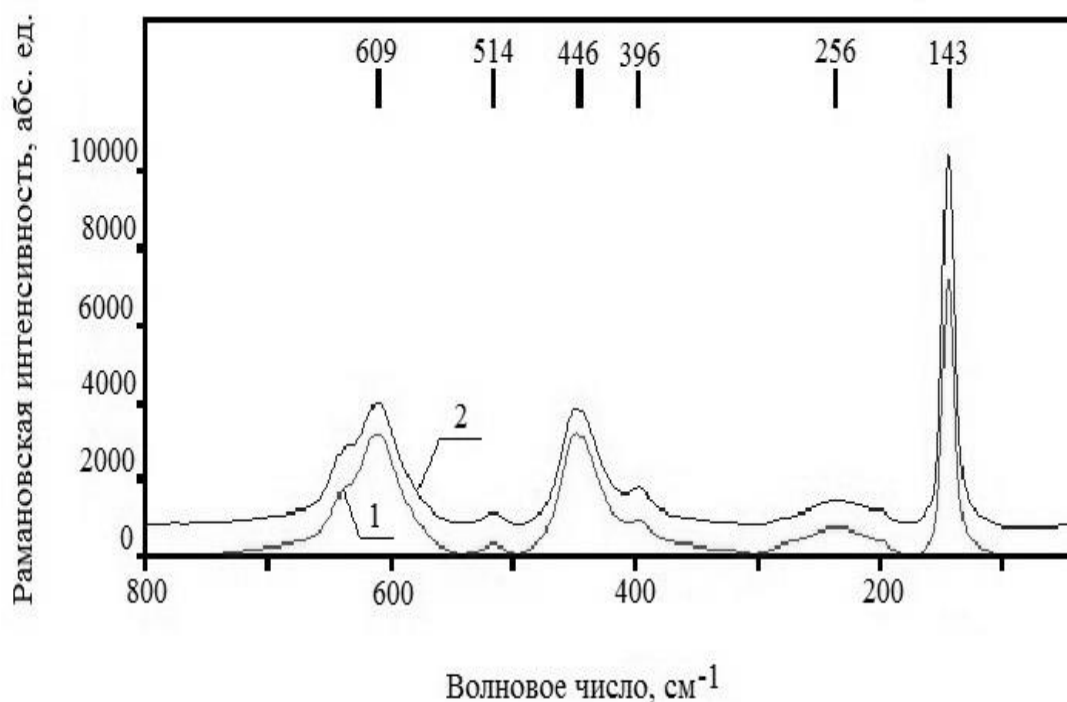


Рисунок 3.5 – КР-спектры диоксида титана после прокаливания:

1 – при 950 °С; 2 – при 900 °С

На Рисунке 3.6 приведено разложение фрагментов КР-спектров по методу Левенберга-Марквардта с аппроксимацией пиков функцией Гаусса. Отмечен переход анатаза в рутил. Соотношение интегральных интенсивностей соответствующих пиков при 900 °С равно 3, а при 950 °С -

4,3. На Рисунке 3.7 представлены дифрактограммы порошков после прокаливания при 500 и 800 °С.

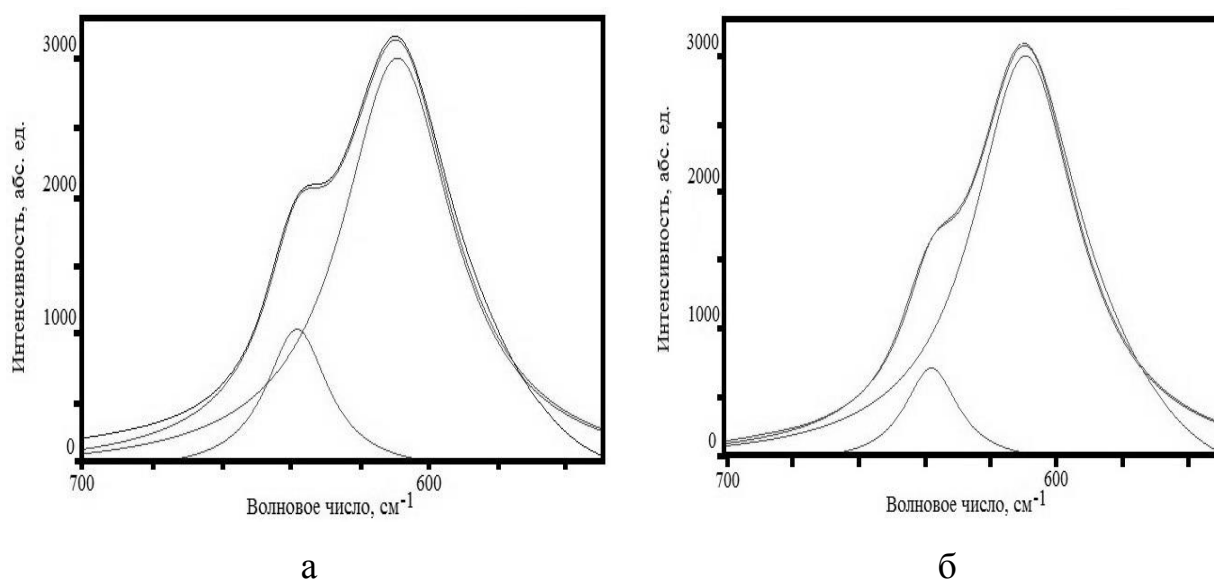


Рисунок 3.6 – Фрагменты разложения КР-спектров диоксида титана после прокаливания: а – при 900 °С; б – при 950 °С

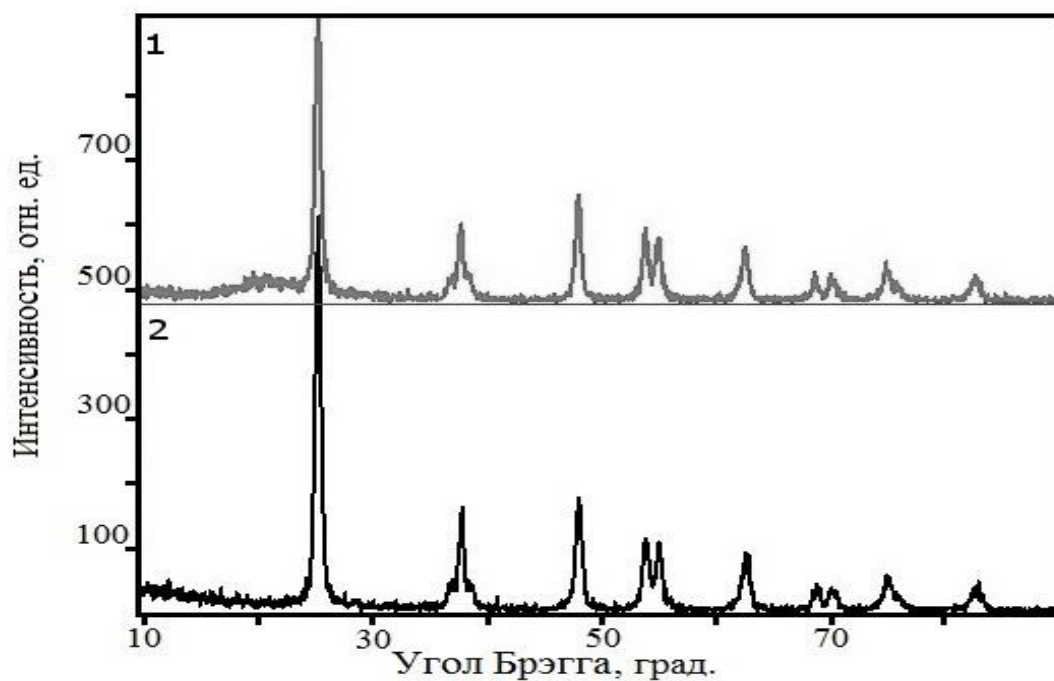


Рисунок 3.7 – Дифрактограммы порошков после прокаливания при 500 °С (1) и 800 °С (2)

Дифрактограммы идентичны, зафиксированы только линии анатаза тетрагональной модификации (*PDFNumber21-1272*).

Таким образом, при исследовании методами КР-спектроскопии и РСА появление рутила не удастся идентифицировать при прокаливании до 800 °С. Переход осуществляется при более высокой температуре, чем у порошка микронного размера [117].

Иная картина наблюдается при исследовании методом ИК-спектроскопии. На Рисунке 3.8 приведены фрагменты ИК-спектров порошков, прокаленных при 310 и 800 °С. Спектры поглощения порошков существенно отличаются.

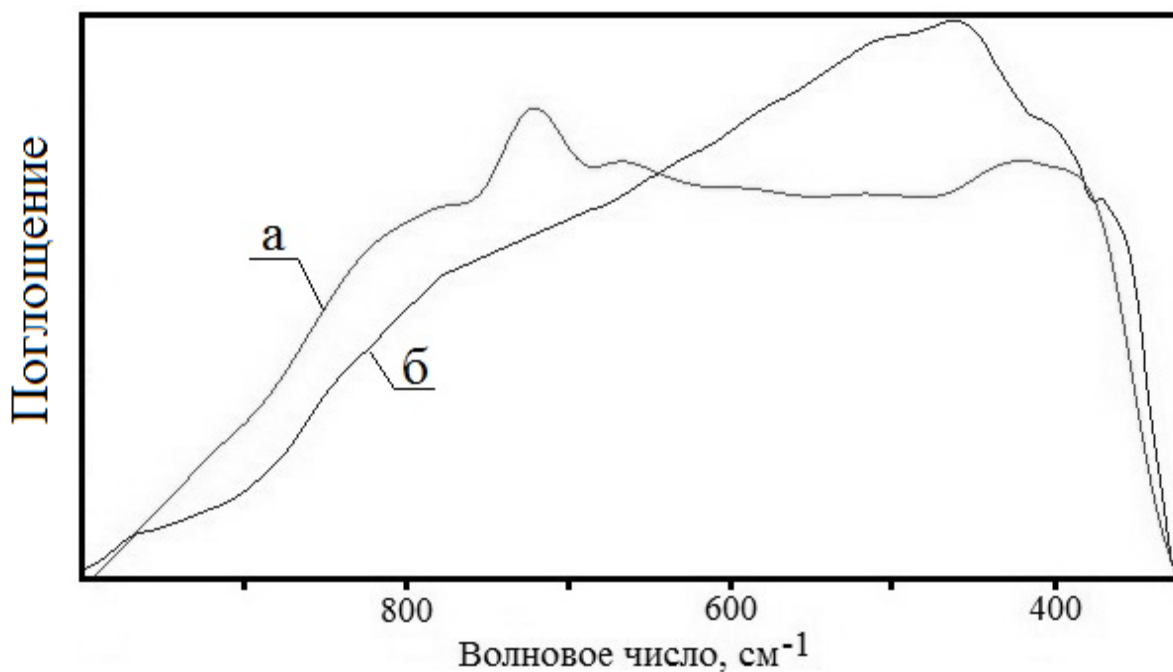


Рисунок 3.8 – ИК-спектры порошков диоксида титана, прокаленных при 310 (а) и 800 (б) °С

На Рисунке 3.9 приведен фрагмент ИК-спектра нанопорошка анатаза, прокаленного при 500-530 °С, на Рисунке 3.10 – разложение ИК-спектра по методу Левенберга-Марквардта с аппроксимацией пиков функцией Гаусса. В Таблице 3.1 представлены характеристики пиков после аппроксимации.

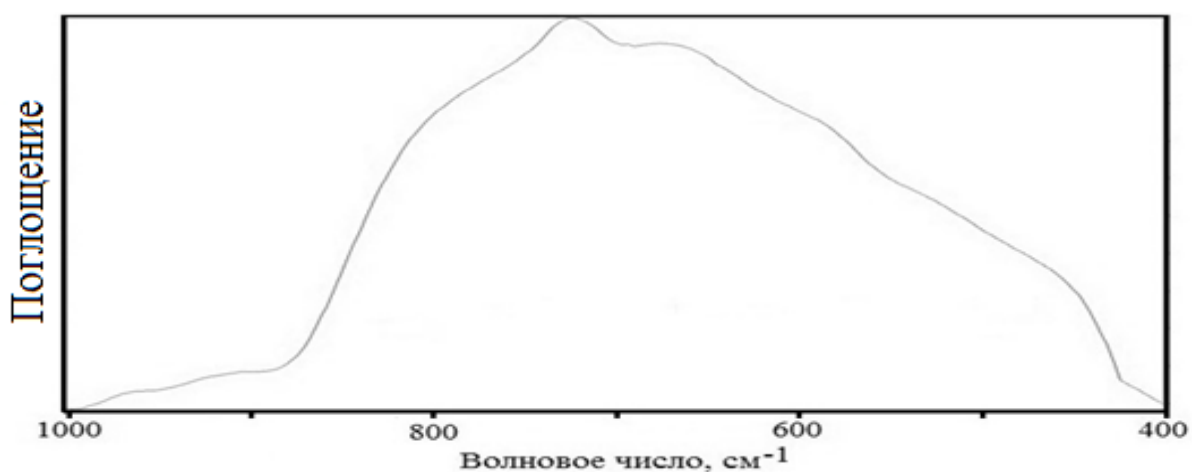


Рисунок 3.9 - Фрагмент ИК-спектра нанопорошка анатаза, прокаленного при 500-530 °С

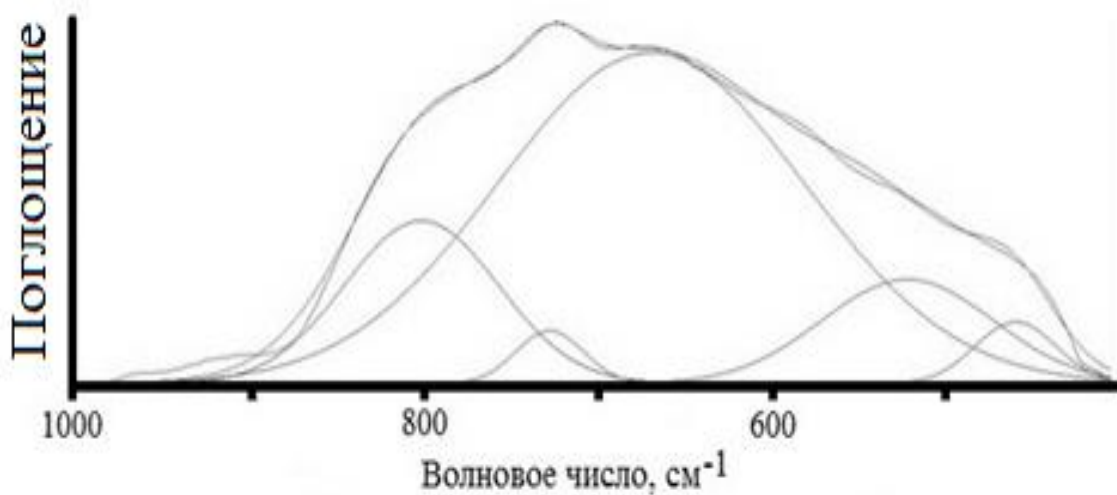


Рисунок 3.10 – Аппроксимация фрагмента ИК-спектра (по Гауссу), фаза анатаз

Таблица 3.1 – Характеристики пиков после аппроксимации, фаза анатаз

Положение, см ⁻¹	Интенсивность	Полуширина	Интегральная интенсивность, %
460	0,088	54,750	3,3
522	0,148	116,163	11,9
669	0,470	207,004	67,6
728	0,075	45,566	2,4
801	0,231	103,939	16,7

На Рисунке 3.11 приведен фрагмент ИК-спектра нанопорошка диоксида титана, прокаленного при 950°C , на Рисунке 3.12 –разложение ИК-спектра по методу Левенберга-Марквардта с аппроксимацией пиков функцией Гаусса. В Таблице 3.2 представлены характеристики пиков после аппроксимации.

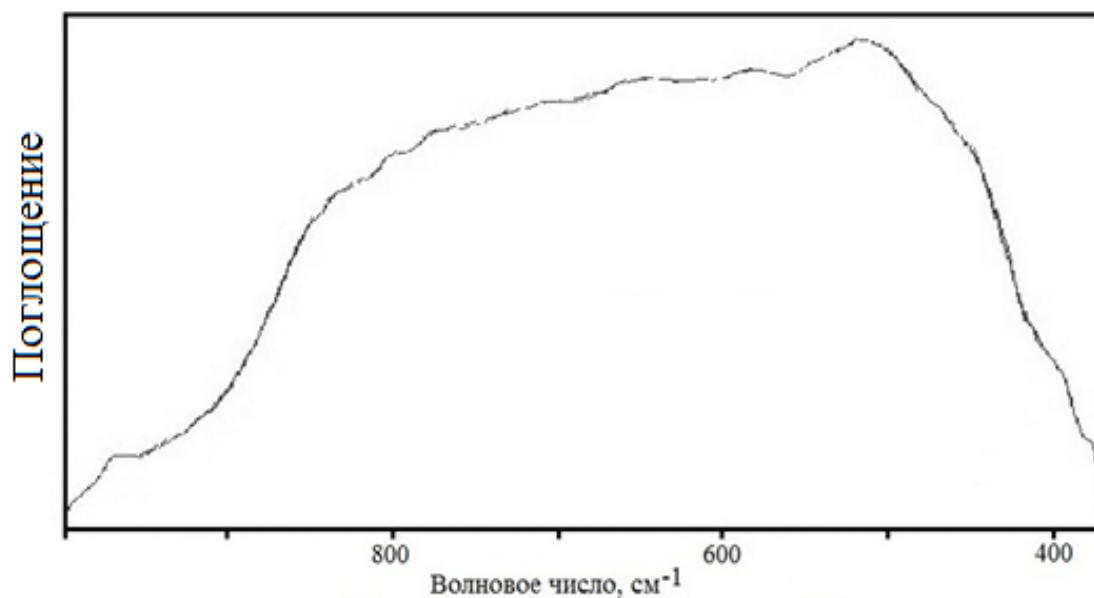


Рисунок 3.11 –ИК-спектр порошка после прокаливания при 950°C

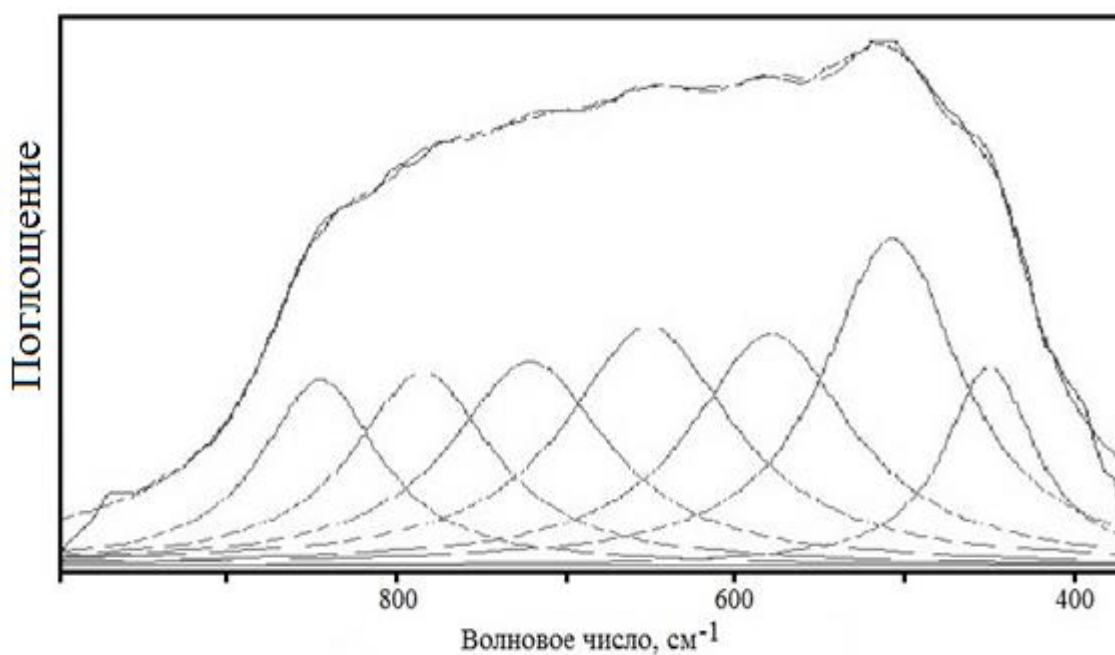


Рисунок 3.12 – Аппроксимация фрагмента ИК-спектра (по Гауссу)

Таблица 3.2 – Характеристики пиков нанопорошка диоксида титана (T=950 °C) после аппроксимации

Положение, см ⁻¹	Интенсивность	Полуширина	Интегральная интенсивность, %
449	0,185	64,778	8,1
510	0,304	98,219	20,2
578	0,215	115,297	16,8
650	0,221	121,038	18,1
720	0,189	114,109	14,6
783	0,179	100,053	12,1
843	0,172	84,918	9,9

На Рисунке 3.13 приведена гистограмма, обобщающая данные, которые представлены в Таблицах 3.1 и 3.2.

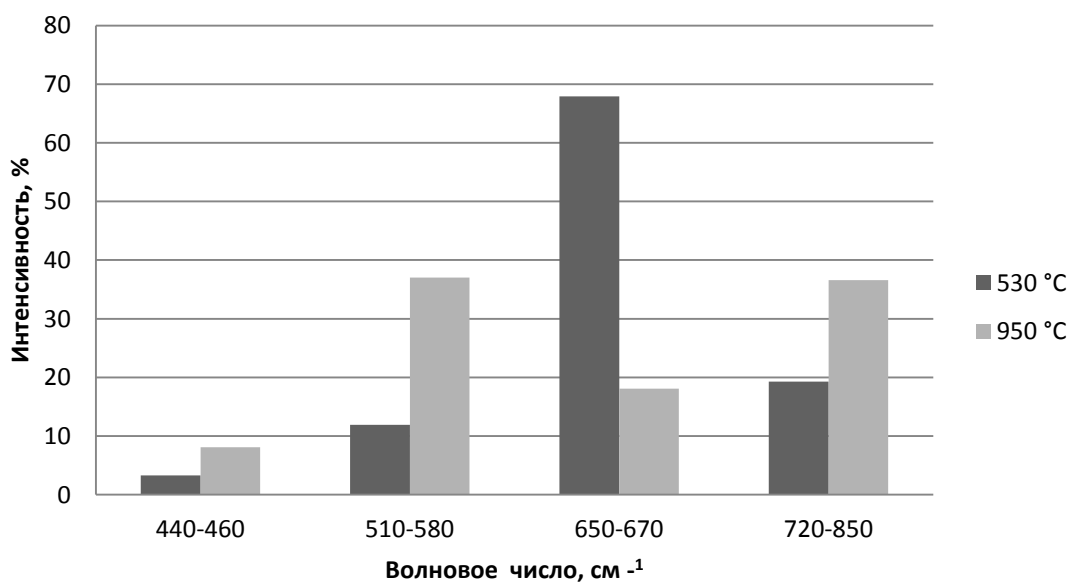


Рисунок 3.13 – Соотношение интегральных интенсивностей пиков нанопорошков, прокаленных при 530 °C и 950 °C, по результатам обработки соответствующих ИК-спектров

Наибольшая интегральная интенсивность в области пика, соответствующего 669 см^{-1} ($T=530\text{ }^{\circ}\text{C}$), у второго нанопорошка наибольшая интенсивность в области 510 см^{-1} . Можно отметить, что с увеличением температуры прокаливания порошка интенсивность поглощения смещается в область более низких волновых чисел.

Таким образом, предложенный способ синтеза порошка диоксида титана позволяет получить порошок анатаза с размером агломератов 300–600 нм, а частиц – 30–45 нм (по данным СЭМ). Удельная поверхность полученного порошка, определенная методом тепловой десорбции азота 67–70 $\text{м}^2/\text{г}$ (средний рассчитанный размер частиц 20–22 нм). Порошок устойчив к нагреванию. По данным КР-спектроскопии и РСА при температурах 800–950 $^{\circ}\text{C}$ зафиксировано присутствие значительных количеств анатаза. На ИК-спектрах отмечено существенное изменение формы кривой поглощения при увеличении температуры прокаливания порошка.

3.3 Фотокаталитическая активность синтезированного нанопорошка диоксида титана

Фотокатализ– область исследований, являющаяся очень перспективной при разработке принципиально новых технологических решений как связанных с очисткой воды и воздуха, так и позволяющих осуществлять конверсию солнечной энергии [118–120]. К сожалению, современные фотокатализаторы обладают малой чувствительностью к видимому свету и активны в основном в ультрафиолетовом диапазоне при длинах волн менее 380 нм. К числу таких фотокатализаторов относится и диоксид титана [121; 122].

Известно [123; 124], что на каталитические свойства диоксида титана существенно влияет способ его получения. В связи с этим во многих работах рассматривается активность порошков, синтезированных и модифицированных различными способами. Целью ученых в данном случае является сдвиг максимальной активности фотокатализа в область видимого

света. Фотокаталитическую активность обычно определяют как сравнительную характеристику, используя фотометрическое определение обесцвечивания растворов красителей.

Цель проведенного исследования – сравнительная характеристика фотокаталитической активности лабораторного и промышленного субмикронных порошков в реакциях разложения красителей метилового красного и пирокатехинового фиолетового.

В Таблице 3.3 приведены характеристики использованных порошков. В качестве красителей использовали метиловый красный (МК) и пирокатехиновый фиолетовый (ПФ). На Рисунке 3.14 приведены структурные формулы красителей. Метиловый красный относится к числу анилиновых красителей, пирокатехиновый фиолетовый – краситель трифенилметанового ряда.

Таблица 3.3 – Сравнительная характеристика порошков

Характеристики порошков	№1	№2
Происхождение порошка	Промышленный порошок марки «ОСЧ 7-3»	Лабораторный нанопорошок
Фазовый состав	рутил	анатаз
Удельная поверхность, м ² /г	8,0	67,0
Размер частиц, нм (расчет по удельной поверхности)	180	22

Растворы красителей готовили по стандартным методикам [125]. Метиловый красный растворяли в 60 %-ном водном растворе этанола в количестве 0,2 %. Пирокатехиновый фиолетовый – в дистиллированной воде в количестве 0,1 %. Готовые растворы красителей разбавляли дистиллированной водой.

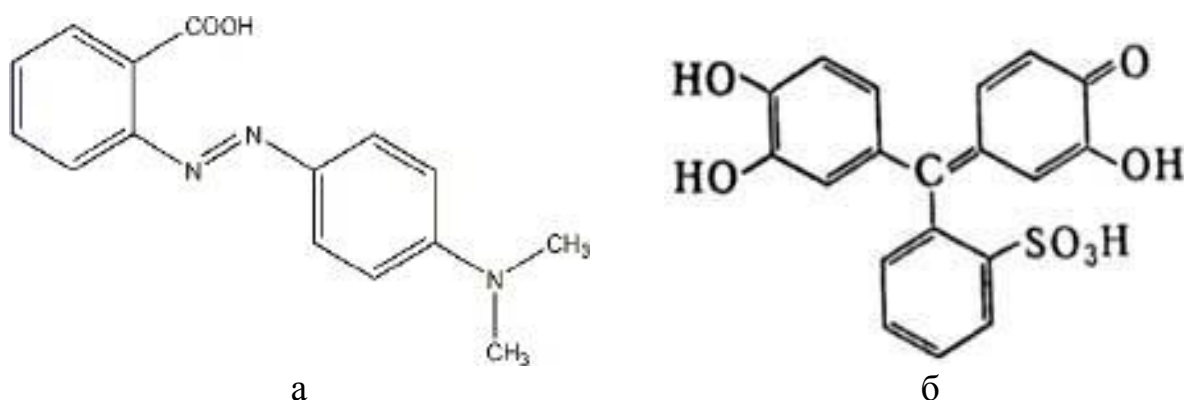


Рисунок 3.14 – Структурные формулы красителей:

а – метиловый красный; б – пирокатехиновый фиолетовый

Для приготовления раствора для фотометрии использовали мерную колбу на 50 мл, в которую добавляли 30 капель красителя пирокатехинового фиолетового (ПФ) и дистиллированную воду до метки.

Для второго раствора использовали так же колбу на 50 мл, с добавлением 100 капель метилового красного (МК) + 1 капли конц. соляной кислоты.

На 1 г порошка добавляли 9 г раствора красителя. Тщательно перемешивали и выдерживали на солнечном свете в течение 1 ч МК и 0,5 ч ПФ. Далее на центрифуге WIROWKA MPW20 центрифугировали 5 мин. со скоростью 3000 об/мин и 5 мин. со скоростью 4000 об/мин. Разное время выдержки растворов красителей связано с тем, что пирокатехиновый фиолетовый в колбе с нанопорошком обесцветился уже через 10 мин.

На фотометре КФК 3-01-«ЗОНЗ», по стандартной методике определяли оптическую плотность (А) с использованием в качестве раствора сравнения дистиллированной воды. Измерения проводили только в области видимого света.

При маркировке образцов использовали сокращенные обозначения красителей и цифры 0-2, соответственно – раствор сравнения без диоксида титана; раствор с порошком № 1 и № 2. Полученные результаты приведены на Рисунках 3.15 и 3.16.

Максимальные значения оптической плотности для красителя метилового красного находятся в области 450-580 нм. Оба порошка практически не изменяют оптическую плотность окрашенного раствора, что указывает на отсутствие разложения представителя анилиновых красителей метилового красного в области видимого света.

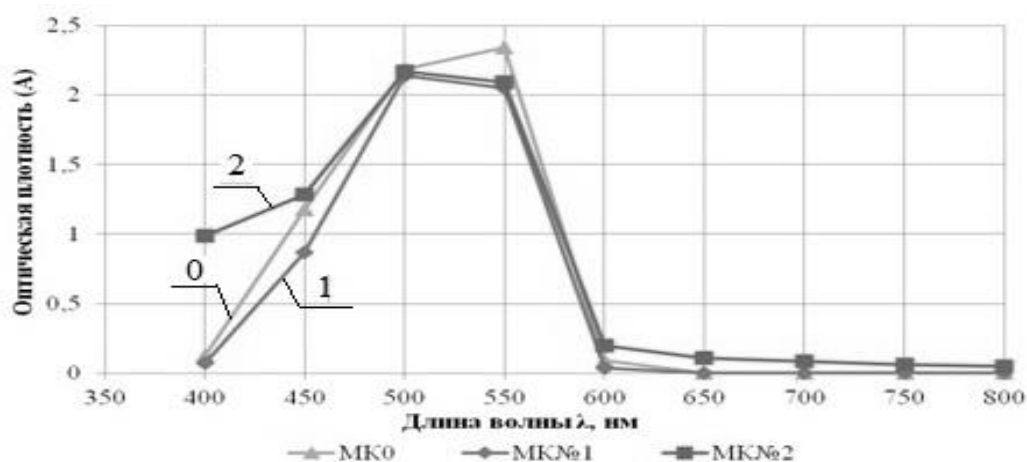


Рисунок 3.15 – Зависимость оптической плотности от длины волны для растворов красителя (МК0) и красителя с порошками № 1 (МК1) и № 2 (МК2)

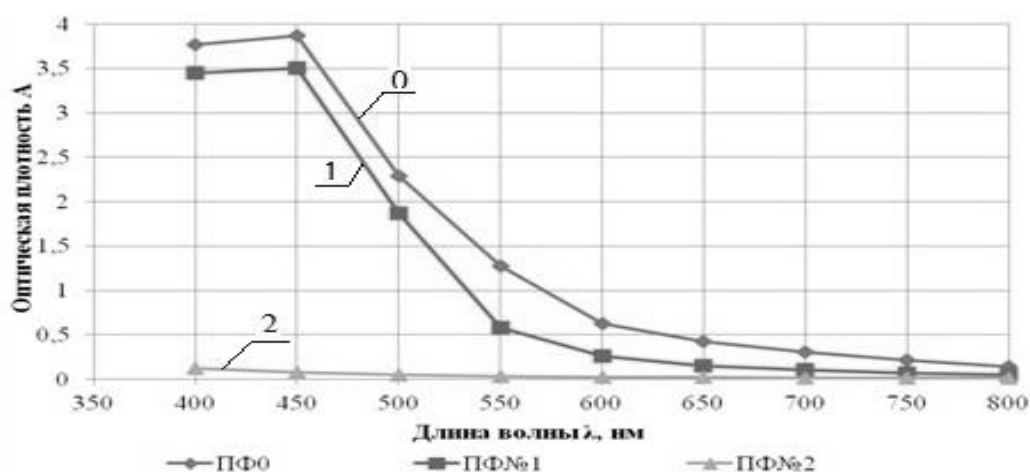


Рисунок 3.16 – Зависимость оптической плотности от длины волны для растворов красителя (ПФ0) и красителя с порошками № 1 (ПФ1) и № 2 (ПФ2)

Интерес представляет поведение раствора МК2 после выдержки на свету, добавки отцентрифугированного в процессе проведения измерений нанопорошка, выдержки в течение 1 недели в темноте и облучения видимым светом в течение 30 мин.

Оптическая плотность при этом снизилась в три раза. Возможно, такое поведение связано с известным эффектом инициирования диоксида титана под воздействием ультрафиолетового света (в данном случае как компонента солнечного света) [126].

Максимальная оптическая плотность для красителя пирокатехинового фиолетового достигается при длине волны 400-500 нм. В варианте ПФ1 с промышленным порошком изменения оптической плотности раствора незначительны.

В варианте ПФ2 с синтезированным порошком раствор практически полностью теряет окраску. Таким образом, пирокатехиновый фиолетовый – краситель, относящийся к трифенилметановому ряду, – активно разлагается при облучении видимым светом в присутствии синтезированного нанопорошка диоксида титана.

4 ФОРМИРОВАНИЕ МАТЕРИАЛОВ РАЗЛИЧНЫМИ МЕТОДАМИ И ИЗМЕНЕНИЕ ИХ СВОЙСТВ

4.1 Изучение процесса формования и спекания образцов

Ранее, при исследовании компактирования нанопорошков диоксида циркония, было установлено [127], что механохимическая активация в водной среде с добавлением поверхностно-активных веществ может существенно интенсифицировать процесс спекания и улучшить компактируемость порошка.

Порошок диоксида титана (фаза анатаз) активировали в течение 0,5 ч в планетарной мельнице «САНД» в халцедоновых барабанах с халцедоновыми мелющими телами при скорости вращения 160 об/мин. Активацию проводили в водной среде (при массовом соотношении шары:порошок:вода=2:1:1) с добавкой 0,5 % (масс.) агар-агара в виде предварительно приготовленного водного раствора. Для разработки режима спекания подготовлены опытные образцы, которые формовали при 200, 300 и 400 МПа методом холодного одноосного прессования.

Методом термомеханического анализа исследована кинетика усадки прессованных образцов. Режим проводили в атмосфере аргона с постоянной нагрузкой 10 г на термомеханическом анализаторе. На Рисунке 4.1 представлена зависимость усадки и скорости усадки образца из диоксида титана от температуры.

Начало усадки при достаточно низких температурах (800 °С) связано с тем, что при этой температуре начинается процесс фазового перехода из анатаза в рутил. Далее на кривой отмечен перелом, скорость усадки до температуры 1100 °С неизменна, затем отмечено ее увеличение вплоть до 1250 °С. Окончание процесса изменения размеров образца отмечено при 1300 °С. Таким образом, по данным термомеханического анализа, процесс фазового перехода из анатаза в рутил начинается при 800 °С, завершается при 900 °С и сопровождается усадкой образца на 20 %.

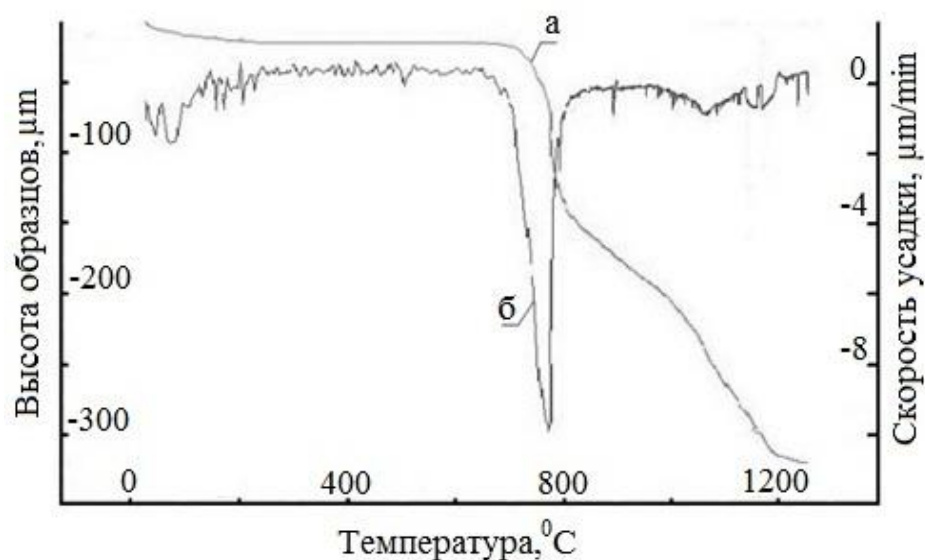


Рисунок 4.1 – Зависимость высоты образца (а) и скорости усадки (б) TiO_2 от температуры

Исследование фазового состава спеченного образца (после ТМА) методом спектроскопии комбинационного рассеяния света (рамановской спектроскопии) показало, что материал хорошо окристаллизован и представлен только высокотемпературной фазой рутил.

По результатам ТМА-исследования разработан режим спекания в атмосфере воздуха образцов из наноразмерного диоксида титана нагрев до $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ со скоростью $400\text{ }^{\circ}\text{C/ч}$, до $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ – $150\text{ }^{\circ}\text{C/ч}$, до $1350\text{ }^{\circ}\text{C}$ – $100\text{ }^{\circ}\text{C/ч}$, выдержка при $1350\text{ }^{\circ}\text{C}$ – 2 ч.

Результаты определения плотности спеченных образцов представлены в Таблице 4.1.

Таблица 4.1 – Зависимость плотности спеченных образцов от давления прессования

Давление прессования, МПа	Плотность, г/см^3	Пористость, %
200	$3,75 \pm 0,05$	10
300	$3,90 \pm 0,05$	7
400	$3,90 \pm 0,05$	7

Серии образцов получены методом холодного одноосного прессования, которое проводили давлении 200, 300 и 400 МПа в закрытой пресс-форме. Повышение давления прессования вызывает увеличение плотности, однако получение беспористого материала не всегда необходимо. Возможность использования в медицине керамических имплантатов (в том числе и на основе наноразмерного диоксида титана) становится всё более актуальной [128]. Связано это с целым комплексом требований к имплантату: биосовместимость, отсутствие токсичных и аллергенных элементов, прочность и пластичность и т.д. Некоторые керамические имплантаты обладают всеми необходимыми свойствами. Часть перечисленных свойств зависит от природы используемого материала (радиоактивность, токсичность, антибактериальные свойства и т.д.), другая часть – от механических свойств готового изделия (прочность, пластичность, пористость) [129].

Так, в дентальной имплантологии при благоприятных механических условиях между внедряемым имплантатом и костной тканью развивается контактный остеогенез, т.е. прямое соединение этих материалов. Одним из основных условий для качественного контактного остеогенеза является пористость материала, которая позволяет костной ткани буквально "проникать" внутрь имплантата [130]. Однако, наличие высокой пористости уменьшает прочность материала, поэтому оптимальная пористость для керамических имплантатов – 15–10 %.

На основании литературного обзора и исследования зависимости плотности и пористости образцов от давления прессования (Таблица 3.3) выбран вариант с пористостью 10 %, получаемый при давлении прессования 200 МПа.

4.2 Исследование структуры образцов после высокотемпературного спекания

Для изучения процесса фазового перехода образцы из диоксида титана подвергли термической обработке при следующих температурах: 550, 800, 900, 950 и 1000 °С. Термическую обработку проводили в печи ВТП–0,6 в атмосфере воздуха. Фрагменты КР-спектров образцов представлены на Рисунке 4.2 (А – пики фазы анатаз, Р – фазы рутил).

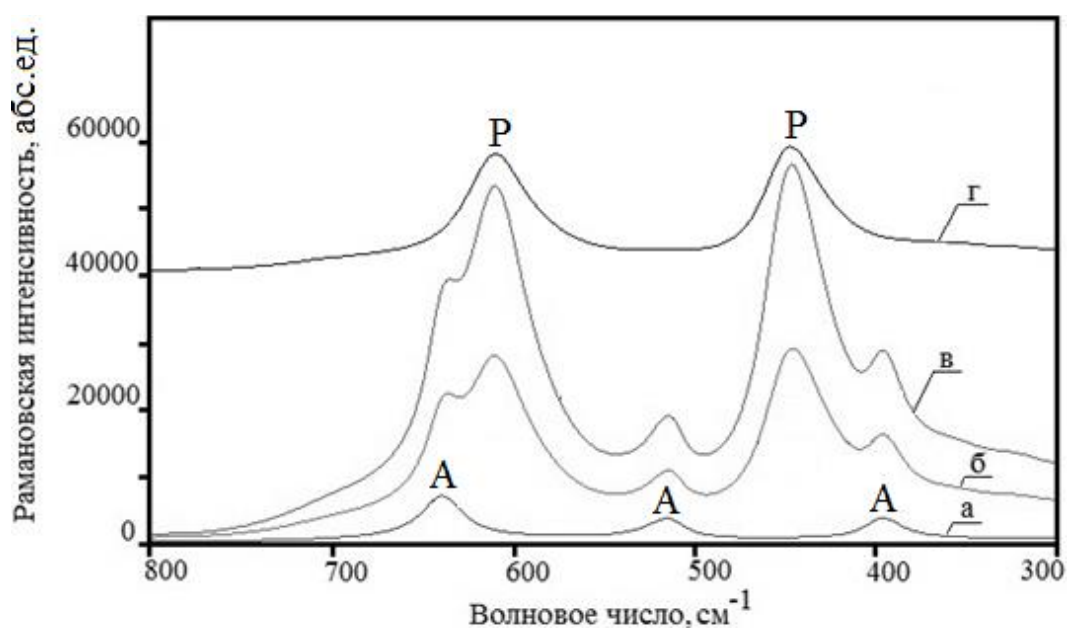
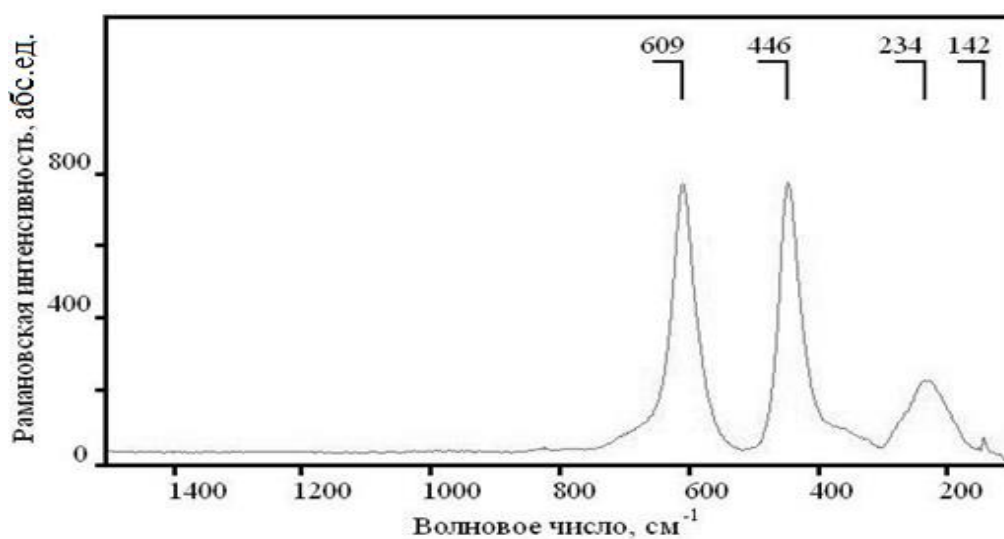


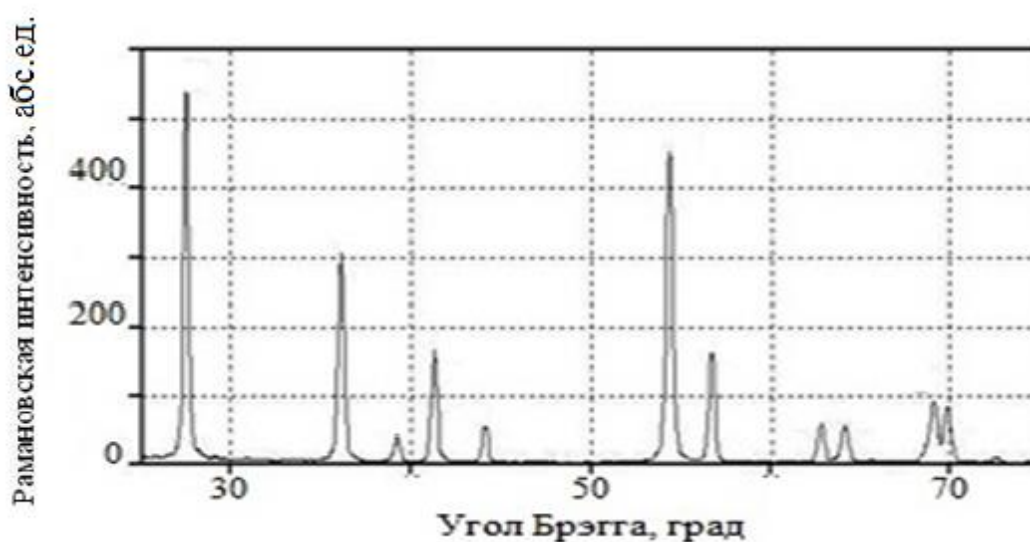
Рисунок 4.2 – Фрагменты КР-спектров образцов после температурной обработки: а - 530 °С; б - 900 °С; в - 950 °С; г - 1000 °С

Для лучшего представления перехода исключена область с интенсивным пиком анатаза 144-146 см⁻¹. С увеличением температуры наблюдается переход пиков фазы анатаз в пики фазы рутил. При температуре термообработки 1000 °С идентифицируется только рутил. При 900-950 °С – смесь рутила и анатаза.

На Рисунке 4.3 представлены КР-спектр и дифрактограмма спеченного образца из наноразмерного диоксида титана, на которых присутствуют только характерные пики фазы рутил.



а



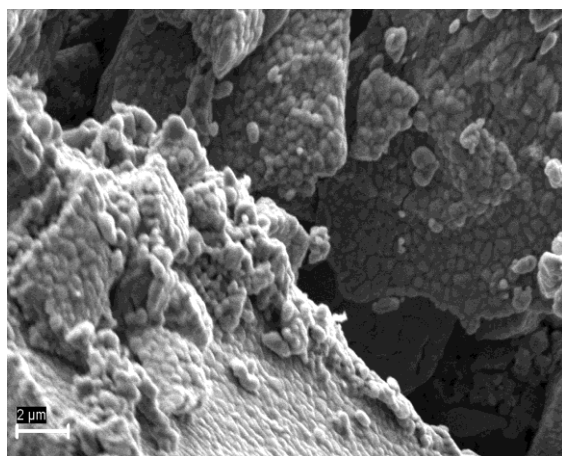
б

Рисунок 4.3 – КР-спектр (а) и дифрактограмма (б) спеченного диоксида титана

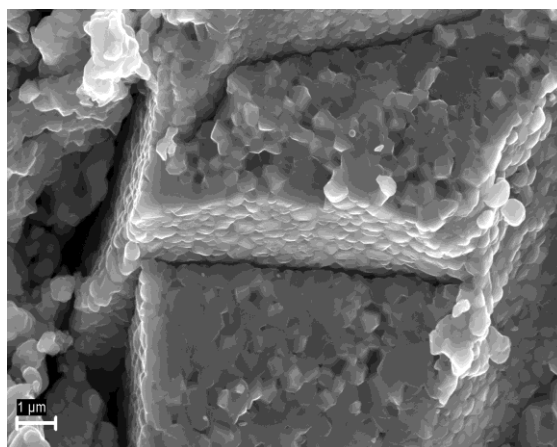
На Рисунках 4.4 и 4.5 представлены СЭМ-изображения изломов образцов после температурной обработки 800 и 1000 °С.

СЭМ-изображения на Рисунке 4.4 отличаются четко выраженными и хорошо идентифицируемыми структурными элементами. На изломе выделяются крупные блоки со сложной структурой. При увеличении до 8000 можно зафиксировать наличие у блоков четких границ, по-видимому,

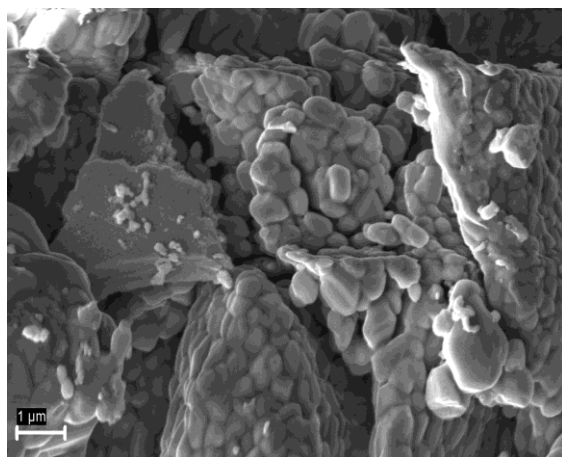
образовавшихся в процессе механохимической активации наноразмерного порошка.



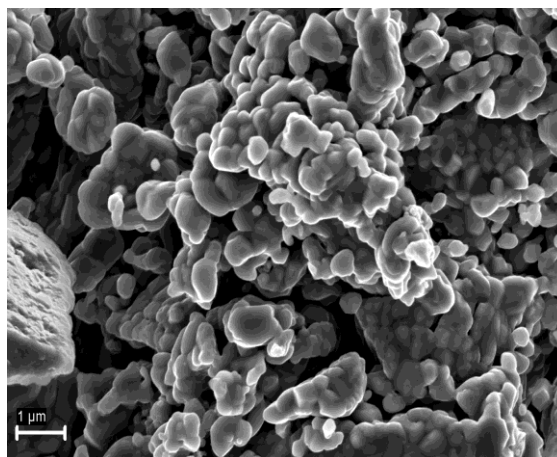
а, x5000



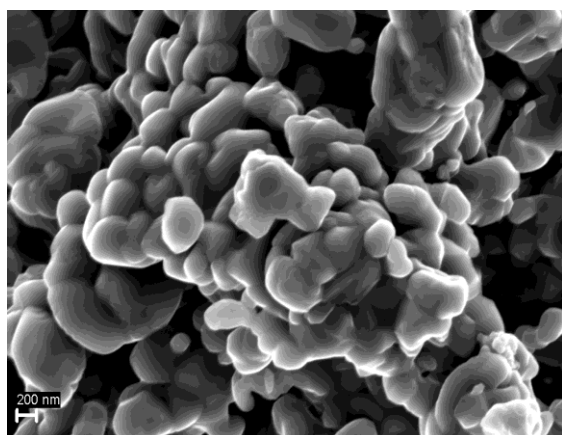
б, x8000



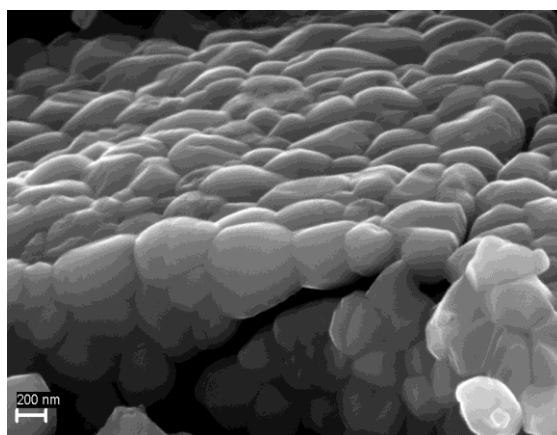
в, x10000



г, x10000

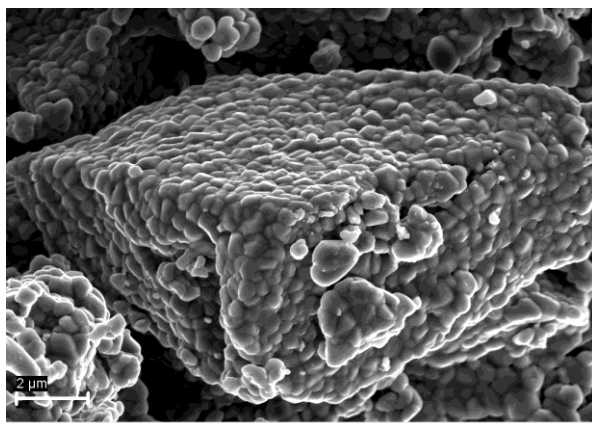


д, x20000

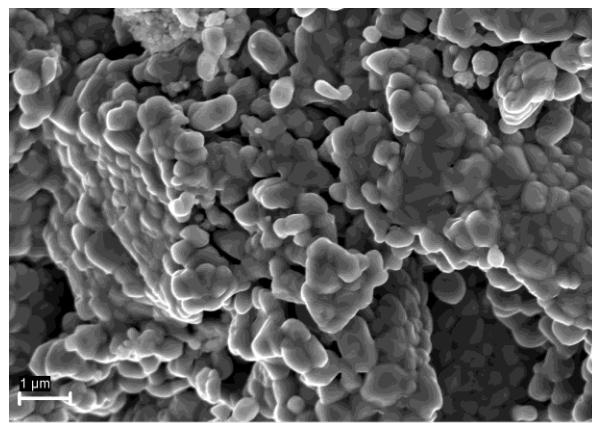


е, x30000

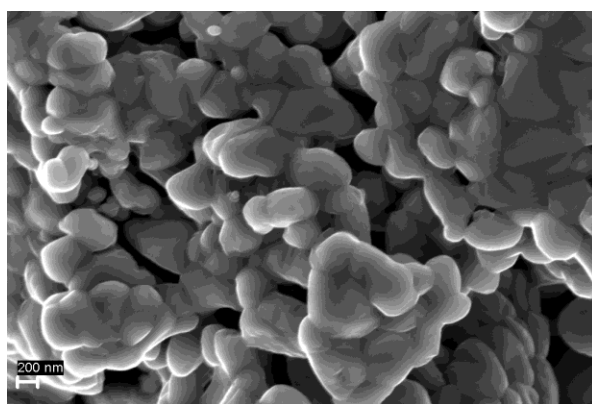
Рисунок 4.4 – СЭМ-изображения изломов образцов после термообработки при 800 °С



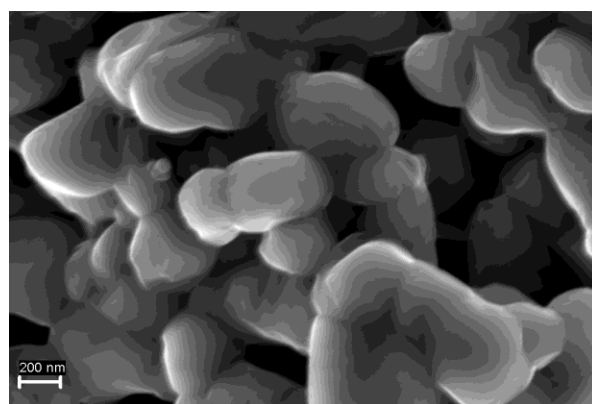
а, x7000



б, x10000



в, x20000



г, x40000

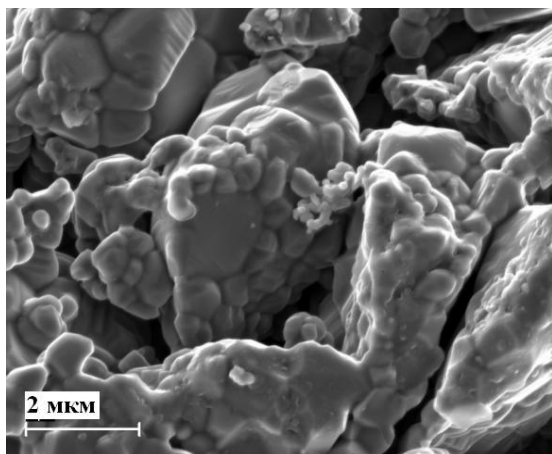
Рисунок 4.5 – СЭМ-изображения изломов образцов после термообработки при 1000 °С

При увеличении 10000 удастся рассмотреть более мелкие агломераты размером 1–3 мкм и меньше. И, наконец, при увеличении 20000–30000 выделяются агрегаты размером 300 ± 100 нм, в большинстве своем уложенные в виде слоев (Рисунок 4.4е), хотя встречаются и хаотично расположенные агрегаты (Рисунок 4.4д). Процесс перехода анатаза в рутил при 800 °С ещё практически не начался, поэтому на этом этапе зафиксирован результат механохимической активации и полусухого прессования нанопорошка. После термообработки при 1000 °С (Рисунок 4.5) наблюдается разрушение ранее сформированных агломератов на агрегаты,

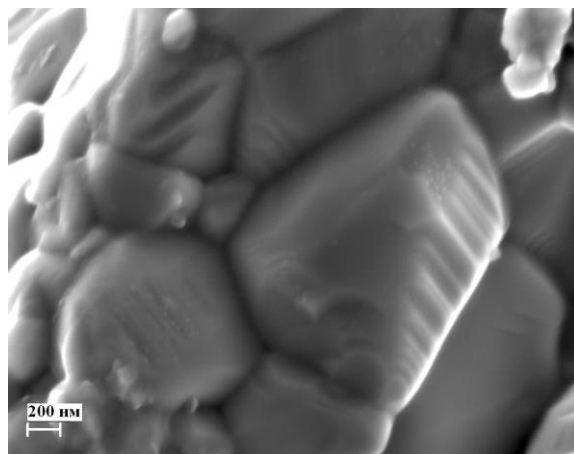
на границах которых начинается процесс спекания. Размеры агрегатов составляют 300 ± 100 нм. В интервале температур $800\text{--}1000$ °С зафиксирован фазовый переход «анатаз–рутил». При анализе изменений структуры (Рисунки 4.4 и 4.5) под воздействием температурной обработки на изломе наблюдается структура прессовки до и после фазового перехода. Сопровождается данный переход разрушением сформированных в процессе активации порошка агломератов на агрегаты и началом их спекания.

На Рисунке 4.6 представлены СЭМ-изображения изломов образцов после спекания при $1100\text{--}1300$ °С, время изотермической выдержки – 2 ч. После термообработки при 1100 °С (Рисунки 4.6а, 4.6б) отмечена сфероидизация как крупных агломератов, так составляющих их более мелких агрегатов частиц (Рисунок 4.6а). Внутреннее строение агрегатов характеризуется наличием слоёв (ламелей), сформированных из отдельных частиц (Рисунок 4.6б). После термообработки при 1200 °С (Рисунки 4.6в, 4.6г) появляются четкие границы зерен, образованных агломератами (в отдельных случаях агрегатами частиц). Индивидуальные частицы формируют слоистую структуру внутри «псевдозерен» материала (Рисунок 4.6г). Ширина отдельных «стержней» из которых состоят слои $25\text{--}40$ нм, что соответствует размеру частиц порошка.

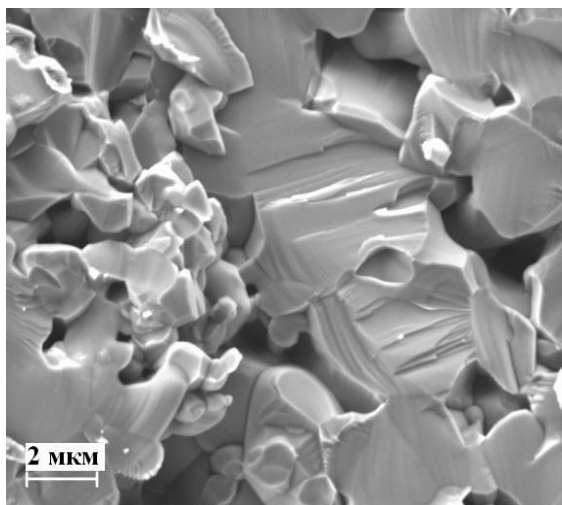
При 1300 °С (Рисунки 4.6д, 4.6е) процесс спекания агломератов заканчивается и усадка материала (по результатам термомеханического анализа) прекращается. При дальнейшем изменении температуры поры, сформировавшиеся в материале, уже не могут «выйти» на поверхность. Между тем, на этом этапе поры есть не только по границам спекшихся агломератов, но и между слоями частиц в агломератах (Рисунок 4.6е). Расстояние между слоями и толщина слоев по данным сканирующей электронной микроскопии $75\text{--}80$ нм. Если исходить из аналогии между размерами наночастиц и частиц лиофобных золь, это соответствует границе скольжения при движении дисперсной частицы в дисперсионной



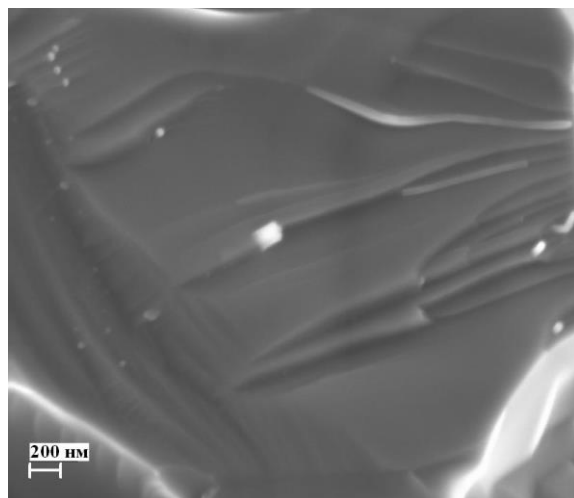
а



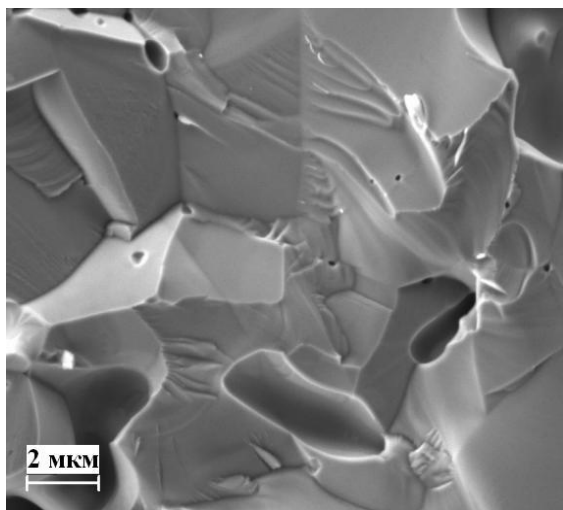
б



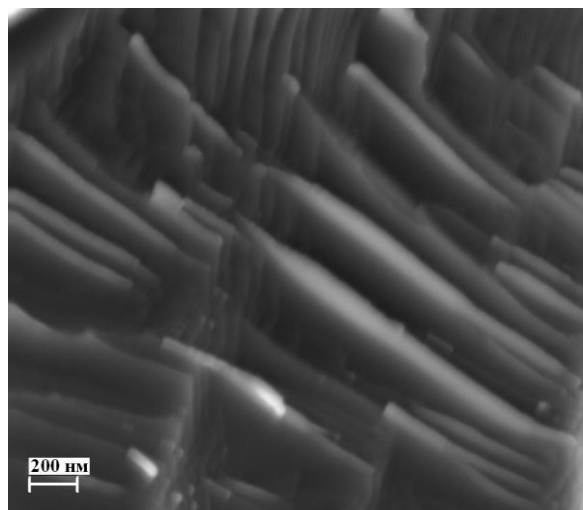
в



г



д

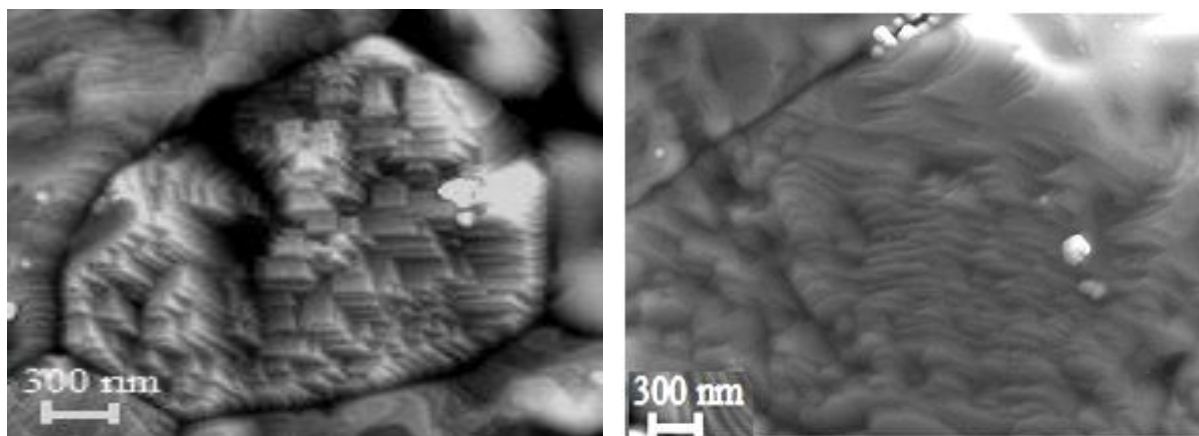


е

Рисунок 4.6 – СЭМ-изображения изломов образцов после спекания при 1100 °С (а, б), 1200 °С (в, г) и 1300 °С (д, е). Увеличение 10000 (а, в, д) и 30000 (б, г, е)

среде. Аналогичными размерами характеризуются и слои Шиллера – один из видов самоорганизующихся неорганических коллоидных структур, широко распространенных в природных минералах [131–134]. Структуры эти достаточно устойчивы и их разрушение требует значительного количества дополнительной энергии.

На Рисунке 4.7 при увеличении 20000 представлены СЭМ-изображения микрошлифов образцов после спекания при 1200–1300 °С, время изотермической выдержки 2 ч. Снимки микрошлифов, подвергнутых высокотемпературному травлению подтверждают данные СЭМ о формировании из наночастиц на первых этапах спекания слоев.

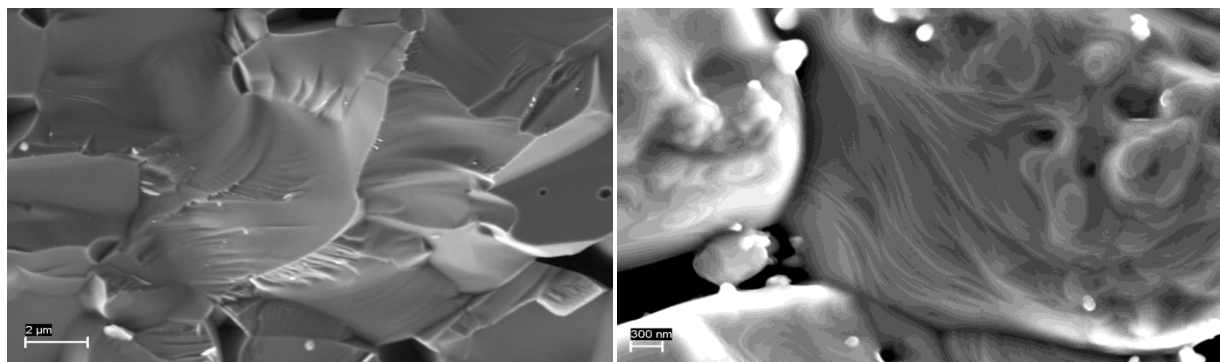


а

б

Рисунок 4.7 – СЭМ-изображения микрошлифов образцов после спекания при 1200 °С (а) и 1300 °С (б)

На Рисунке 4.8 приведены СЭМ-изображения изломов образцов, спеченных при 1400 °С. При 1400 °С начинается процесс деградации структуры материала, сопровождающийся слиянием образовавшихся на предыдущих этапах слоистых структур. По-видимому, начиная с этой температуры могут быть зафиксированы классические процессы диффузии вещества, характерные для спекания порошковых частиц более крупных размеров.

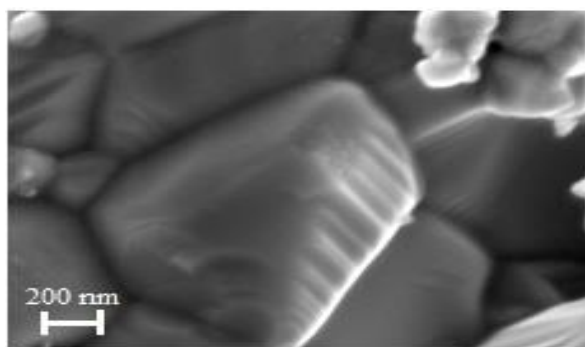


а

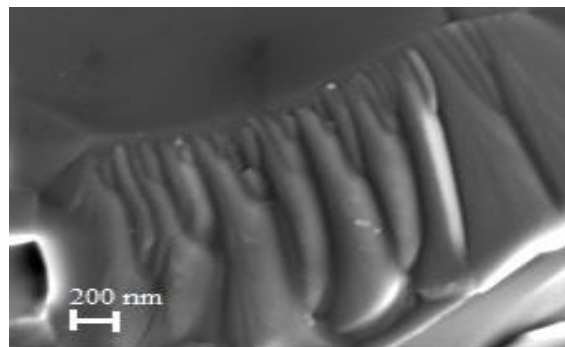
б

Рисунок 4.8 – СЭМ-изображения изломов образцов, спеченных при 1400 °С. Увеличение 6000 (а) и 20000 (б)

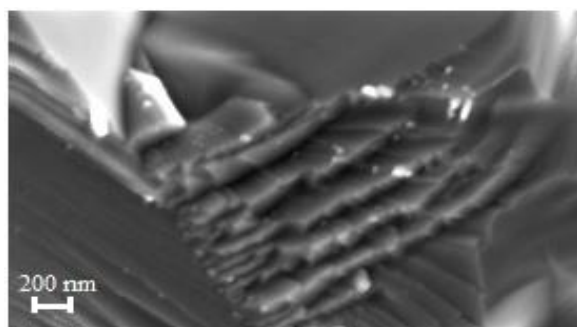
СЭМ-изображения, приведенные на Рисунке 4.9 и полученные при увеличении 25000, являются дополнительной иллюстрацией описанных процессов.



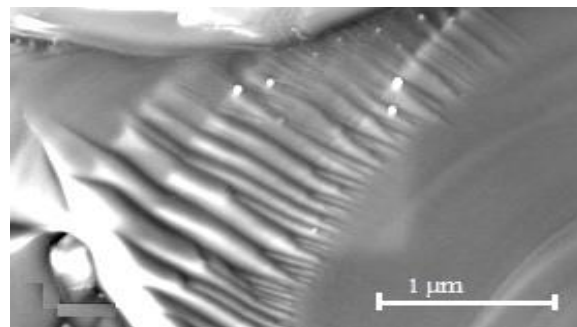
а



б



в



г

Рисунок 4.9–СЭМ-изображения изломов образцов: а – 1100 °С; б – 1200 °С; в – 1300 °С; г – 1400 °С. Увеличение 25000

Образцы состоят из достаточно плотно упакованных агломератов частиц. Агломераты, сформированные при синтезе и механохимической активации порошка, образованы слоями наночастиц. Формирование агломератов проходило в присутствии поверхностно-активного вещества и укладка частиц напоминает слоистую структуру многих природных полимерсодержащих композиционных материалов, например, перламутра. Слоистая структура хорошо идентифицируется и на микрошлифах образцов (Рисунок 4.7). СЭМ-изображения изломов образцов (Рисунок 4.8) подтверждают слоистую структуру материала на наноуровне и её деградацию при температуре 1400 °С (и выше).

Протекание диффузионных процессов между слоями (внутри агломератов) происходит значительно хуже. Спекание поверхностей агломератов происходит с постепенным поглощением внутренних слоистых областей. Слои разупорядочены в образце в целом, но в пределах агломератов расположены параллельно друг другу. Области компактированных слоёв формируются в «псевдозерна» (Рисунок 4.7). По границам «псевдозерен», особенно на стыках, отмечено образование пор.

4.3 Исследование образцов после искрового плазменного спекания

Искровое плазменное спекание (ИПС)– это высокоскоростное спекание порошковых материалов любой природы с образованием керамик нового типа с уникальными композициями и свойствами, востребованными для магнитной керамики (необходимой для электротехники, биокерамики, в практикующей медицине), ядерной керамики (перспективного решения в области радиоэкологии, а также как инновационной радиоизотопной продукции атомной отрасли) [135]. Широкий спектр природных свойств диоксида титана (каталитические, антибактериальные и др.) позволяет изготавливать функциональные материалы с использованием метода ИПС.

Спекание образцов из диоксида титана проводили на установке для ИПС *SPS-1050 (Dr.Sinterlab, Япония)* в вакууме. Температура спекания 1300

$^{\circ}\text{C}$, скорость нагрева – $25^{\circ}\text{C}/\text{мин}$. На Рисунке 4.10 представлен график усадки образца в процессе спекания.

Процесс усадки при ИПС аналогичен спеканию в высокотемпературных печах, за исключением значения усадки равной 52 %.

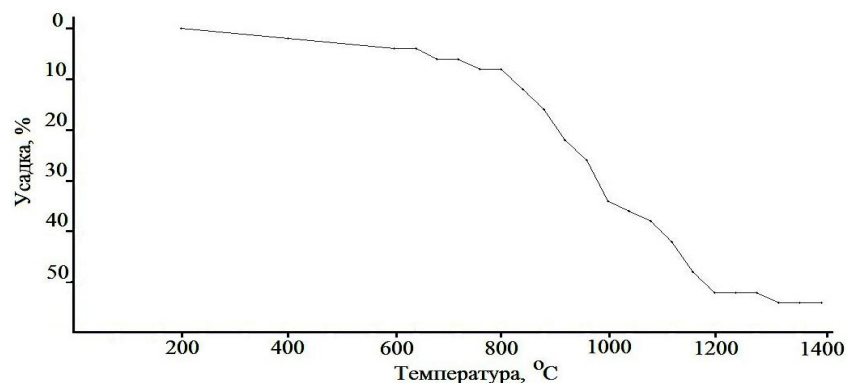


Рисунок 4.10 – Усадка образца в процессе искрового плазменного спекания

Связано это с особенностями режима спекания, т.к. порошок засыпается в токопроводящую форму без предварительного прессования. Также на высокий показатель усадки влияет высокая скорость нагрева и давление, которое оказывается на порошковую засыпку (30 МПа). Окончание процесса изменения размеров образца отмечено при 1300°C . Образцы после спекания имеют темно-серый цвет с металлическим блеском и плотность $3,2 \text{ г}/\text{см}^3$.

На Рисунке 4.11 представлен КР-спектр диоксида титана после ИПС.

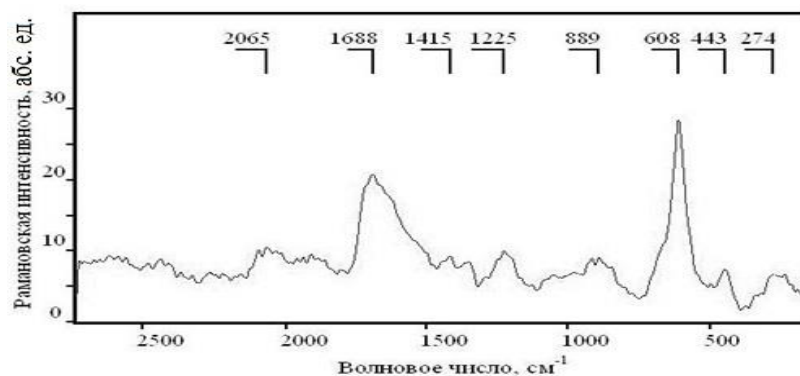


Рисунок 4.11 – КР-спектр спекленного TiO_2 . $T_{\text{спек}} = 1300^{\circ}\text{C}$

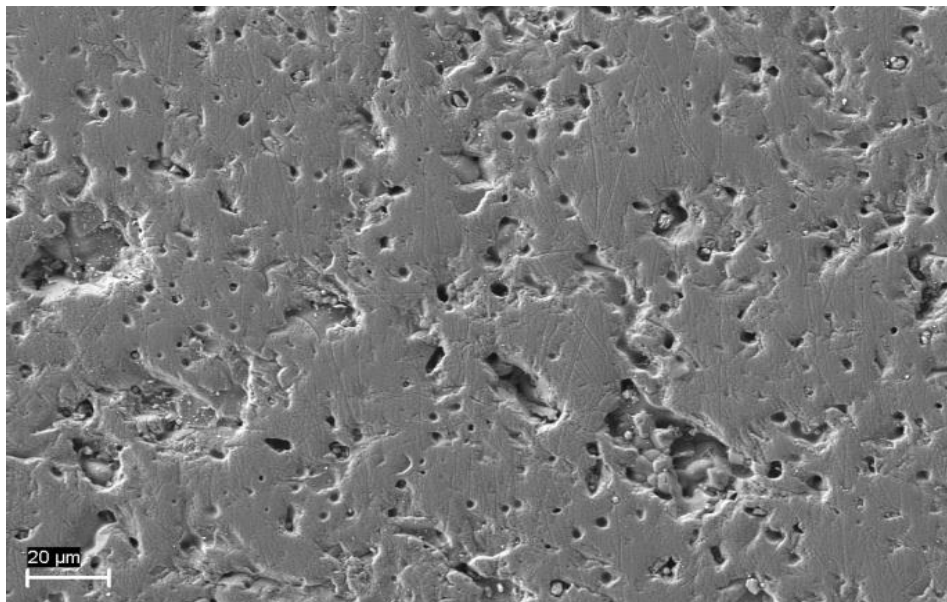
Пики при волновых числах 608 см^{-1} , 443 см^{-1} , 274 см^{-1} являются пиками фазы рутил. Следует отметить существенное падение рамановской интенсивности у пика при волновом числе 443 см^{-1} , который в нормальных условиях почти всегда равен пику при 608 см^{-1} . Связано это может быть с частично менее окристаллизованной структурой или с различием в размерах частиц.

Остальные пики представляют различные модификации углерода. Объясняется это тем, что в процессе ИПС в качестве оснастки используется форма на основе углерода, выполняющая роль токопроводящего материала. По всей видимости, в процессе спекания произошло проникновение углерода вглубь структуры двуокиси титана (КР-спектры снимались на изломах), именно это объясняет наличие у спеченного образца характерного металлического блеска. За счет того, что спекание проводилось в вакууме, образец имеет темно-серый цвет. При 1688 см^{-1} детектируется интенсивный пик углерода sp^2 -модификации. Следует отметить, что после высокотемпературной обработки в атмосфере воздуха на КР-спектрах образцов идентифицировались только спектры диоксида титана (фаза рутил).

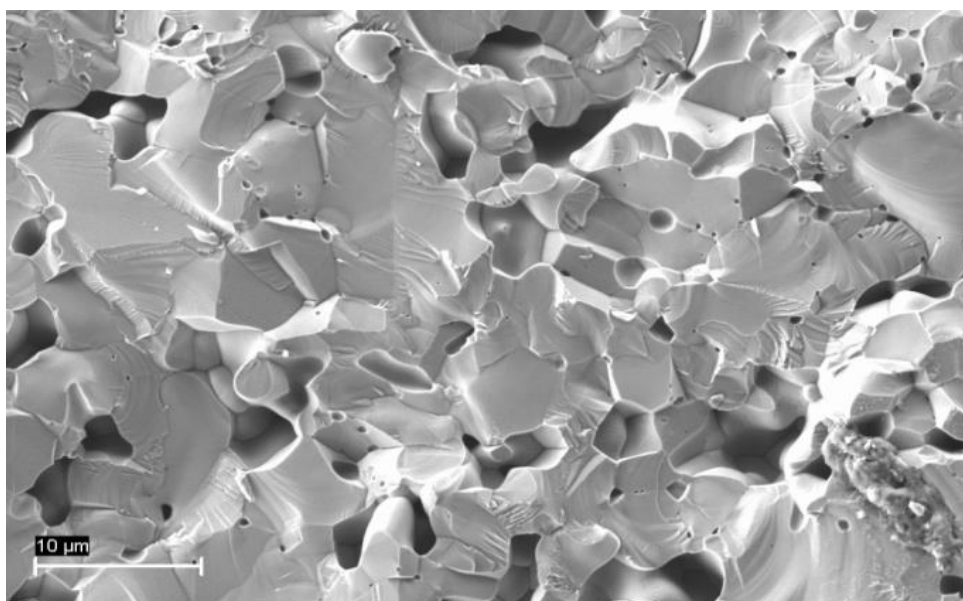
4.4 Сравнение структуры образцов после спекания

На Рисунке 4.12 представлены СЭМ-изображения микрошлифа и излома образцов, полученных методом высокотемпературного спекания ($T = 1300\text{ }^{\circ}\text{C}$). На снимке (Рисунок 4.12а) показана поверхность спеченного образца диоксида титана. На изломе образца (Рисунок 4.12б) наблюдаются закрытые поры, в которых видны ориентировочные размеры агломератов, которые спеклись между собой в целостное структурное образование. Излом образца произошел вдоль границ агломератов. Наблюдаемая форма агломератов может быть объяснена тем, что под действием высоких температур и избыточной поверхностной энергии они начинают оказывать давление друг на друга и образовывать в областях соприкосновения плоские поверхности, которыми, в последствие, и спекаются между собой. В целом

структура материала представляет собой спеченные агломераты и расположенные между ними межагломератные поры. Излом позволяет увидеть слоистое внутреннее строение агломератов.



а) x500

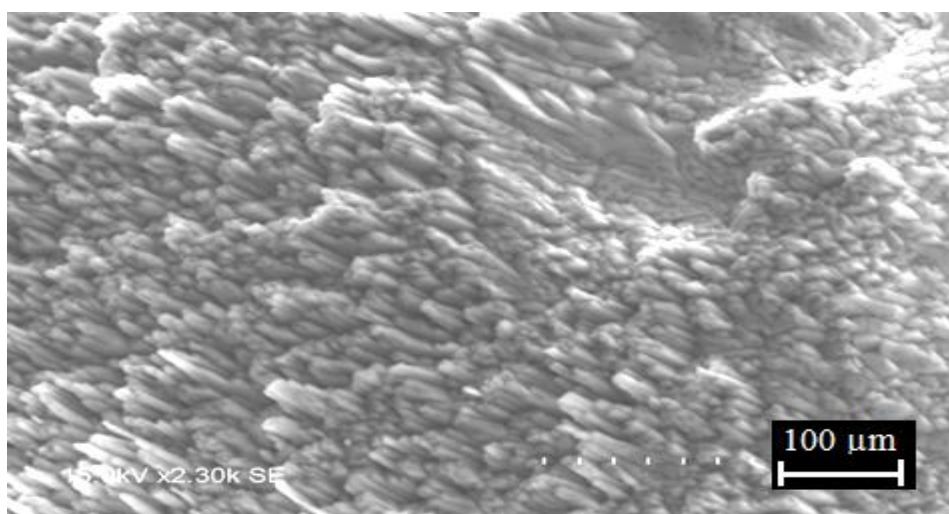


б) x500

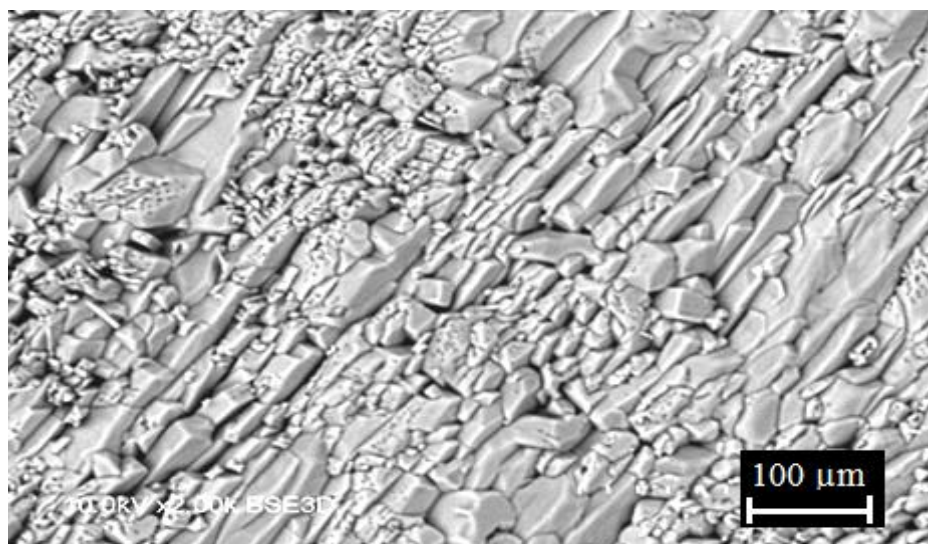
Рисунок 4.12 –СЭМ-изображения TiO_2 : а – микрошлиф, б – излом

На Рисунке 4.13 представлены СЭМ-изображения микрошлифов образцов после ИПС. На Рисунке 4.13а представлено СЭМ-изображение в режиме съемки поглощенных электронов, на Рисунке 4.13б – отраженных

электронов. При рассмотрении поверхности микрошлифа (Рисунок 4.13б) отмечена пластинчатая ориентированная структура и закрытая пористость. В среднем размеры частиц примерно одинаковые (крупные – 3–2,5 мкм, мелкие – 1–0,5 мкм), при спекании перемычек не образовалось. Структура формируется вытянутыми в одном направлении крупными зернами и находящимися между ними мелкими зернами, близкой к сферической форме. Мелкие зерна характеризуются наличием значительного количества пор не только по границам, но и внутри зерен.



а)

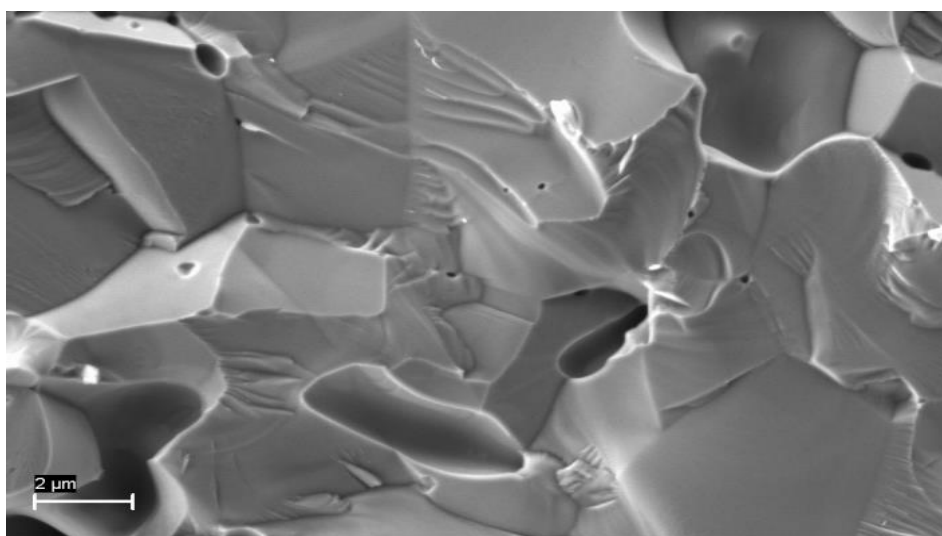


б)

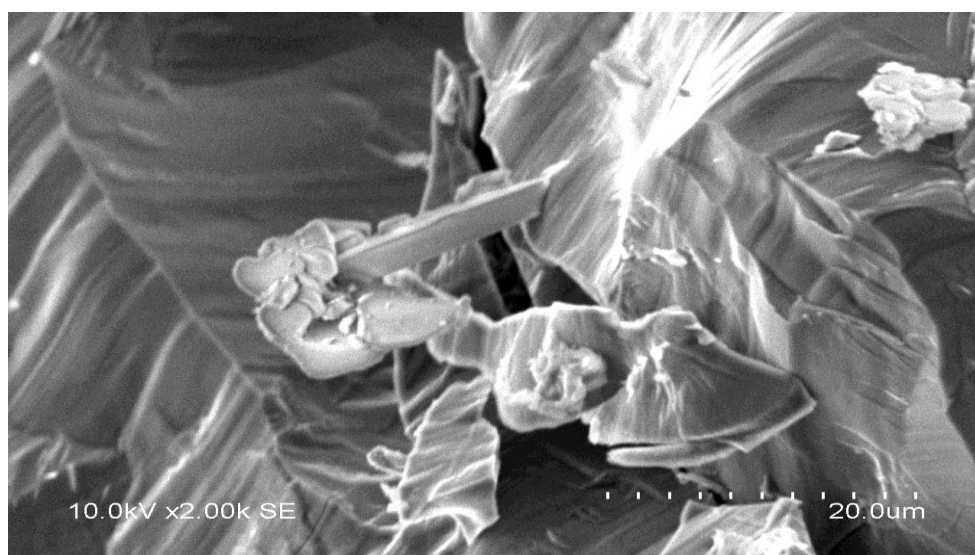
Рисунок 4.13 – СЭМ-изображения TiO_2 :

а – микрошлиф, увеличение 2300; б – микрошлиф. Увеличение 2000

На Рисунке 4.14 представлены СЭМ-изображения изломов образцов после высокотемпературного спекания (а) и ИПС (б). В структуре материала (Рисунок 4.14 а) наблюдаются поры и четкие границы агломератов, вдоль которых произошло разрушение. Излом материала, спеченного ИПС не дает возможности определить элементы структуры, т.к. носит характер случайного скопления крупных плохо спеченных слоистых агломератов. Связано это, по всей видимости, с условиями спекания порошковой засыпки.



а



б

Рисунок 4.14 – СЭМ-изображения изломов образцов TiO_2 : а – ВТП; б – ИПС. Увеличение 6000 (а) и 2300 (б)

При спекании наноразмерного диоксида титана высокотемпературным методом в атмосфере воздуха при 1350 °C материал представляет собой фазу рутил, структура получается с закрытой пористостью, достаточно окристаллизована и с детектируемыми слоями в агломератах. В структуре материала, вне зависимости от способа спекания, наблюдается схожий механизм разрушения, которое проходит вдоль границ агломератов. При использовании метода ИПС возможно получение керамики на основе диоксида титана, содержащей добавки углерода различных модификаций. Плотность образцов при ИПС равна 3.20 г/см³, при спекании на воздухе – 3.73 г/см³. Впоследствии возможна термическая обработка полученного материала с целью восстановления диоксида титана и выгоранием углеродных модификаций.

4.5 Воздействие постоянного магнитного поля на материалы из порошка диоксида титана в процессе их получения

В эксперименте использовали наноразмерный (лабораторный) и субмикронный (промышленный, марка ТУ 6-09-3811–79) порошки диоксида титана. Средний размер частиц порошков (вычисление по методу БЭТ) составил: у наноразмерного – 17–23 нм, у субмикронного – 200–220 нм. Активацию порошков перед прессованием проводили в планетарной мельнице «Санд» при соотношении «мельющие тела: порошок : р-р агара (0,5 %)» = 2:1:1. Образцы формовали при давлении прессования 200 МПа методом одноосного полусухого холодного прессования в стальной пресс-форме. В качестве временной технологической связки добавляли 4-х %-ный водный раствор поливинилового спирта марки ПВС 7/2 ГОСТ 10779-69 в количестве 10 % от массы навески порошка. Отжиг для удаления временной технологической связки проводили при 750 °C, спекание – в печи ВТП–0,6 на воздухе при температуре 1350 °C с изотермической выдержкой 1 ч.

Обработка магнитным полем проводилась, в процессе формования образцов, после следующих этапов: прессования, отжига при 750 °С и 950 °С. Использовали магниты, имеющие постоянное магнитное поле, с индукцией в 5 мкТл. Расположение магнитов и образца показано на Рисунке 4.15.

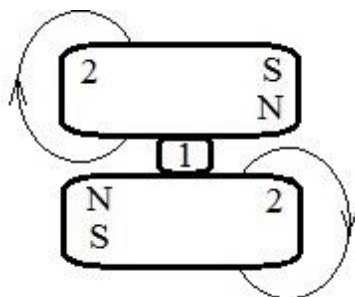


Рисунок 4.15 - Схема МВ:

1- образец; 2 - магниты

Образцы делили на четыре группы по времени магнитного воздействия (МВ) – результирующее воздействие по сумме всех этапов составило 0, 30, 90 и 180 мин. Измерение прочности при сжатии проводили по ГОСТ Р 24409-80. На Рисунках 4.16 и 4.17 представлены данные зависимости пористости и прочности при сжатии образцов от времени МВ.

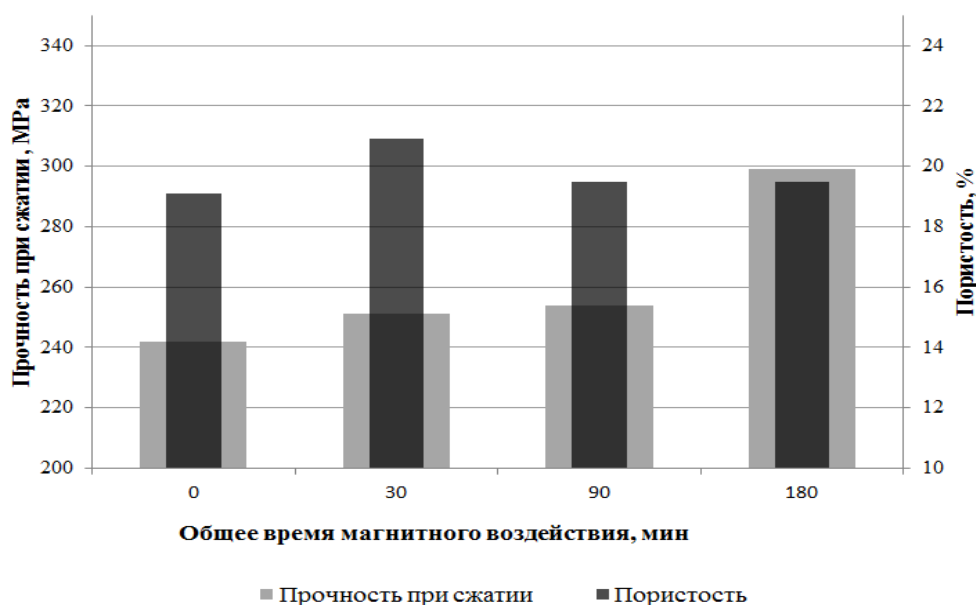


Рисунок 4.16 – Влияние МВ на прочность при сжатии и пористость образцов на основе субмикронного порошка

Доверительный интервал для пористости составил $\pm 2\%$, прочности при сжатии – ± 5 МПа. На Рисунке 4.16 видно, что при увеличении времени МВ происходит постепенное увеличение прочности образцов из субмикронного порошка без значительного изменения пористости.

Из Рисунков 4.16 и 4.17 видно, что образцы из наноразмерного порошка имеют пористость меньше в сравнении с образцами из субмикронного порошка. Установлено, что в общем случае пористость образцов из нанопорошка увеличивается под МВ, а в случае с образцами из субмикронного порошка – практически не меняется (Рисунок 4.17). Для уменьшения пористости образцов из нанопорошка необходимо МВ не менее 180 мин. Также установлено, что после МВ в течение 180 мин прочности образцов из обоих видов порошков становятся одинаковыми.

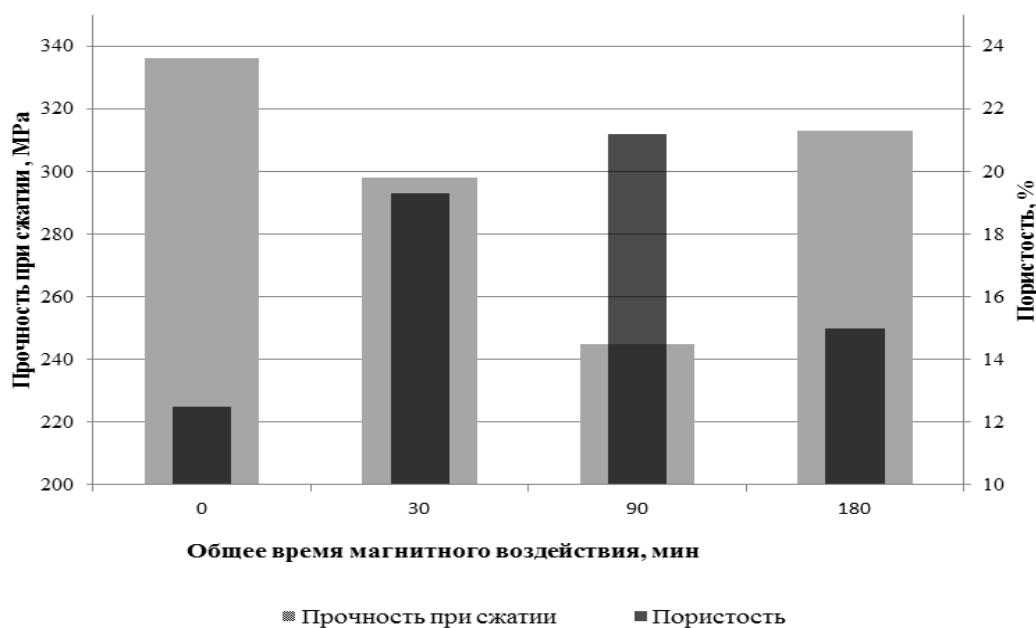


Рисунок 4.17 – Влияние МВ на прочность при сжатии и пористость образцов на основе нанопорошка

Стоит отметить, что под МВ пористость образцов из нанопорошка изменяется достаточно значительно. Данный факт свидетельствует о перестройке поровой структуры образцов при МВ.

Сравнение результатов исследования прочности при сжатии образцов представлено на Рисунке 4.18, измерения проводились по ГОСТ Р 24409-80. Как видно из Рисунка 4.18, прочность при сжатии выше у образцов на основе субмикронного порошка. При 180 минутном МВ на образцы у образцов из нанопорошка произошло уменьшение прочности при сжатии на 7%, а у образцов из субмикронного порошка – увеличение прочности при сжатии на 24%. У образцов из нанопорошка зафиксировано существенное снижение прочности при 30 и 90 мин. магнитного воздействия. Только после 180 мин. воздействия прочность вновь увеличивается.

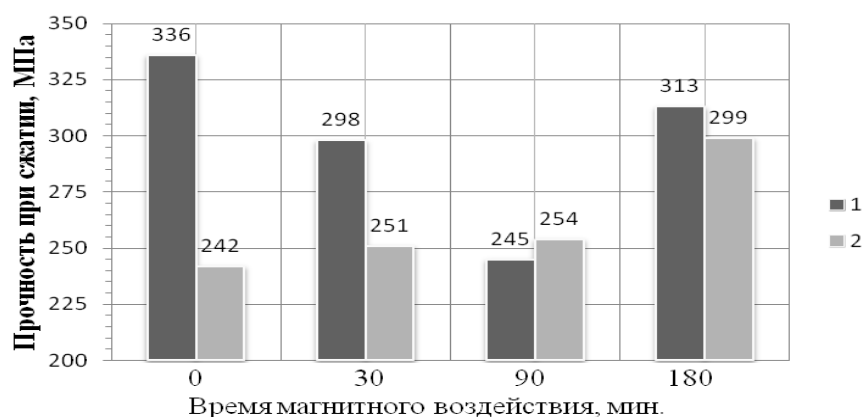


Рисунок 4.18 – Влияние МВ на прочность при сжатии образцов:

1 – из нанопорошка; 2 – из субмикронного порошка

При этом прочность материала без МВ не достигнута. Изменения плотности и прочности коррелируют у образцов из нанопорошка, но происходят независимо у образцов из субмикронного порошка.

Прочность образцов из субмикронного порошка без МВ существенно (почти на 100 МПа) меньше, чем у образцов из нанопорошка. На прочностные характеристики образцов из нанопорошка МВ оказывает положительное влияние только при 180 минутном воздействии. Прочностные характеристики образцов из субмикронного порошка возрастают с временем магнитной обработки и наиболее значительное увеличение прочности отмечено после 180 мин. Исходя из тенденции изменения прочности, можно

предположить, что при дальнейшем увеличении времени воздействия можно достичь увеличения прочности при сжатии до значений, свойственных изделиям из нанопорошков. Исследование спеченных образцов методом спектроскопии комбинационного рассеяния света не выявило никаких отличий у групп в зависимости от времени воздействия. Все группы представлены только высокотемпературной фазой рутил.

На Рисунках 4.19 и 4.20 представлены СЭМ-изображения керамических образцов при различном времени магнитного воздействия.

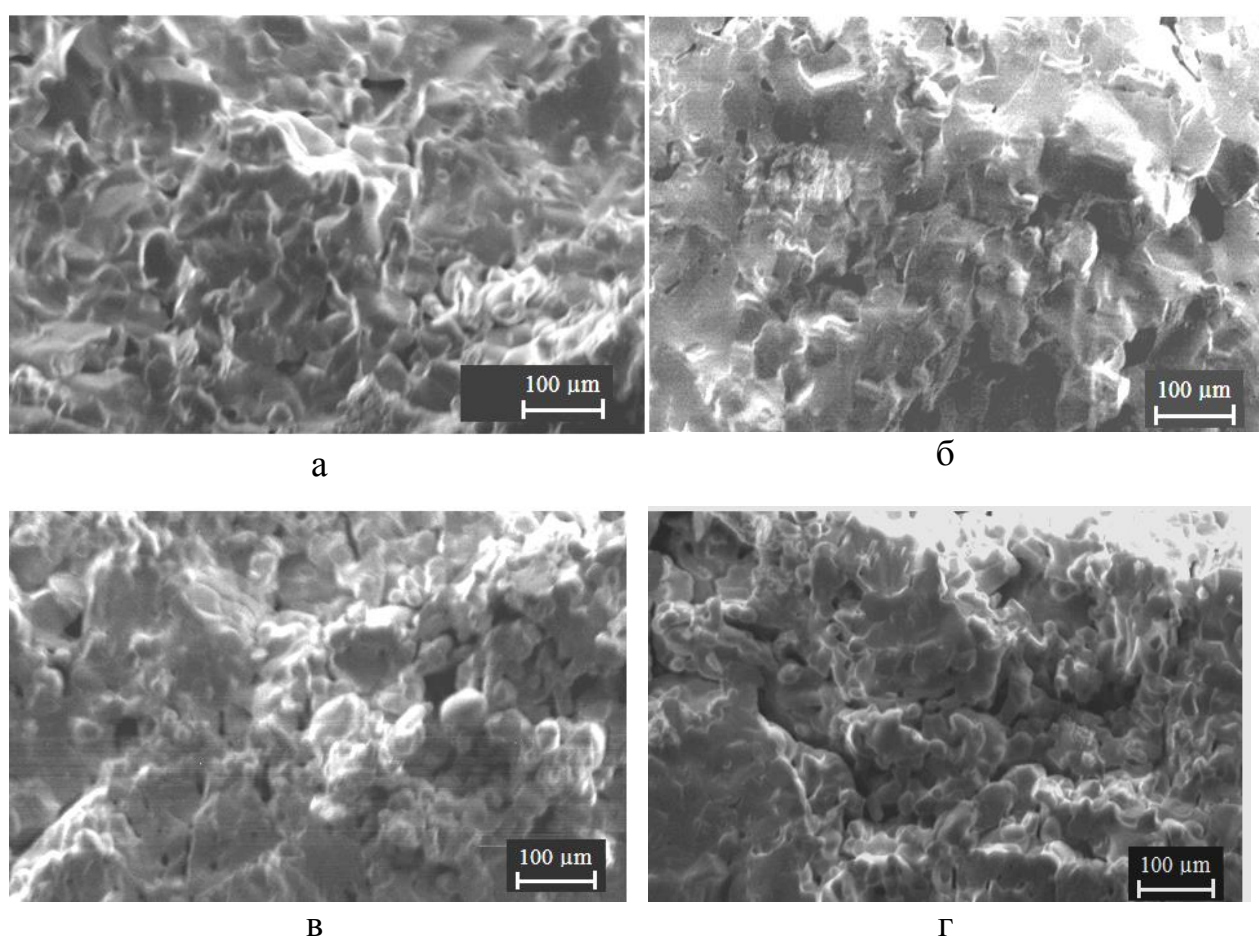


Рисунок 4.19 – СЭМ-изображения изломов образцов из нанопорошка:

а – без магнитного воздействия; б – 30 мин.; в – 90 мин.; г – 180 мин.

Материал на изломе образца из нанопорошка без МВ (Рисунок 4.19а) имеет значительное количество мелких пор, не связанных между собой. После 180 мин. воздействия постоянного магнитного поля – появление

трещиноватой структуры (Рисунок 4.19г). В результате МВ на изломе выделяются более мелкие структуры и зафиксировано слияние мелких пор. На Рисунке 4.20 можно отметить только изменение характера излома образцов из субмикронного порошка.

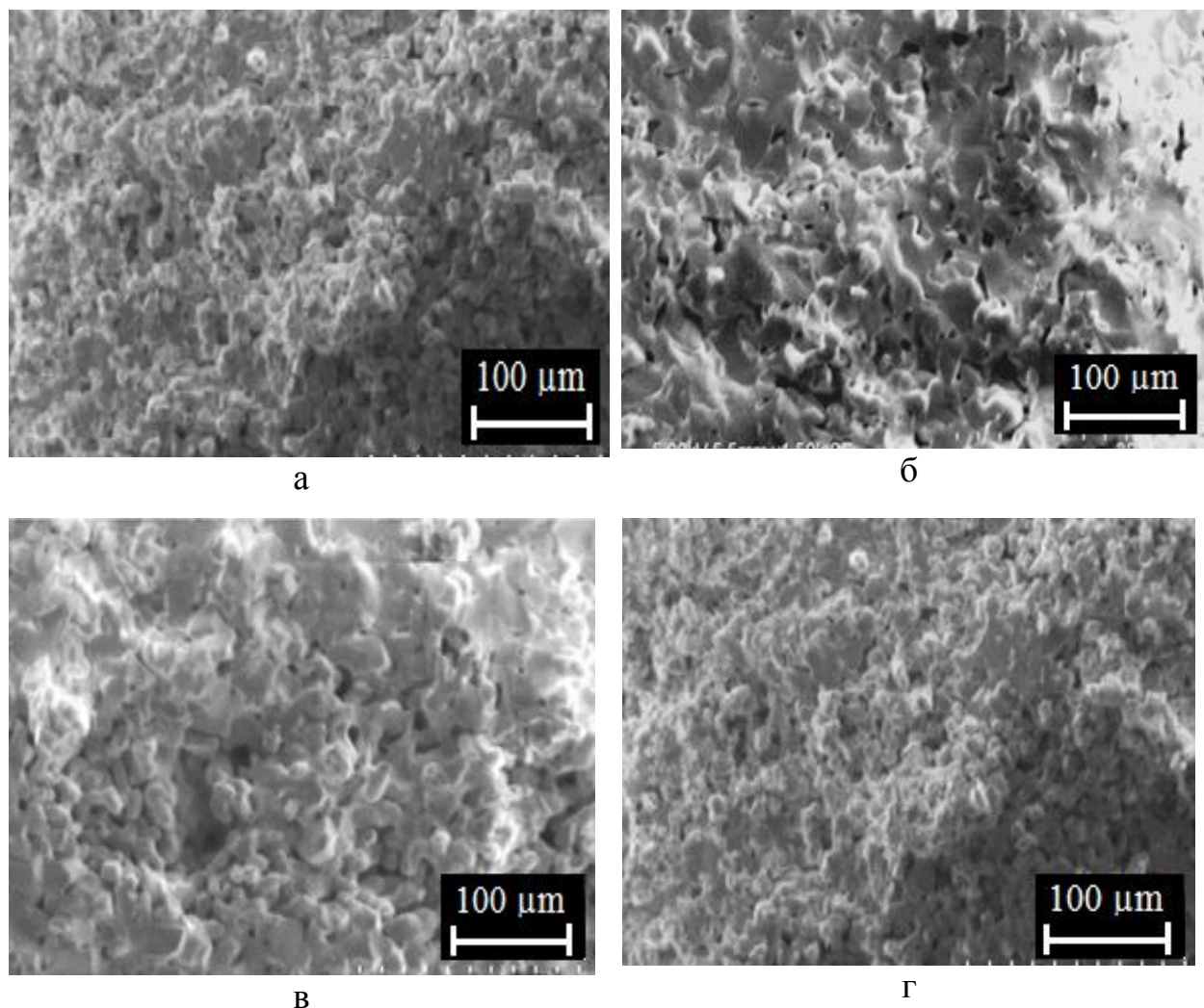


Рисунок 4.20 – СЭМ-изображения изломов образцов из субмикронного порошка:

а – без магнитного воздействия; б – 30 мин.; в – 90 мин.; г – 180 мин.

На образцах (Рисунок 4.19 б) видны структурные образования, по границам которых идет излом. Также наблюдаются поры различных размеров и форм, образовавшихся, скорее всего, в процессе МВ. Однако, в материале из субмикронного порошка (Рисунок 4.20 г) структура после

излома имеет равномерное чередование агломератов и пор. Поры имеют примерно одинаковый размер и сферическую форму.

Поры остаются неизменными. Таким образом, при магнитном воздействии происходит упорядочивание структуры диоксида титана, сопровождающееся в образцах из наноразмерного порошка также перестройкой структуры порового пространства. Отсутствие изменений пор в образцах из субмикронного порошка, по-видимому, связано с тем, что субмикронные порошки лучше прессуются и менее способны к каким-либо изменениям положения частиц и агломератов при внешних воздействиях, чем наноразмерные порошки.

На Рисунке 4.21 представлены дифрактограммы спеченных образцов из нанопорошка без дополнительного воздействия (Рисунок 4.21а) и с магнитным воздействием (Рисунок 4.21б).

На Рисунке 4.21в приведены данные из картотеки пакета программ для сбора и обработки данных *Shimadzu XRD-6000/7000 V5.21 (PDFNumber78-1510)*. На дифрактограммах идентифицируется рутил тетрагональной модификации с рентгенографической плотностью $4,28 \text{ г/см}^3$. Другие пики отсутствуют. Интенсивности основных пиков соответствуют данным картотеки. Соотношение интенсивностей пиков при 62° и 64° , соответствующих межплоскостным расстояниям $0,1477$ и $0,1449$ нм и относящихся к рентгенографическим плоскостям с индексами 002 и 310 , в спеченном материале равно $2,0$.

Аналогичную картину наблюдали и на дифрактограммах образцов из субмикронного порошка. Соотношение интенсивностей этих же пиков по данным из картотеки $0,98$.

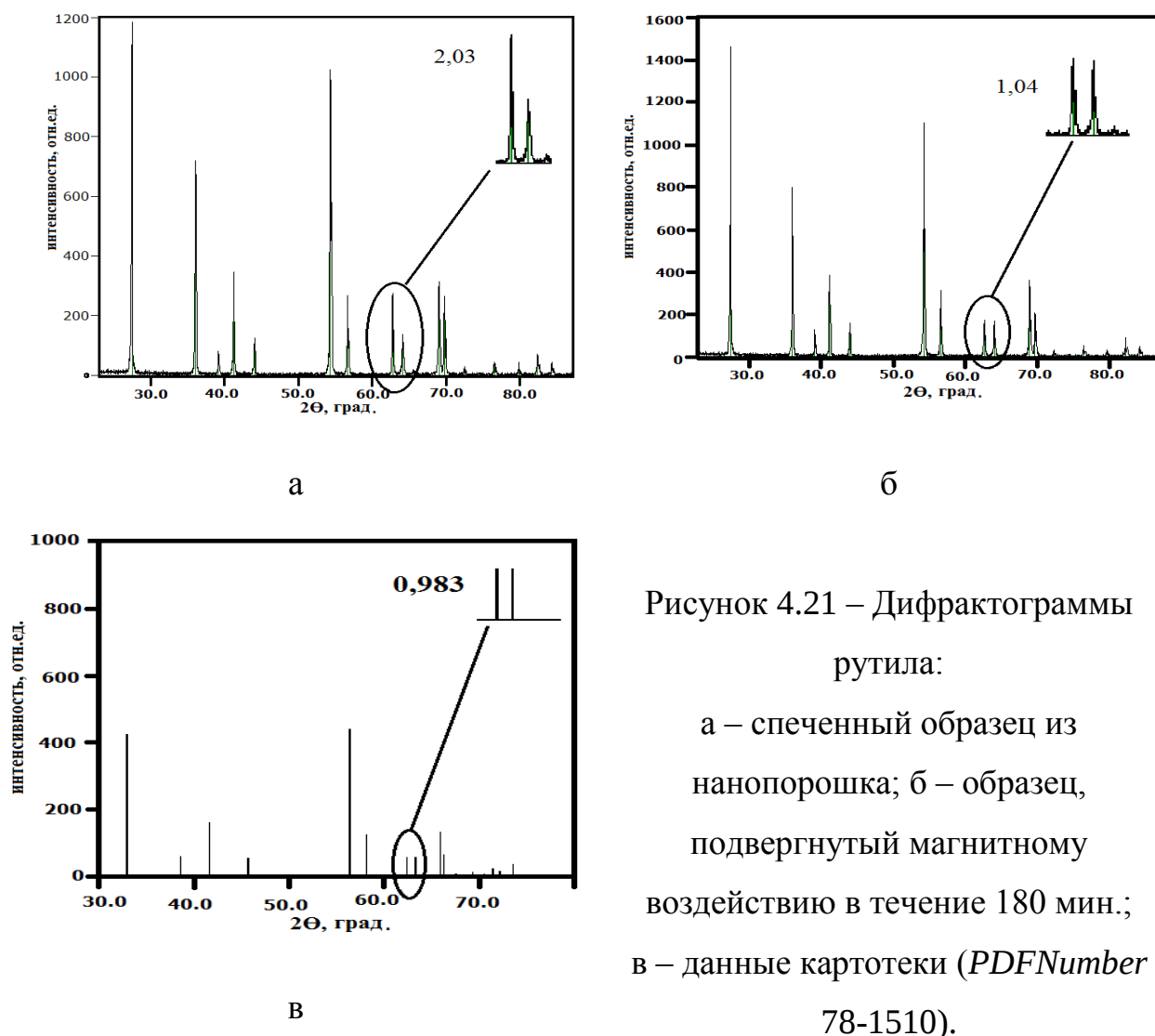


Рисунок 4.21 – Дифрактограммы рутила:

а – спеченный образец из нанопорошка; б – образец, подвергнутый магнитному воздействию в течение 180 мин.; в – данные картотеки (*PDFNumber* 78-1510).

Соотношение интенсивностей указанных пиков изменялось до 1,2 при 30 минутном МВ и до 1,0 при 90 и 180 минутном МВ. Таким образом, можно отметить изменение кристаллической структуры рутила после магнитного воздействия. Аналогичный результат отмечен в работе [11], авторы которой при обработке магнитным полем образцов из Al_2O_3 и ZrO_2 (Y_2O_3) зафиксировали восстановление геометрических форм микро- и нанокристаллов и их симметрии.

Таким образом, получены следующие результаты:

- в образцах из субмикронного порошка пористость почти не изменяется, а прочностные характеристики возрастают с увеличением времени магнитной обработки;

- в образцах из нанопорошка отмечено изменение пористости с 12 до 21 % (Рисунок 4.17), при этом с увеличением пористости снижается прочность образцов;

- МВ для образцов из наноразмерного порошка оказывает положительный эффект на прочностные характеристики только при 180 минутном (суммарном) воздействии.

4.6 Изучение ВПЯМ на основе диоксида титана

Пористые проницаемые керамические материалы широко используются в различных отраслях человеческой деятельности от аэрокосмической промышленности до медицины и пищевой промышленности [136; 137]. Методов получения их в настоящее время достаточно много: копирование синтетических и природных шаблонов, темплатный метод, метод вспенивания [138–141]. Материалы с открытой пористостью свыше 80 % и уникальными теплофизическими и аэродинамическими характеристиками часто получают методом дублирования полимерной матрицы (копирования синтетического шаблона) [142].

Для получения ВПЯМ необходимы минимальные структурные изменения материала. Связано это с тем, что после выгорания полимерной матрицы сформированная дублированием заготовка достаточно неустойчива, и любые процессы, происходящие в материале при спекании (фазовый переход, выгорание добавок и т.д.), могут отрицательно сказаться на качестве конечного продукта. Поэтому в исследовании использовали порошок диоксида титана в структурной модификации рутил, полученный при температурной обработке порошка в структурной модификации анатаз при 1000°C в течение 2 ч.

Механохимическая активация порошка проводилась в течение 30 мин в водной среде (при массовом соотношении : порошок : раствор : шары 1:1:2) с

добавлением 0,5 % (масс) раствора агар-агара в планетарной мельнице САНД в халцедоновых барабанах с халцедоновыми мелющими телами при скорости вращения 160 об/мин [143]. Для создания шликера в активированный порошок вводили 30 % (масс.) водного раствора ПВС с концентрацией (4 % масс). Полученный шликер представлял собой тиксотропную суспензию с пластической вязкостью 220–330 мПа·с (Рисунок 4.22).

Пористые проницаемые материалы получали методом дублирования полимерной матрицы. Заготовки из пенополиуретана подвергали травлению в фосфорной кислоте ($\text{pH}=2$) в течение 1 ч, после промывали в дистиллированной воде и сушили. Затем наносили шликер на полимерную матрицу.

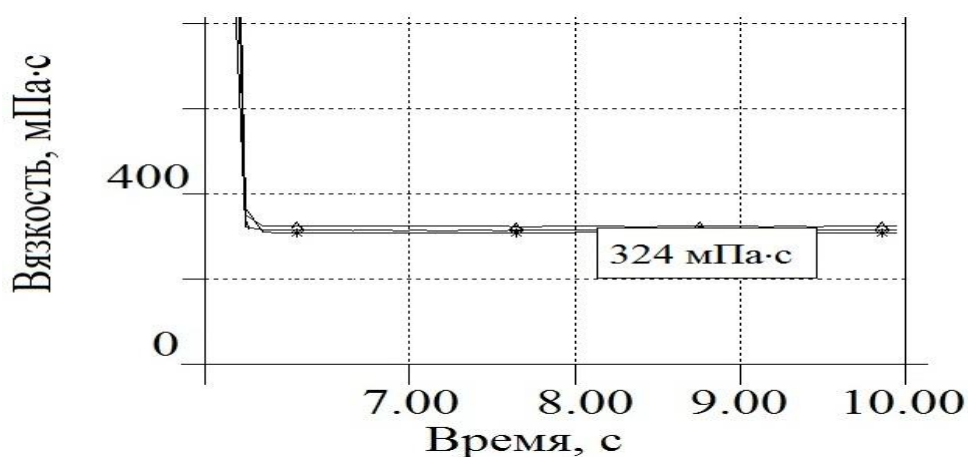


Рисунок 4.22– График зависимости вязкости шликера от времени при нагрузке (0.1–1 МПа)

Спекание образцов проводили на воздухе при температуре 1350 °С с изотермической выдержкой 2 ч. На Рисунке 4.23 представлен внешний вид готового пористого проницаемого материала на основе наноразмерного диоксида титана.

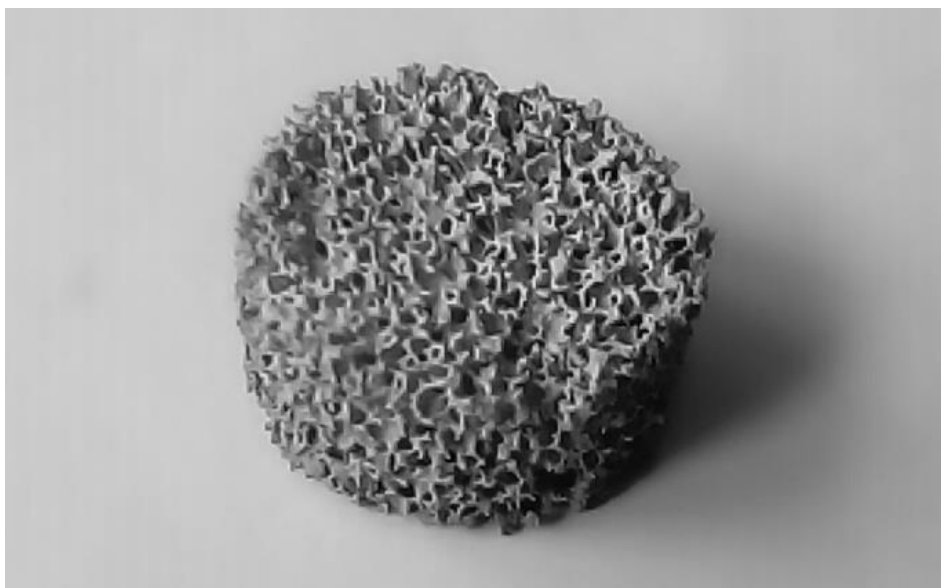


Рисунок 4.23– Внешний вид ВПЯМ диоксида титана

На Рисунке 4.24 представлены изображения микрошлифа структуры ВПЯМ, полученные на оптическом цифровом микроскопе Axiovert 40 MAT.

Средняя толщина перемычек составляет 100–200 мкм, средний размер ячеек – 500–800 мкм. Следует отметить, что при спекании, как и в случае с ВПЯМ на основе диоксида циркония рельеф поверхности перемычек достаточно сложный (Рисунок 4.25) и существенно отличается от гладкого рельефа перемычек ВПЯМ из порошков размером 1–10 мкм [144]. По-видимому, спекание осуществляется без присутствия жидкой фазы на границах контакта агломератов частиц, образованных при получении и активации нанопорошка.

Значительный интерес представляет и отсутствие внутри перемычек полостей, образовавшихся после выгорания ППУ и характерных для материалов с размером исходного порошка 1-10 мкм. Зафиксированы только следы наличия таких полостей (Рисунок 4.25), «залечившихся» в процессе спекания.

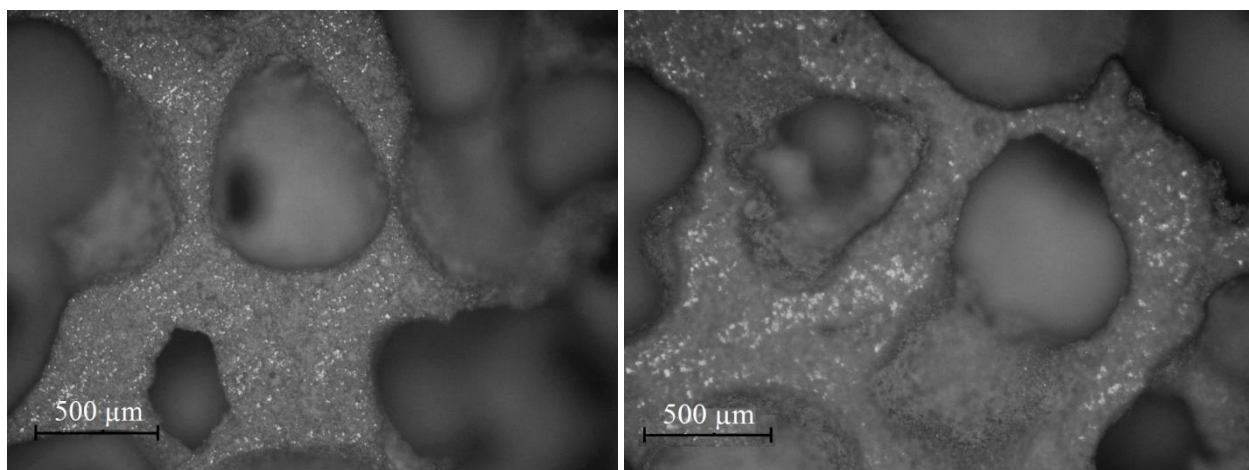
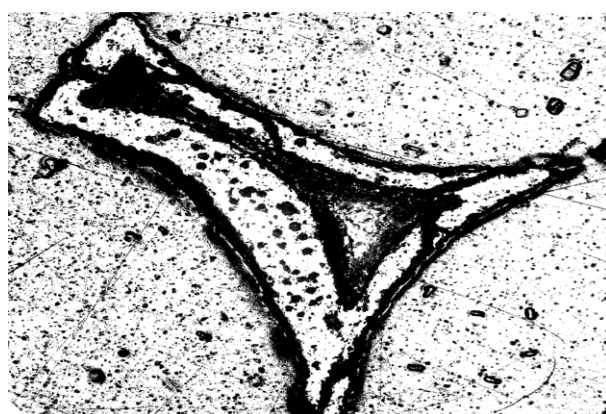
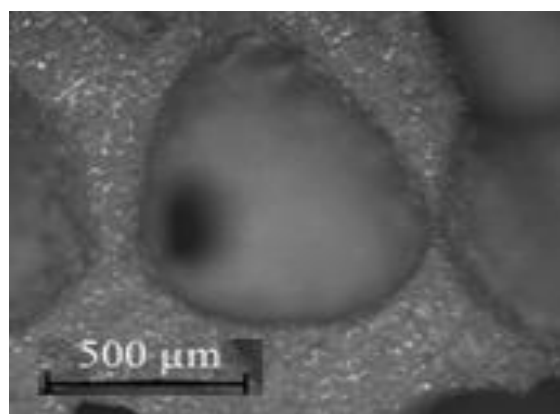


Рисунок 4.24–Изображения структуры ВПЯМ. Увеличение 100



а, x50



б, x100

Рисунок 4.25– Изображения перемычек ВПЯМ на основе микронного (а) и наноразмерного (б) керамических порошков

На Рисунке 4.26 показано изображение перемычки ВПЯМ на основе нанопорошка диоксида титана.

Характерные для пен каналы Плато-Гиббса в данном случае отсутствуют, что ещё раз подтверждает сделанный ранее вывод о том, что при спекании нанопорошка значительную роль играет самоорганизация частиц и агломератов в пределах образца на субмикронных и, по-видимому, даже микронных расстояниях. Отсутствие внутренней канальной пористости позволяет получить более однородный материал.

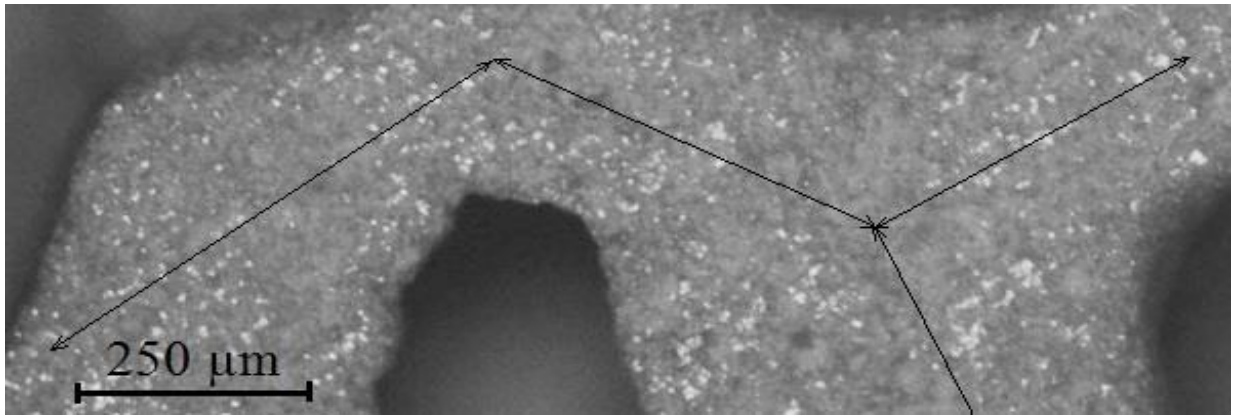


Рисунок 4.26– Изображение перемычки ВПЯМ на основе нанопорошка диоксида титана (стрелками отмечены остатки внутренних полостей перемычек)

Такой материал менее склонен к разрушению под действием агрессивных реагентов, которые воздействуют только на поверхность, не имея возможности проникнуть внутрь материала.

5 НАНЕСЕНИЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ ДИОКСИДОВ ТИТАНА

5.1 Разработка способа нанесения анатаза на поверхность функциональных материалов

Для нанесения на поверхность наноразмерного диоксида титана (фаза анатаз) проведен ряд экспериментов с целью отработки методики. Для нанесения покрытий использовали спеченные образцы диоксида титана. Образцы разделили на три группы в зависимости от химической и механической обработки. На первой группе механическая обработка отсутствовала, на второй группе проводилась на шлифовальной бумаге с размером зерна 200 мкм, на последней группе – на шлифовальной бумаге (последовательность 200-320-400 мкм). После этапа механической обработки, группы образцов прошли химическую обработку, включающую в себя щелочное травление (при временных интервалах 15, 30 и 60 минут), затем проводилась промывка в дистиллированной воде. Анатаз наносили путем погружения в золь, на основе тетрахлорида титана подготовленных образцов. Время выдержки при температуре окружающей среды 25 ± 3 °C составило 60 мин. При меньшем времени выдержки слой получался более тонким. Увеличение времени выдержки приводило к получению более рыхлого осадка на поверхности. Образцы с нанесенным слоем сушили и отправляли на температурную обработку в атмосфере воздуха при 550 °C.

Оценку результативности нанесения анатаза (Таблица 5.1) проводили многократным сканированием поверхности образцов методом спектроскопии комбинационного рассеяния света (КР-спектроскопии).

По результатам проведенного эксперимента получены следующие данные: на всех обработанных образцах зафиксирован анатаз; несколько вариантов обработки исходных образцов показали эффективное перекрытие фазы рутил фазой анатаз. Наиболее успешное нанесение получилось на образцах из I группы (35 %) и III группы (40 %). Отсутствие спектров, на

которых фиксируется только анатаз, возможно, связано с тем, что КР-спектроскопия позволяет определить только наличие хорошо окристаллизованных фаз. Аморфные или нестехиометрические фазы практически не идентифицируются.

Таблица 5.1 – Влияние условий подготовки поверхности на содержание анатаза на поверхности

Группа образцов	Механическая обработка	Содержание рутила (%) после травления в течение, мин.		
		15	30	60
I	нет	80	70	65
II	Шлиф.бумага. Размер зерна 200 мкм	75	90	80
III	Шлиф.бумага. Размер зерна 200-320-400 мкм	65	65	60

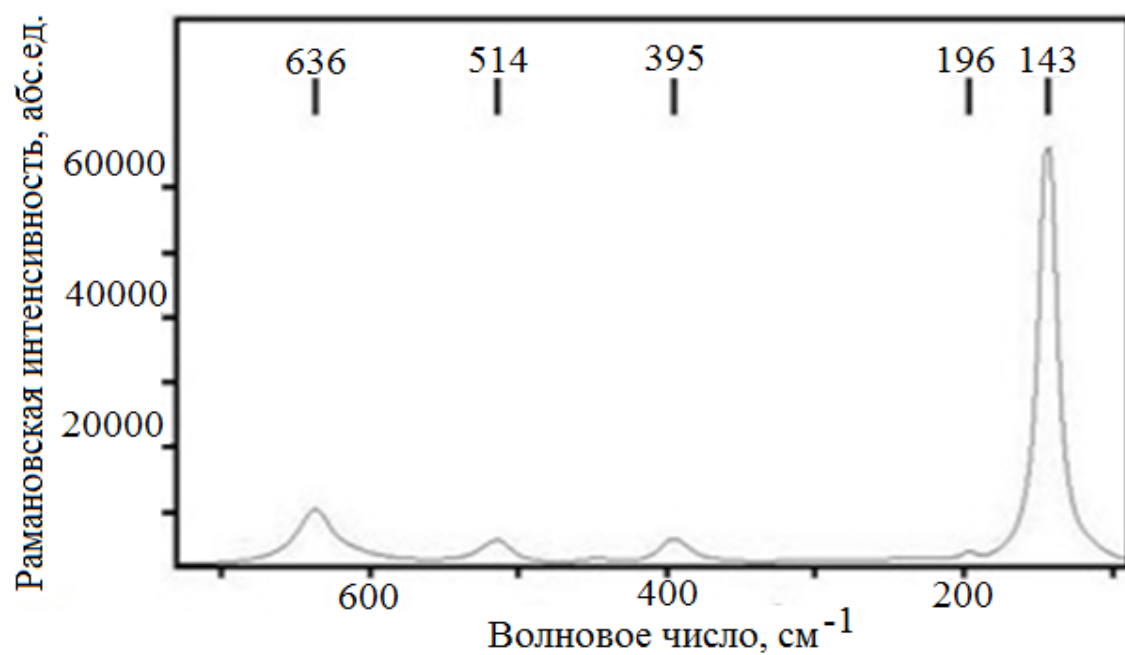
Таким образом, оптимальные условия подготовки поверхности для формирования слоя из модификации анатаз следующие: поверхность спеченного образца-основы (из наноразмерного диоксида титана) необходимо подвергнуть последовательной механической обработке с уменьшением зернистости шлифовальной бумаги от 200 до 400 мкм.

Далее следует осуществить химическое травление образцов в щелочи (рН=10) в течение 60 мин. и высушить образец. После этого можно проводить обработку в подготовленном золе.

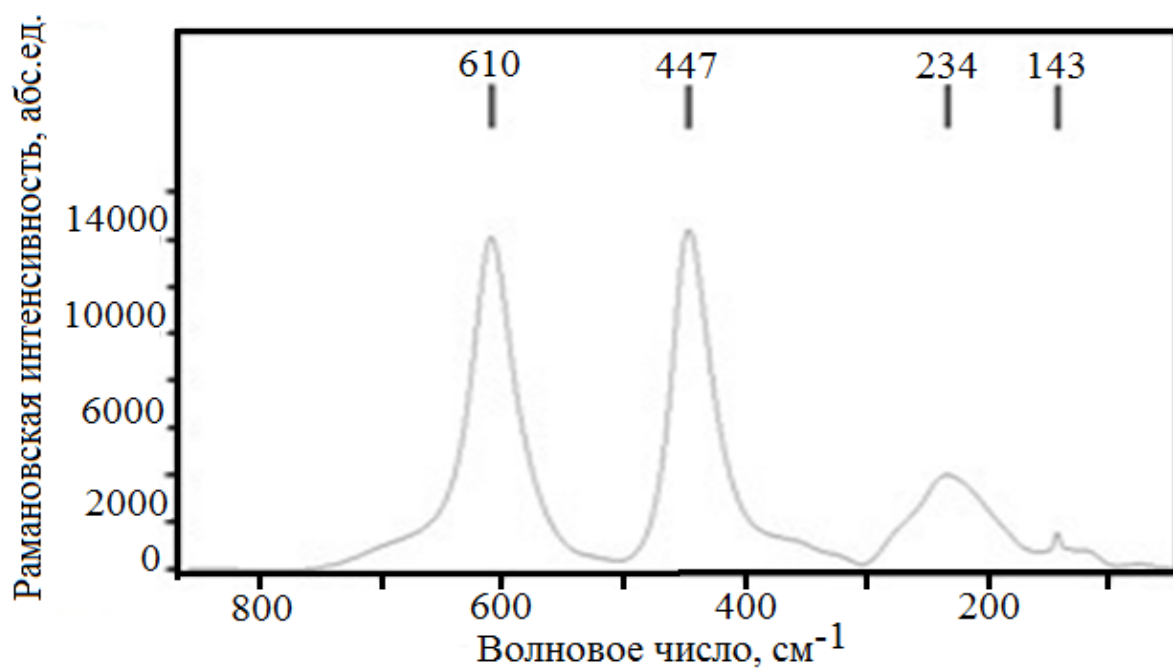
Следующий этап эксперимента – изучение модифицированной поверхности. Спеченные образцы разделили на две группы. Поверхность первой группы изменениям не подвергалась, на поверхность второй группы образцов нанесли слой из наноразмерного диоксида титана. Режим нанесения покрытия выбран на основании ранее проведенных экспериментов.

Исследованы образцы из диоксида титана без покрытия и с нанесенным покрытием с помощью КР-спектроскопии. На Рисунке 5.1 представлены КР-спектры анатаза (а) и рутила (б). Похожие спектры у

спеченных образцов (Рисунок 5.1б) и образцов с нанесенным анатазом (Рисунок 5.1а).



а)



б)

Рисунок 5.1 – КР-спектры анатаза (а) и рутила (б)

При исследовании нанесенного анатаза пик фазы анатаз при 145 см^{-1} детектируется по всей площади поверхности, однако в диапазоне $250 - 750\text{ см}^{-1}$ наблюдаются заметные изменения фазового состава в различных точках покрытия (Рисунок 5.2).

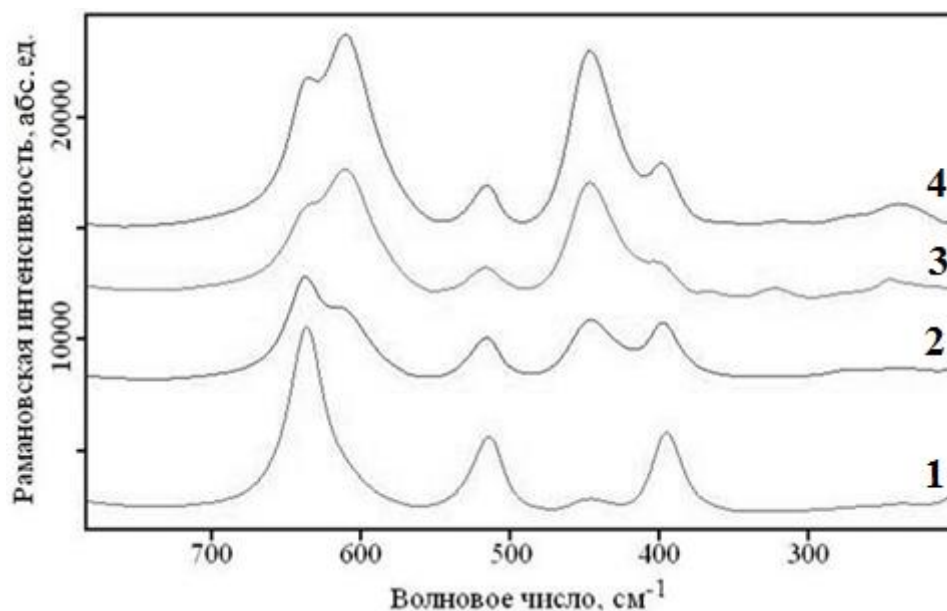


Рисунок 5.2 – КР-спектры в различных точках покрытия

На Рисунке 5.3 представлена обработка фрагментов КР-спектров в диапазоне волновых чисел $550-700\text{ см}^{-1}$ методом Левенберга-Марквардта с использованием функции Гаусса.

Обработанные спектры демонстрируют механизм роста анатаза на поверхности рутила. Условно данный процесс можно разделить на несколько этапов. Пик при 609 см^{-1} демонстрирует кристаллическую модификацию поверхности образца, представленную только фазой рутил (Рисунок 5.3 а). Далее при 639 см^{-1} возникает пик фазы анатаз (Рисунок 5.3 б), образующий с более интенсивным пиком рутила один дуальный пик. С увеличением толщины покрытия происходит заметное увеличение интенсивности пика анатаза (639 см^{-1}) относительно пика рутила (Рисунок 5.3 в).

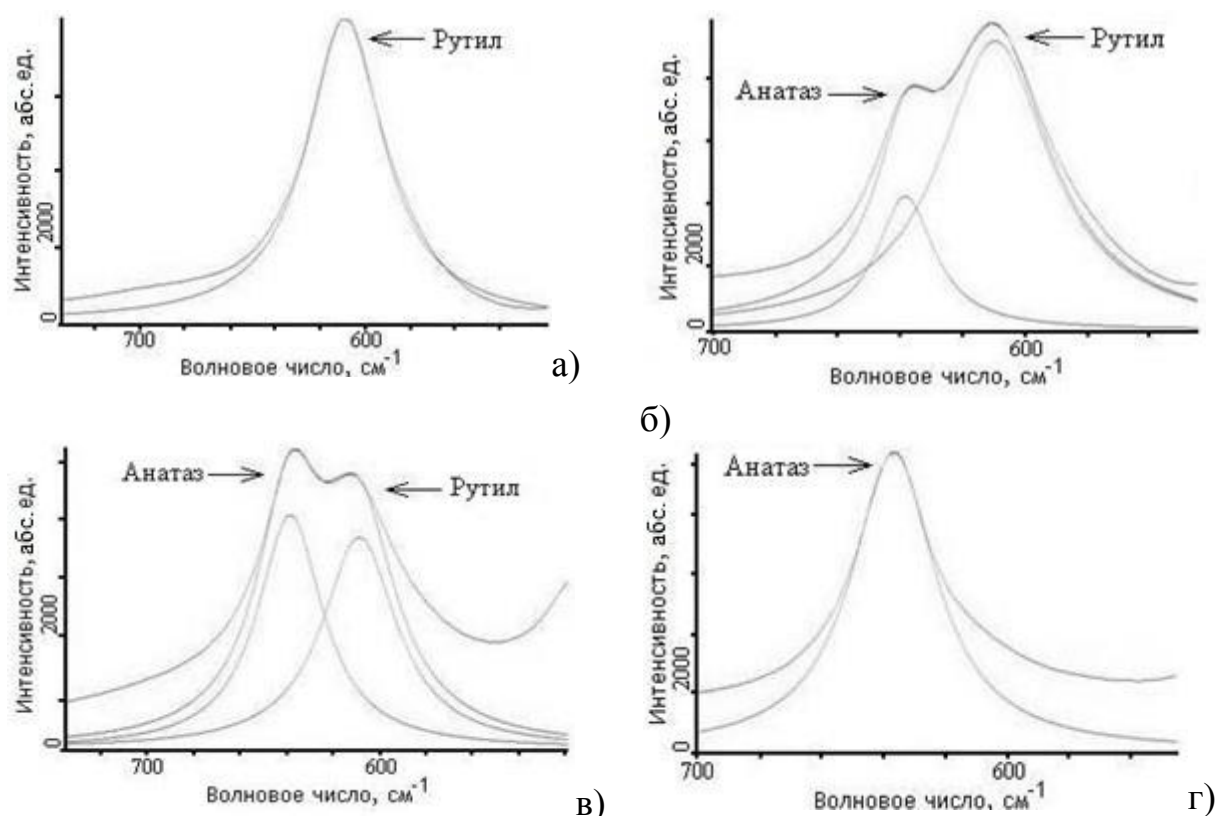


Рисунок 5.3— Рост слоя (фаза анатаз) на материале-основе (фаза рутил)

Завершающей стадией является полное перекрытие поверхности образца нанесенным покрытием, представленным только структурной модификацией анатаз (Рисунок 5.3 г). Следует заметить, что все приведенные варианты существуют в покрытии одновременно. При этом характерный интенсивный пик модификации анатаз при 145 см⁻¹ присутствует на всех КР-спектрах.

Морфология поверхности, изученная с использованием СЗМ (прибор - Dimension Icon, режим исследования – атомно-силовой, полуконтактный режим), представлена на Рисунке 5.4.

На снимках видно, что анатаз почти полностью перекрывает материал-основу. Однако, по-видимому, не весь анатаз достаточно хорошо окристаллизован, что затрудняет его обнаружение методом КР-спектроскопии.

Представлены СЭМ-изображения профиля полученного слоя анатаза (Рисунок 5.5) и общего вида (Рисунок 5.6).

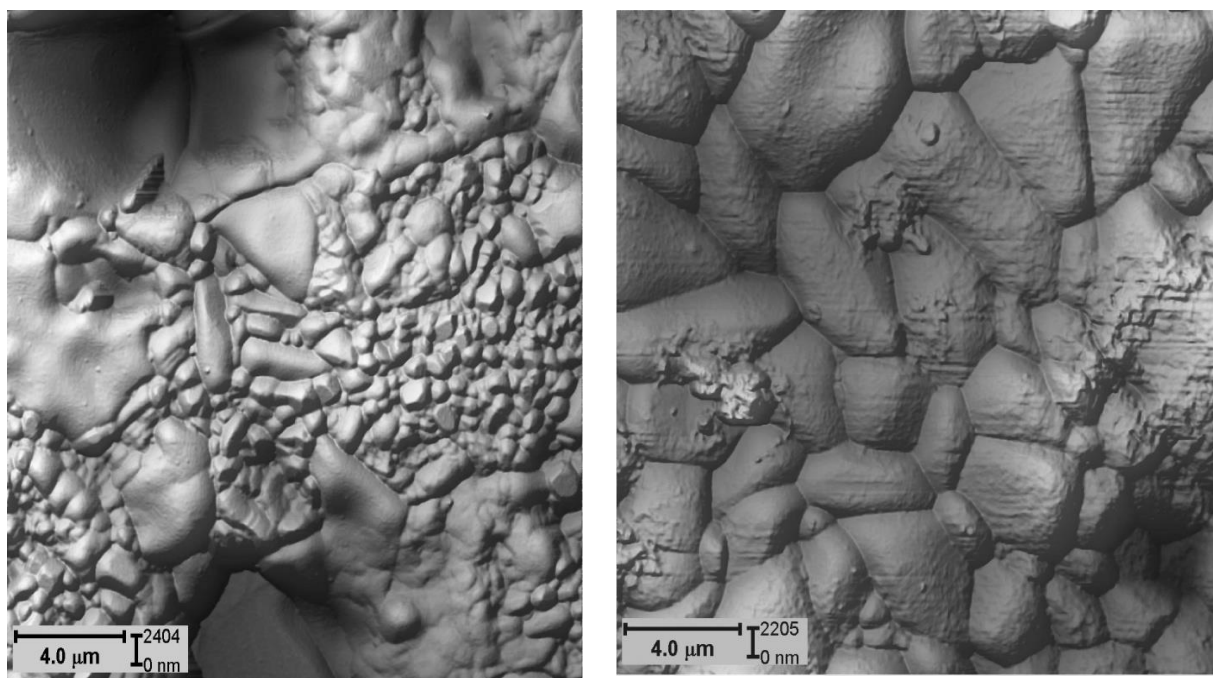


Рисунок 5.4 – Изображение поверхности диоксида титана (рутил) до нанесения (слева) и после нанесения анатаза (справа)

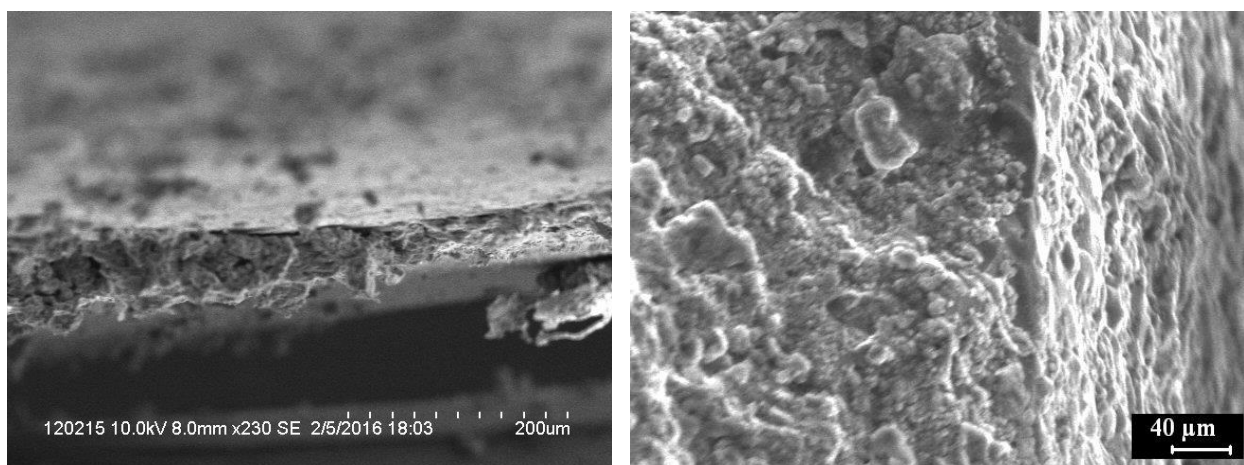


Рисунок 5.5 – СЭМ изображения профиля слоя анатаза

Толщина слоя составляет 60 ± 15 мкм. Изображения поверхности подтверждают полученные ранее результаты КР-спектроскопии о частичном или полном перекрытии фазой анатаз рутиловой основы.

Нанесенный слой представлен пластинчатыми структурами, которые наслаиваются друг на друга, образуя так называемые «островки». Также наблюдаются участки, где рост покрытия из анатаза находится в начальной

стадии и видна поверхность-основа из спеченного диоксида титана в фазе рутил. Таким образом, нанесение анатаза на рутил из золя и рост покрытия происходит по островковому механизму Фольмера-Вебера или смешанному механизму Странски-Крастанова [145;146].

Дифрактограммы образцов без покрытия и с покрытием представлены на Рисунке 5.7.

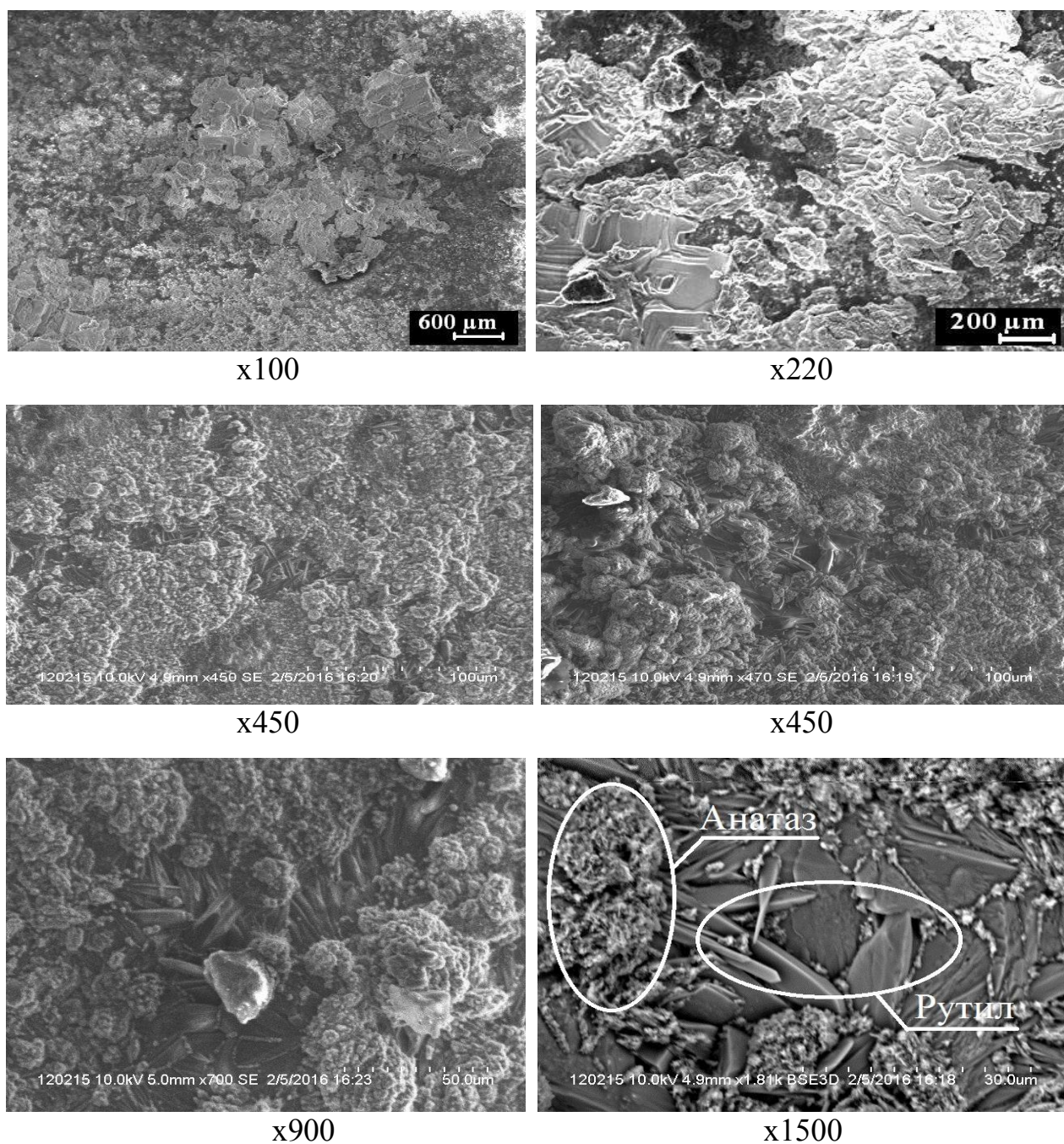


Рисунок 5.6 – СЭМ-изображения поверхности покрытия

Поверхность исходного материала монофазная и представлена только диоксидом титана в фазе рутил (*PDFNumber73-1765*). В спектре образца с покрытием зафиксировано появление наряду с рутилом пиков анатаза (Рисунок 5.76).

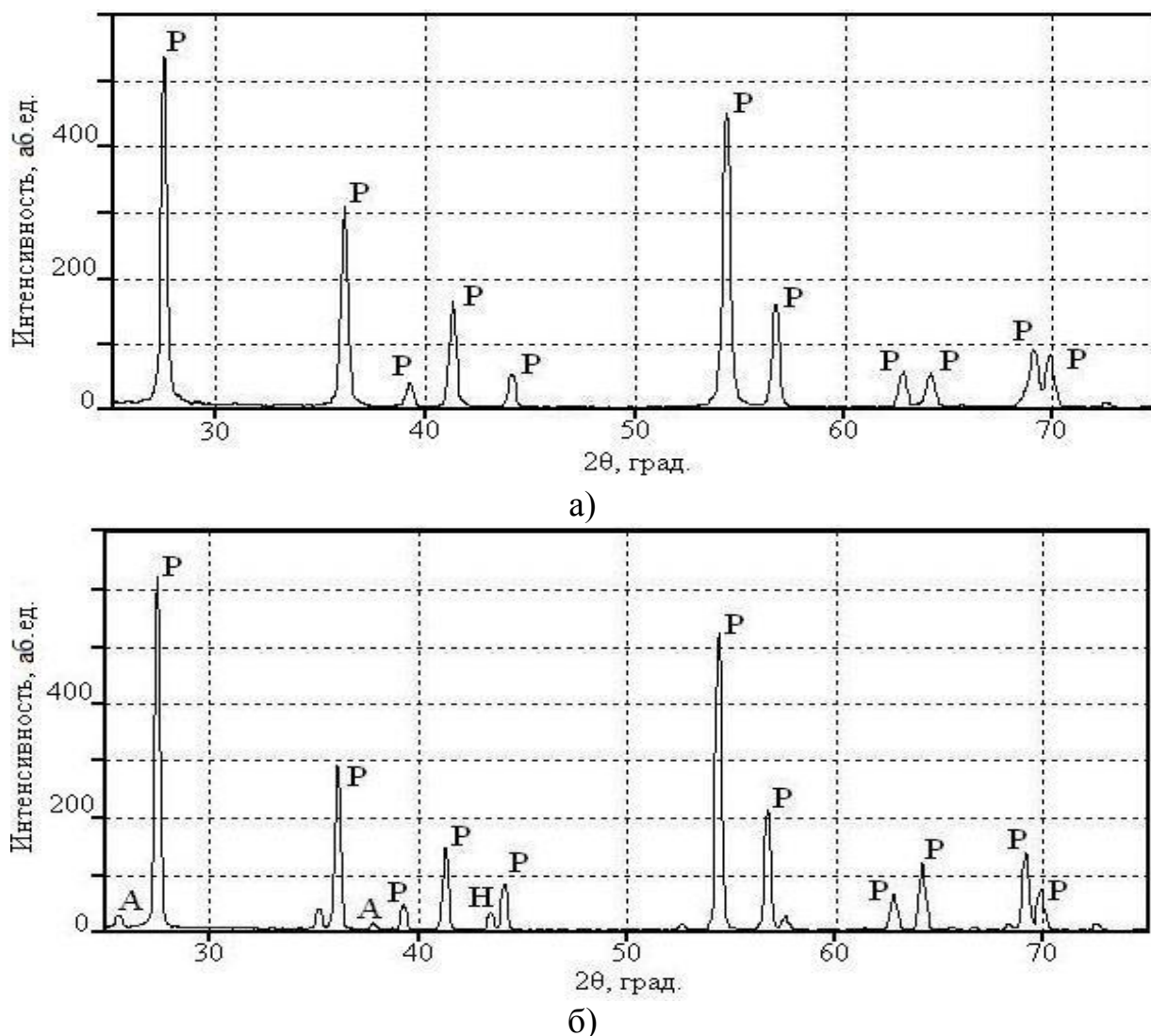


Рисунок 5.7 – Фрагменты дифрактограмм исходных образцов(а) и образцов с покрытием (б)

Пики, соответствующие межплоскостным расстояниям $d_a=0.25$ и 0.38 нм (пики с обозначением А) относятся к фазе анатаз (*PDFNumber1-562*), пик при $d_a=0.43$ нм (пик с обозначением Н) – нестехиометрическая фаза диоксида титана (*PDFNumber43-1295*), пики при $d_a=0.35$, 0.52 , 0.57 нм – не идентифицируются.

Таким образом, перечисленные пики характеризуют нанесенный слой из наноразмерного диоксида титана, который представлен как фазой анатаз, так и нестехиометрическими сложными структурами диоксида титана. Может быть также отмечено искажение кристаллической решетки рутила, выраженное, в частности, в изменении соотношения интенсивностей некоторых близлежащих пиков. Так, например, соотношение интенсивностей пиков, соответствующих межплоскостному расстоянию $d_{\alpha}=0.62$ нм и $d_{\alpha}=0.64$ нм в исходном материале равно 1.4, после нанесения покрытия – 2.6, а пиков с $d_{\alpha}=0.690$ нм и $d_{\alpha}=0.697$ нм – 1.0 и 1.9 соответственно.

В ходе эксперимента покрытие также удалось нанести на стоматологический титановый штифт (*NORDIN*, Швейцария). Отличие от вышеупомянутого способа заключается в создании на поверхности имплантата слоя оксида титана (фаза рутил), на который впоследствии наносится фаза анатаз. Для образования оксида титана проводилось химическое травление имплантата в фосфорной кислоте (рН=4) в течение 60 мин. После имплантат промывали в дистиллированной воде, сушили и проводили термическую обработку при 800 °С (скорость нагрева 400 °С/мин, выдержка 60 мин) [147]. По данным КР-спектроскопии установлено, что полученный в результате температурной обработки оксидный слой представлен структурной фазой рутил. Далее на фазу рутил наносили фазу анатаз. Схема модифицированной поверхности имплантата представлена на Рисунке 5.8.

Проведена оценка силы адгезии между оксидным слоем с нанесенным анатазом и поверхностью титанового имплантата. Адгезию покрытия определяли методом нанесения царапины (scratch-test) на приборе Revatest Scratch XpressPlus (CMS Instruments, Switzerland) методом Роквелла с применением алмазного индентора (радиус 200 мкм).

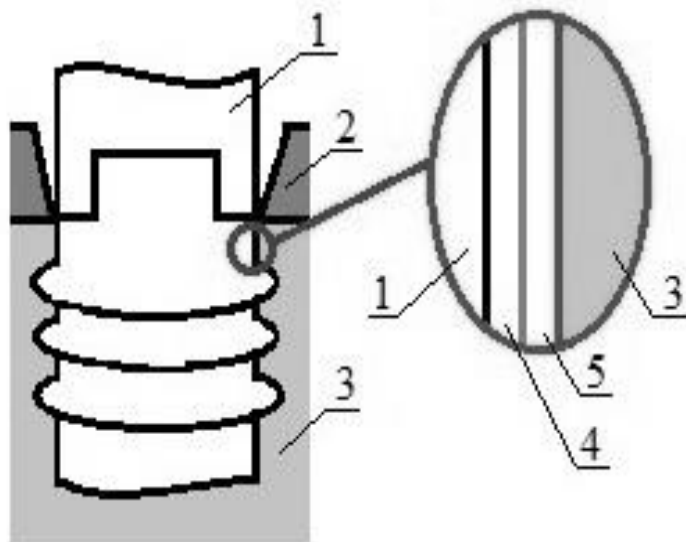


Рисунок 5.8 - Схематичное изображения титанового имплантата с модифицированной поверхностью: 1 - имплантат; 2 - кортикальный слой кости; 3- губчатый слой кости; 4 - слой оксида титана (фаза рутил); 5 - слой оксида титана (фаза анатаз)

СЭМ-изображение кортикального (внешнего) слоя и губчатого (внутреннего) слоя кости изображены на Рисунке 5.9 [148].

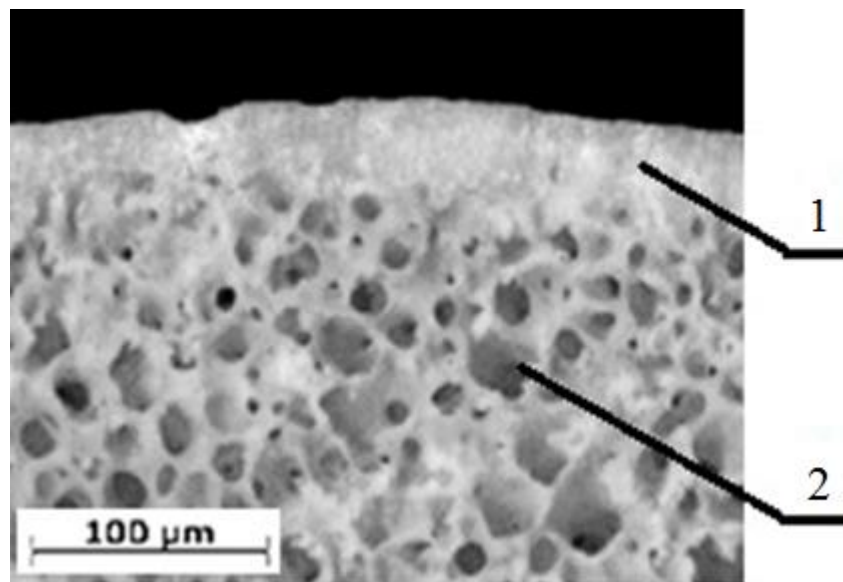


Рисунок 5.9 - СЭМ-изображение кортикального слоя (1) и губчатого слоя (2) кости

Получен график зависимости акустического сигнала от нагрузки (Рисунок 5.10а) и изображение поверхности с нанесенной царапиной (Рисунок 5.10б).

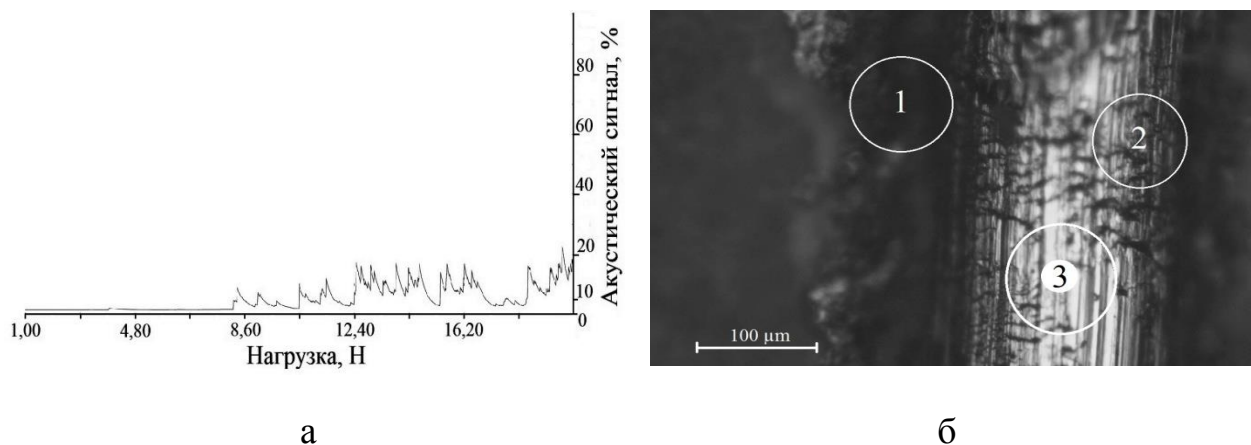


Рисунок 5.10 - Зависимость акустического сигнала от нагрузки (а) и изображение поверхности с нанесенной царапиной (б)

Установлено, что начало отслоения модифицирующего слоя от материала-основы происходит при нагрузке в 8.6 Н. Расчет силы адгезии проводился по формуле 5.1 [100]:

$$F_{\text{адг}} = P / \pi a \sqrt{r^2 - a^2} \quad (5.1)$$

где P - нагрузка при отрыве; a - ширина канала царапины; r - радиус иглы.

Сила адгезии между оксидным слоем (фаза рутил) и титановой основой составила $6,3 \pm 0,1$ МПа, после нанесения анатаза сила адгезии снизилась до $4,9 \pm 0,1$ МПа.

Исследован фазовый состав поверхности после нанесения царапин (Рисунок 5.11). Установлено, что в центре канавки (Рисунок 5.11 б, зона 3), на границе канавки (зона 2) и на модифицированной поверхности (зона 1) присутствуют как характерные пики фазы рутил (609 см^{-1} , 446 см^{-1}) так и пики фазы анатаз (515 см^{-1} , 142 см^{-1}). Наличие пиков рутила и анатаза

указывает на то, что даже после значительного механического воздействия на поверхность титанового имплантата её модифицирующие компоненты остаются.

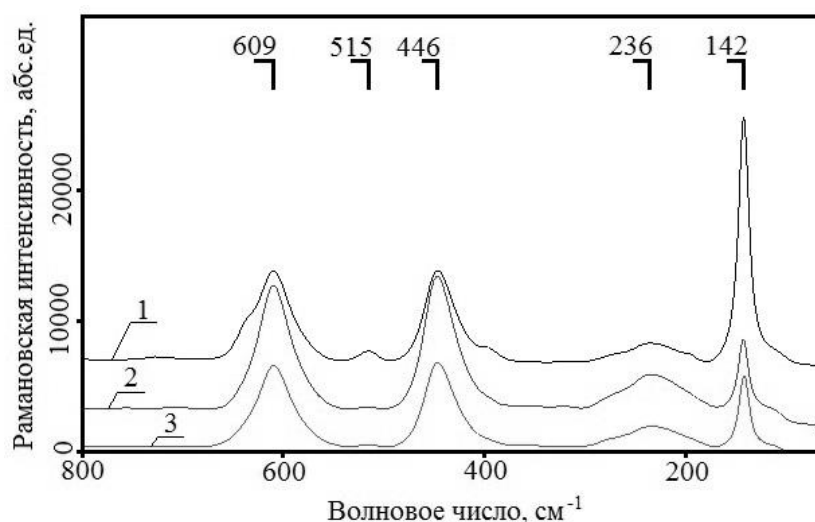


Рисунок 5.11 - КР спектры в области scratch-теста

С помощью оптического микроскопа (Рисунок 5.12) исследовали профиль титанового имплантата с модифицированной поверхностью.

Установлено, что средняя толщина оксидного слоя (фаза рутил) составляет 15 ± 5 мкм, средняя толщина слоя анатаза – 70 ± 10 мкм.

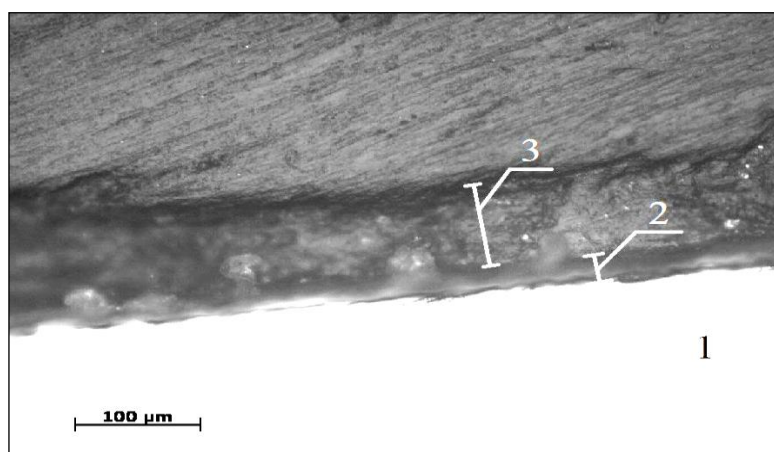


Рисунок 5.12 – Снимок профиля имплантата с модифицированной поверхностью: 1 - материал-основа; 2 - оксидный слой (фаза рутил); 3 - оксидный слой (фаза анатаз)

Как известно, во время медицинского вмешательства стараются не допускать прямого контакта между кортикальной костью и имплантатом. Поэтому основной контакт резьбовой части имплантата происходит с губчатой костью. Из литературных данных известно [149], что прочность губчатой кости равна 1,2 МПа при пористости не более 40 %. Таким образом, адгезионные характеристики модифицированной поверхности имплантата являются допустимыми для внедрения в костные ткани.

5.2 Влияние порошка диоксида титана на свойства конструкционного материала для базисов протезов-обтураторов верхней челюсти

В течение 2016 года сотрудниками кафедры ортопедической стоматологии на базе стоматологической поликлиники Клинического многопрофильного медицинского центра (КММЦ) Пермского государственного медицинского университета имени академика Е.А. Вагнера проведена серия исследований, направленных на улучшение качества ортопедического лечения больных с приобретенными дефектами верхней челюсти с использованием новых технологий и материалов.

В качестве конструкционного материала для изготовления сложно-челюстных протезов был выбран термопластичный полиамид Vertex ThermoSens (Vertex-Dental B.V., Нидерланды; ISO-Сертификат 9001:2008). В настоящее время его используют для изготовления частичных и полных съёмных протезов, но не для сложно-челюстных протезов, т.к. материал считается недостаточно прочным. Для улучшения прочностных характеристик в состав полимерного материала вводили наноразмерный порошок диоксида титана в форме анатаза, полученный на кафедре «Материалы, технологии и конструирование машин» Пермского национального исследовательского политехнического университета, в количестве 1 % (масс.) [150].

Исследование прочностных характеристик и биомеханический анализ предложенного материала проводили в Центре экспериментальной механики и на кафедре теоретической механики и биомеханики Пермского национального исследовательского политехнического университета [151; 152]. Определены прочность на изгиб и модуль упругости. Результаты исследования экспериментальных образцов из полимера с введенным в состав наноразмерным порошком анатаза показали увеличение максимального напряжения на 8,4 %, а модуля Юнга на 7,2 % по сравнению с исходным полимером.

По результатам исследований сделано заключение о технически легко выполнимой возможности изготовления облегченных конструкций сложно-челюстных протезов из гипоаллергенного полиамидного материала Vertex ThermoSens модифицированного наноразмерным анатазом. Общее количество изготовленных в 2016 году ортопедических конструкций 35, из них пациентам с приобретенными дефектами челюстей выполнено 8 сложно-челюстных протезов, среди которых на верхнюю челюсть – 4.

5.3 Антибактериальные свойства модифицированной поверхности

Появление новых материалов для изготовления ортопедических конструкций, включая имплантационные системы, сопровождается ростом опасности возникновения инфекций [153; 154], возбудителями которых чаще всего являются коагулазонегативные стафилококки. Их отличительной биологической особенностью является способность к образованию сообществ микроорганизмов – биопленок [155; 156], имеющих повышенную устойчивость к действию лекарств и существенно усложняющих борьбу с инфекциями.

Антибактериальные свойства модифицированной поверхности (с нанесённой фазой анатаз) исследовали сотрудники Лаборатории биохимии развития микроорганизмов Института экологии и генетики микроорганизмов УрО РАН (г. Пермь) под руководством заведующего лабораторией, к.м.н.,

доцента В.П. Коробова. Для экспериментов использовали образцы спеченного рутила с покрытием и без него.

Образцы для проведения исследований были получены на кафедре «Материалы, технологии и конструирование машин» Пермского национального исследовательского политехнического университета и представляли собой диоксид титана в виде таблеток диаметром 5 мм и высотой 1,5 мм с слоем фазы анатаз и без него. Результаты проведенных исследований представлены в Приложении А.

Полученные данные [157; 158] позволили сделать следующие выводы:

- нанесение наноструктурированного слоя анатаз на поверхность диоксида титана достоверно снижает биомассу образовавшихся биопленок *Staphylococcus epidermidis* 33 при двухсуточном культивировании в 2,5 раза.
- одновременно происходит существенное, более чем в три раза, уменьшение количества жизнеспособных клеток *Staphylococcus epidermidis* 33.

Эксперименты, проведенные на кафедре ортопедической стоматологии Пермского государственного медицинского университета им. Е.А. Вагнера с использованием в качестве образцов стандартных титановых штифтов, подтвердили, что аналогичных результатов можно достичь и при обработке титана или его сплавов для формирования слоя рутила с дальнейшим нанесением фазы анатаз [159].

Полученные результаты имеют практическое значение для использования полученных экспериментальных результатов в клинической стоматологии в качестве способа ингибирования образования бактериальных пленок на поверхностях предложенных конструкционных материалов из диоксида титана и титана.

5.4 Остеоинтеграционные свойства модифицированной поверхности

На кафедре ортопедической стоматологии Пермского государственного медицинского университета им. Е.А. Вагнера изучены показатели лейкоцитарной формулы крови опытных животных (крыс-самцов) при внутримышечной имплантации образцов с слоем из наноструктурированного анатаза, в том числе обработанного низкомолекулярным пептидом варнерином. Результаты исследований [160; 161] приведены в Приложении Б. В ходе эксперимента не отмечено случаев гибели животных. Полученные данные позволяют сделать следующие выводы:

- Имплантированные образцы диоксида титана (рутила) без слоя анатаза вызывают незначительный лейкоцитоз.
- Имплантация образцов с фазой анатаз на поверхности не сопровождается статистически значимым увеличением количества лейкоцитов.
- При имплантации экспериментальных образцов диоксида титана с модифицированной поверхностью (покрытие на основе диоксида титана в фазе анатаз) и обработкой антибактериальным пептидом варнерином не наблюдается увеличения количества эозинофилов, нейтрофилов, моноцитов в сравнении с имплантированным медицинским стеклом.

Таким образом, имплантация образцов диоксида титана не вызывает значимых изменений крови экспериментальных животных.

Проведено исследование костной ткани опытных животных после операции внутрикостной имплантации экспериментальных образцов в тело нижней челюсти морских свинок. Результаты гистологического исследования приведены в Приложении Б. Установлено, что в компактной и губчатой кости отсутствуют патологические изменения и воспалительные реакции. Не определено наличие фиброзной прослойки в области контакта.

Таким образом, исследуемый материал показал наличие биоинтеграционных и биосовместимых характеристик и может быть рекомендован для улучшения качества лечения пациентов с переломами и приобретенными дефектами челюстно-лицевой области путем снижения количества воспалительных осложнений и нарушений процессов остеоинтеграции.

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

1. Предложен метод синтеза нанопорошка диоксида титана с размером частиц 15–30 нм. Ключевыми моментами технологической схемы являются: осаждение из водно-этанольного раствора прекурсора; введение полимерной добавки в качестве комплексообразователя, фиксирующего размеры получаемых частиц гидроксида титана; использование аммиачно-ацетатного буферного раствора для регулирования pH при обратном осаждении гидроксида титана. Определены условия получения анатаза. Показано, что переход анатаза в рутил происходит в широком интервале температур от 800 до 1000 °С. Установлена высокая фотокаталитическая активность полученного порошка при разложении красителей трифенилметанового ряда под действием видимого света.

2. Установлено, что микроструктура материала представлена спеченными агломератами частиц. При спекании с изотермической выдержкой 1100-1350°С внутри агломератов идентифицируются слои, состоящие из агрегатов, которые состоят из отдельных наночастиц. Расстояние между слоями и их толщина в среднем равны 75–80 нм. Направление слоёв одинаково внутри агломератов и субзерен. Показано, что воздействие слабыми магнитными полями на прессованные заготовки вызывает изменение порового пространства, плотности и прочности спеченных образцов.

3. Проведены исследования формирования материала из нанопорошка диоксида титана при искровом плазменном спекании. Отмечено изменение фазового состава материала с появлением углеродсодержащих фаз и нарушением структуры рутила и образование крупных зерен с размером 0.5–3 мкм. Установлено, что при получении пористых материалов методом дублирования полимерной матрицы роль первичных элементов структуры играют агломераты наночастиц (размер 1–4 мкм), образованные в процессе

механохимической активации. Отмечен эффект «залечивания» внутренних каналов в перемычках высокопористого ячеистого материала.

4. Разработан способ нанесения слоя низкотемпературной активной фазы анатаз, толщиной 60–80 мкм, на поверхности рутила и/или титанового сплава. Установлено, что после механического воздействия (20 Н) на поверхность титанового имплантата её модифицирующие компоненты остаются. Показано, что адгезия покрытия ($4,9 \pm 0,1$ МПа) превышает прочность внутренней (губчатой) костной ткани, непосредственно контактирующей с имплантатами.

5. Результаты исследования порошка и материалов с модифицированной поверхностью, показали наличие биоинтеграционных и биосовместимых характеристик (Приложения А и Б). Материалы рекомендованы для использования в стоматологии как материалы для ортопедических конструкций, обладающие остеointеграционной и анти-бактериальной активностью и уменьшающие вероятность возникновения инфекций на поверхности имплантационных систем.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

ИПС – искровое плазменное спекание;

МВ – магнитное воздействие;

ДТА – дифференциально-термический анализ;

ВТП – высокотемпературная печь;

ВПЯМ – высокопористые ячеистые материалы;

КР – комбинационное рассеяние;

ИК – инфракрасный.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Evaluation of the Acceptance of Glass in Bone / O.H. Andersson, G. Lui, K.Kangasniemi and J.Juhanoja // J. Mater. Sci.: Materials in Medicine. 1992. Vol. 3. P. 145-150.
2. Михайлова А.М., Лясников В.Н. Дентальные имплантаты и суперионный эффект // Новое в стоматологии. 1999. № 2. С. 13-23.
3. Сплавы титана и перспективы их применения в стоматологии: Инф. письмо Перм. мед.ин-та. Пермь, 1986. С. 10-12.
4. Abrahamsson I., Berglundh T., Lindhe J. The mucosal barrier following abutment is/reconnection. An experimental study indogs. // Clin Periodontol. 1997. Vol. 24(8). P. 24-27.
5. Химическая переработка минеральных концентратов Кольского полуострова /С.Г. Фёдоров, А.И. Николаев и др. // Апатиты: КНЦ РАН, 2003. С. 34-36.
6. Морозов А.И. Синтез и каталитические свойства наноструктурированных покрытий диоксида титана: дисс... канд.хим. наук. М., 2014. 316 с.
7. Cromer D.T., Herrington K. The structures of anatase and rutile // Journal American Chemical. Society. 1955. V. 77. № 18. P. 4708-4709.
8. Synthesis and optical properties of TiO₂ nanoparticles / Y. Zhao, C. Li, X. Liu and other // Materials Letters. 2007. V.61. №1. P. 79-83.
9. Luca V., Djajanti S., Howe R.F. Structural and electronic properties of sol-gel titanium oxides studied by X-ray absorption spectroscopy // Physical Review B. 1998. V.102. №52. P. 10650-10657.
10. Electronic structure of anatase TiO₂ oxide / R. Sanjines, H. Tang, H. Berger, F. Gozzo, G. Margaritondo, F.J. Levy. // Journal of Applied Physics. 1994. V.75. №6. P. 51-55.

11. Thompson T.L., Yates J.T. Surface Science Studies of the Photoactivation of TiO_2 -New Photochemical Processes // Chemical Reviews. 2006. V.106. №10. P. 4428-4453.
12. Electrical and optical properties of TiO_2 anatase thin films / H. Tang, K. Prasad, R. Sanjines, P.E. Schmid, F. Levy // Journal of Applied Physics. 1994. V.75. №4. P. 2042-2047.
13. A comparison of mixed phase titania photocatalysts prepared by physical and chemical methods: The importance of the solid-solid interface / G. Lia, L. Chena, M.E. Graham, K.A. Gray // Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. 2007. V.275. №1. P. 30-35.
14. Гуревич В.Я., Плесков Ю.В. Фотоэлектрохимия полупроводников. М.: Наука, 1983. 312 с.
15. Morrison S.R. Electrochemistry at Semiconductor and Oxidized Metal Electrodes. New York; London: Plenum Press, 1980. 401p.
16. Mills A., Hunte S.L. An overview of semiconductor photocatalysis // Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. 1997. V.108. №1. P. 1-35.
17. Photocatalysis on TiO_2 Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results / A.L. Linsebigler, G. Lu, J. T. Yates // Chemical Reviews. 1995. V. 95. P. 735-758.
18. Effect of crystallinity of TiO_2 on its photocatalytic action / K. Tanaka, F.V. Mario Capule, T. Hisanaga // Chemical Physics Letters. 1991. V.187. №1. P. 73-76.
19. Photo-adsorption of oxygen on acid and basic TiO_2 surfaces / G. Munuera, A.R. Gonzalez-Elipe, V. Rives-Arnau, A. Navio, P. Malet, J. Sokia, J.C. Conesa, J. Sanz // Adsorption and Catalysis on Oxide Surfaces. 1985. V.21. P. 113-126.
20. Gas-phase photo-oxidation of organic compounds over nanosized TiO_2 photocatalysts by various preparations / X. Deng, Y. Yue, Z. Gao // Applied Catalysis B: Environmental. 2002. V.39. №2. P. 135-147.

21. The effect of preparation method on the photoactivity of crystalline titanium dioxide particles / S.S. Watson, D. Beydoun, J.A. Scott, R. Amal // Chemical Engineering Journal. 2003. V.95. №1-3. P. 213-220.
22. Morphology of a TiO₂ Photocatalyst (Degussa, P-25) Consisting of Anatase and Rutile Crystalline Phases / T. Ohno, K. Sarukawa, K. Tokieda, Matsumura M. // Journal of Catalysis. 2001. V.203. №1. P. 82-86.
23. Gerischer H., Heller A. Photocatalytic Oxidation of Organic Molecules at TiO₂ Particles by Sunlight in Aerated Water // Journal of The Electrochemical Society. 1992. V.139. №1. P. 113-118.
24. Воронцов А.В. Гетерогенная фотокаталитическая окислительная деструкция углеродсодержащих соединений на чистом и платинированном диоксиде титана: дисс... д-ра. хим. наук. Новосибирск, 2009. 317 с.
25. Коржов А.В., Рябухин А.Г. Коррозия алюминиевых оболочек силовых кабельных линий напряжением 6(10) кВ под воздействием электрического и магнитного полей // Наука и техника. 2011. № 5. С. 10-15.
26. Комшина А.В., Помельникова А.С. Перспективность метода низкоэнергетической обработки материалов с использованием магнитного поля // Наука и образование: МГТУ им. Н.Э. Баумана. 2012. № 9. С. 463-488.
27. Effect of Magnetic Field on the Crystallization Behaviour of Fe Containing Pb and Ba Borate Glasses / N.M. Ferreira, S.K. Mendiratta, M.A. Valente // Materials Science Forum. 2004. V. 455-456. P. 208-211.
28. Effect of Magnetic Field on Convective Drying of Ceramic Clay / A.A Dare, L.I. Onu, R. Akinoso // International Journal of Engineering and Technology (IJET). 2015 V. 5, №. 7, P. 434-439.
29. Суздалев И.П. Магнитные фазовые переходы в нанокластерах и наноструктурах // Российские нанотехнологии. 2006. № 1-2. С. 46-57.
30. ChengJ., Roy R., Agrawal D. Radically different effects on materials by separated microwave electric and magnetic fields // Mat Res Innovat. 2002. № 5. P. 170-177.

31. Суворов С.А., Туркин И.А. Корундоциркониевые материалы и изделия // Новые огнеупоры. 2015. № 3. 53 с.
32. Процессы долговременной релаксации реальной структуры кремния после ее обработки импульсным магнитным полем. / В.Н. Бузыкин, О.И. Дацко, С.Н. Постников // Электронная обработка материалов; Институт прикладной физики АН Респ. Молдова. 1993. №2. С.16-19.
33. Исследование структурных и магнитных свойств рутила (TiO_2), имплантированного ионами железа с высокими долями / И. Р. Вахитов, В. Л. Нуждин, Ю.Н. Осин, Р.И. Хайбуллин // Ученые записки Казанского университета. 2010. Т. 152. К. 3. С. 7-11.
34. Chen X., Mao S.S. Titanium Dioxide Nanomaterials: Synthesis, Properties, Modifications, and Applications // Chemical Reviews. 2007. V.107. №7. P. 2891-2959.
35. Гаврилов В.Ю., Зенковец Г.А. Влияние условий осаждения гидрогеля диоксида титана на пористую структуру ксерогеля // Кинетика и катализ. 1990. Т. 31. С. 168-173.
36. Fang C.S., Chen Y.W. Preparation of titania particles by thermal hydrolysis of TiCl_4 in n-propanol solution. // Original Materials Chemistry and Physics. 2003. V. 78. P. 739-745.
37. Модификация структуры мезопористого оксида титана путем экстракции темплата растворителем / М.В. Харламова, И.В. Колесник, А.С. Шапоров, А.В. Гаршев, А.С. Вячеславов, А.А. Елисеев, А.В. Лукашин, Ю.Д. Третьяков // Альтернативная энергетика и экология. 2008. Т. 57. № 1. С. 43-48.
38. Механизм образования микронаночастиц TiO_2 и ZrO_2 при термогидролизе / А.Л. Казанцев, В.З. Пойлов, С.А. Онорин // Синтез знаний естественных наук. Рудник будущего: проекты, технологии, оборудование: материалы 2-ой междунар. науч. конф. /Перм. гос. нац. исслед. ун- ; Естеств.-науч. ин-т. Пермь, 2011. № 2. С. 417-421.

39. Hydrothermal synthesis of TiO_2 nanopowders from tetraalkylammonium hydroxide peptized sols / J. Yang, S. Mei, J.M.F. Ferreira // *Materials Science and Engineering: C*. 2001. V. 15. № 1-2. P. 183-185.
40. Коленько Ю.В. Синтез нанокристаллических материалов на основе диоксида титана с использованием гидротермальных и сверхкритических растворов. дисс... канд. хим. наук. М., 2004. 161 с.
41. Synthesis and characterization of anatase TiO_2 nanotubes and their use in dye-sensitized solar cells / D. Wang, B. Yu, F. Zhou, C. Wang, W. Liu // *Materials Chemistry and Physics*. 2009. V.113. №2-3. P. 602-606.
42. Кинетика дегидратации оксида титана, синтезированного золь-гель методом / П.Е. Хохлов, А.С. Сеницкий, Ю.Д. Третьяков // *Альтернативная энергетика и экология*. 2007. № 1. С. 48-50.
43. Facile synthesis of mesoporous core-shell TiO_2 nanostructures from TiCl_3 / B. Xue, T. Sun, F. Mao, L. Sun, W. Yang, Z. Xu, X. Zhang // *Materials Research Bulletin*. 2011. V.46. №9. P. 1524-1529.
44. Методы компактирования и консолидации наноструктурных материалов и изделий / О.Л. Хасанов, Э.С. Двилис, З.Г. Бикбаева. // Томск: Том. политехн. ун-т, 2008. 212 с.
45. Nanocomposite Science and Technology. / P.M. Ajayan, L.S. Schadler, P.V. Braun // WILEY-VCH Verlag, 2003. 230p.
46. Solvothermal synthesis of carbon coated N-doped TiO_2 nanostructures with enhanced visible light catalytic activity / X.M. Yan, J. Kang, L. Gao, L. Xiong, P. Mei // *Applied Surface Science*. 2013. V.265. P. 778-783.
47. Изучение особенностей изготовления сложноокисного катализатора / И.В. Фёдорова, А.Г. Щурик, Г.И. Басанова // *Применение спеченных и композиционных материалов в машиностроении: тез.докл. науч.-техн. семинара*. Пермь, 1981. С. 7-8.
48. Высокопористые ячеистые керамические материалы / В.Н. Анциферов, В.И. Овчинникова, С.Е. Порозова и др. // *Стекло и керамика*. 1986. № 9. С. 19-20.

49. Туманов Ю.Н. Плазменные и высокочастотные процессы получения и обработки материалов в ядерном топливном цикле: настоящее и будущее. М.: Физматлит, 2003. 780 с.
50. Weir A. Titanium dioxide nanoparticles in food and personal care products. // *Env. Sci. Technol.* 2012. V. 46. P. 2242-2250.
51. Protoinduced reactivity of titanium dioxide. / O. Carp, C.L. Huisman, A. Reller // *Progress in Solid State Chemistry*. 2004. V. 32. P. 33-177.
52. Surface properties of zirconium oxide and its catalytic activity for isomerization of 1-butene. / Y. Nakano, T. Izuka, H. Hattori, K. Tanabe. // *Catal.* 1979. V. 57. P. 1-10.
53. Epoxide rearrangement (IV): Isomerization of cyclohexene and 1-methyl-cyclohexene oxides over solid acids and bases in gas phase bull / K. Arata, K. Kato, K. Tanabe. // *Chem. Soc. Jpn.* 1976. V. 49. P. 563-564.
54. Davis B.H, Ganesan P. Catalytic conversion of alcohols II: Influence of preparation and pretreatment on the selectivity of zirconia // *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* 1979. V. 18. P. 191-198.
55. High selectivities of zirconium oxide catalyst for isomerization of 1-butene and dehydration of sec-butanol. / T. Yamaguchi, H. Sasaki, K.Tanabe. // *Chem. Lett.*, 1973. V. 9. P. 1017-1018.
56. Photocatalytic disinfection of water polluted with *Pseudomonas aeruginosa* / N. Daneshvar, A. Niaei, S. Akbari, S. Aber, N. Kazemian // *Global nest: the international journal*. 2007. V.9. P. 132-136.
57. Photocatalysis review / F. Akira, T. Rao, D. Tryk // *Journal of Photochemistry and Photobiology / A: Chemistry*. 2000. V.1. P. 1-21.
58. Кузык Б.Н., Яковец Ю.В. Россия: стратегия перехода к водородной энергетике. М.: Инс-т эконом. стратегий, 2007. 400 с.
59. Fujishima A., Honda K. Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode // *Nature*. 1972. V.238. P. 37-38.

60. Al-Rasheed R.A. Jeddah. Water Treatment by Heterogeneous Photocatalysis: An Review // Saline Water Desalination Research Institute. 2005. P. 14.
61. Фотохимическая деструкция текстильных материалов / М.А. Саляхова и др. // Вестник Казанского Технологического Университета. 2013.Т.16. № 17. С. 92-93.
62. Химия и технология нанодисперсных оксидов / Н.А. Шабанова, В.В. Попов, П.Д. Саркисов М.: Академкнига, 2007. 309 с.
63. Xu M.H., Huang N.P. Photoexcited TiO₂ nanoparticles through OH radicals induced malignant cells to necrosis // Supramolecular Science. 1998. V.5. P. 449-451.
64. Zhang A.. Sun Y. Photocatalytic killing effect of TiO₂ nanoparticles on Ls174t human // World Journal of Gastroenterology. 2004. V.10. № 21. P. 3191-3193.
65. Ferrary M. Nanovector therapeutics // Curr. Opin. Chem. Biol. 2005. Vol. 9. P. 343-346.
66. Barnes P.J. Molecular mechanisms of corticosteroids in allergic diseases // Allergy. 2001. V. 56. P. 928-936.
67. Nano titanium dioxide photocatalytic protein tyrosine nitration: A potential hazard of TiO₂ on skin / N. Lu, Z. Zhu, X. Zhao, R. Tao, X. Yang, Z.Gao // Biochem. Biophys. R. Comm. 2008. V. 370. P. 675-680.
68. Аляхнович Н.С., Новиков Д.К. Пищевой краситель и фармацевтик диоксид титана как патоген // Иммунопатология, аллергология, инфектология. 2015. №1. С. 7-71.
69. Nogueira CM. Titanium dioxide induced inflammation in the small intestine // World J. Gastroenterol. 2012. V. 18(34). P. 4729-4735.
70. Gui S. Intragastric exposure to titanium dioxide nanoparticles induced nephrotoxicity in mice, assessed by physiological and gene expression modifications // Part Fibre Toxicol. V. 10. 2013. P. 4-10.

71. Sang X. The chronic spleen injury of mice following long-term exposure to titanium dioxide nanoparticles // J Biomed Mater Res A. 2012. V. 4. P. 894-902.
72. Brun E. Titanium dioxide nanoparticle impact and trans-location through ex vivo, in vivo and in vitro gut epithelia // Part Fibre Toxicol. 2014. V. 11. P. 11-13.
73. Вильям Д., Роуф Р. Имплантаты в хирургии: Перевод с англ. М.: Медицина, 1978. 552 с.
74. Baveye P, Laba M. Aggregation and Toxicology of Titanium Dioxide Nanoparticles // Environ Health Persp. 2008. V. 116(4). P. 152.
75. Суров О.Н. Зубное протезирование на имплантатах. М.: Медицина, 1993. 200 с.
76. Brånemark PI., Breine U., Adell R., Hansson B.O., Lindström J., Ohlsson Å.. Intraosseous anchorage of dental prostheses I Experimental findings. Scand J Plast Reconstr Surg. 1969. № 3. P. 81-100.
77. Фефелов А.В. Клинико-экспериментальное обоснование применения имплантатов из пористого никелида титана для зубного протезирования: автореф. дисс... канд.мед. наук. Омск, 1995. С 13-15.
78. Направленный транспорт лекарственных препаратов / А.Г. Ивонин, Е.В. Пименов, В.А. Оборин, Д.А. Девришов, С.Н. Копылов // Известия Коми научного центра УрО РАН. Вып. 1(9). Сыктывкар, 2012. С. 46-54
79. Applications of magnetic nanoparticles in biomedicine / Q.A. Pankhurst, J. Connolly, S.K. Jones, J. Dobson // Journal of physics. D: Applied physics. 2003. № 36. P. 167-181.
80. Патент № 2490032 РФ. МПК¹⁶ A61L 27/04, A61L 27/06, A61L 27/08, A61L 27/32, B82B 3/00. Способ изготовления внутрикостного стоматологического имплантата с углеродным нанопокрывом / В.Н. Лясников, В.В. Перинский, О.Д. Муктаров. Опубл. 20.08.2013. Бюл. № 23.

81. Патент № 2351623 РФ. МПК¹⁶ А61L 27/06, А61L 27/30. Покрытие на имплантат из титана и его сплавов и способ его получения / И.В. Родионов, К.Г. Бутовский, Ю.В. Серянов. Оpubл. 20.07.2009. Бюл. № 20.
82. Патент № 2472532 РФ. МПК¹⁶ А61L 27/30, А61К 6/04, А61L 27/32. Остеоинтеграционное покрытие на ортопедические и стоматологические титановые имплантаты / И.В. Родионов. Оpubл. 20.01.2013. Бюл. № 2.
83. Влияние водных растворов полимеров на размеры и морфологию частиц диоксида циркония при осаждении из растворов солей / С.Е. Порозова, В.Б. Кульметьева, А.А. Поносова. // Тезисы докладов Первой Всерос. конф. «Золь-гель-2010». 22–24 ноября, г. СПб., 2010. С. 212.
84. Гуров А.А., Порозова С.Е. Получение диоксида титана из водно-этанольных растворов с полимерными добавками // Функциональные материалы и высокочистые вещества: сб. материалов III Всерос. молодежн. конф. с элементами науч. шк., 28 мая–1 июня 2012, Москва. М.: ИМЕТ РАН; РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2012. С. 187-188.
85. Изменение характеристик промышленного порошка диоксида циркония и материалов на его основе механохимической активацией / И.Р. Зиганьшин, С.Е. Порозова, В.И. Карманов, и др. // Изв. вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. 2009. № 4. С. 11-15.
86. Влияние поверхностно-активных добавок при активации ультрадисперсного порошка на прочность спеченного диоксида циркония / С.Е. Порозова, В.Б. Кульметьева, К.А. Квашнин // Новые перспективные материалы и технологии их получения: НПМ-2007: сб. науч. трудов междунар. конф. – Волгоград: РПК «Политехник», 2007. С. 268-269.
87. Химический анализ. Оборудование лабораторий и практикум по препаративной химии / Г. Блументаль, З. Энгельс, И. Фиц и др. // пер. с нем. М.: Мир, 1984. 632 с.
88. Physical properties of carbon nanotubes / R. Saito, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus // London Imperial College Press, 2009. 258 p.

89. Порошковая металлургия и напыленные покрытия: учебник для вузов / под ред. Б.С. Митина. М.: Металлургия, 1987. 792с.
90. Яворский Б.М., Детлаф А.А. Справочник по физике: 2-е изд., перераб. М.: Наука, 1985. 512 с.
91. Вашуль Х. Практическая металлография. Методы изготовления образцов. М.: Металлургия, 1988. 320 с.
92. Study on structural evolution of nanostructured 3 mol % yttria stabilized zirconia coatings during low temperature ageing / B. Liang, C. Ding, H. Liao, C. Coddet // Journal of the European Ceramic Society. 2009. V. 29. P. 2267–2273.
93. Raman Microscope Spectrometer SENTERRA. BRUKER. Version 1.0. 2007: Important Safety Instructions.
94. Прибор для измерения поверхности дисперсных и пористых материалов серии СОРБИ: модификации СОРБИ-М. ЗАО «МЕТА» (МЕТА_401.00.00.00 РЭ): Руководство по эксплуатации. Новосибирск, 2007. 56с.
95. Растровая электронная микроскопия и рентгеновский микроанализ: в 2 кн. / Дж. Гоулдстейн, Д. Ньюбери, П. Эчлин и др.: пер. с англ. М.: Мир, 1984. 303с.
96. ГОСТ Р 24409-80. Материалы керамические электротехнические. Методы испытаний.
97. Инфракрасная спектроскопия: методическая разработка / И.В. Колесник, Н.А. Саполетова. М.: МГУ им. М.В. Ломоносова, 2011. 88 с.
98. Кульметьева В.Б., Порозова С.Е. Обработка поверхности титана перед нанесением стоматологических эмалевых покрытий // Стекло и керамика. 2002. № 7. С. 29-30.
99. ГОСТ Р 9013-59 Металлы. Метод измерения твердости по Роквеллу.
100. Справочник оператора установок по нанесению покрытий в вакууме / А.И. Костржицкий, и др. М: Машиностроение. 1991, 121 с.

101. Сергеев Г.Б. Нанохимия. М. МГУ, 2003. 288 с.
102. Добровольский И.П. Химия и технология оксидных соединений титана. Свердловск: УрОАН СССР, 1988. 172 с.
103. Brinker C.J., Scherer G.W. Sol-Gel Science. The physics and Chemistry of Sol-Gel Processing // San Diego. Academic Press, Inc. 1990.
104. Ремпель А.А. Нанотехнологии, свойства и применение наноструктурных материалов // Успехи химии. 2007. Т. 75. №5. С. 474-500.
105. Урьев Н.Б. Успехи химии. М: Инс-т физ. химии РАН. 2004. Т. 73. 39 с.
106. Золь-гель синтез гибридного материала диоксид кремния /полипропиленгликоль и электрореологические характеристики его дисперсий в полидиметилсилоксане / Т.А. Нефедова, А.В. Агафонов, О.И. Давыдова, А.С. Краев. // Механика композиционных материалов и приборов, 2006. Т. 12. 391 с.
107. Kingston Ed. H.M., Haswell S.J. Microwave-enhanced chemistry. Fundamentals, sample preparation and applications // Washington: American chemical society. 1999, 4729 p.
108. Solvothermal synthesis of carbon coated N-doped TiO₂ nanostructures with enhanced visible light catalytic activity / X.-M. Yan, J. Kang, L. Gao, L. Xiong, P. Mei // Applied Surface Science. 2013. V. 265. P. 778-783.
109. Зеликман А.Н., Коршунов Б.Г. Металлургия редких металлов // М.: Металлургия, 2001. 432 с.
110. Сид Дж., Эствуд Дж. Супрамолекулярная химия: пер. англ.: 2 т.: М. Академкнига, 2007. Т. 1. 480 с.
111. Влияние добавок водорастворимых полимеров на фазовый состав и размеры частиц диоксида циркония при осаждении из растворов солей / В.Н. Анциферов, С.Е. Порозова, В.Б. Кульметьева // Физика и химия стекла. 2012. Т. 38. № 3. С. 402-408.
112. Порозова С.Е., Зиганшин И.Р. Роль синтетических и природных полимеров в процессе формирования наночастиц и наноматериалов //

Техническая химия. От теории к практике, Сборник статей III Междунар. конф. г. Пермь, 15–19 октября 2012 г. Пермь, 2012. С. 12-16.

113. Динамика роста частиц продуктов гидролиза тетрахлорида титана в водно-спиртовых растворах с добавками ПАВ / А.Л. Казанцев, В.З. Пойлов, К.Г. Хозяинов // Вестник ПНИПУ. Химическая технология и биотехнология. 2013. № 2. С. 74-88.

114. Кольское титановое сырье для синтеза функциональных материалов / Л.Г. Герасимова, А.И. Николаев, М.В. Маслова, Е.С. Щукина // Титан. 2016. № 2(52). С. 3–6.

115. Исследование влияния температуры синтеза на свойства наноразмерного рутила с высокой удельной поверхностью / З.Р. Исмагилов, Е.В. Бессуднова, Н.В. Шикина, В.А. Ушаков // Российские нанотехнологии. 2013. № 8(11-12). С. 48-52.

116. Исследование методом комбинационного рассеяния фазовых превращений наноструктурированного анатаза TiO_2 в результате ударного сжатия / Ю.М. Шульга, Д.В. Матюшенко, А.А. Голышев и др. // ЖТФ. 2010. Том 36. Вып. 18. С. 26-30.

117. Синтез нанопорошков диоксида титана из комплексных соединений с полисахаридами / С.Е.Порозова, С.П.Чулюков, А.А. Гуров // Кинетика и механизм кристаллизации. Кристаллизация и материалы будущего: IX Междунар. конф. тез. докладов. 13-16 сентября 2016 г. Иваново: АО «Ивановский издательский дом», 2016. С.123-124.

118. Chemseddine A., Moritz T. Nanostructuring titania: control over nanocrystal structure, size, shape, and organization // Eur. J. Inorg. Chem. 1999. V.2. P. 235-245.

119. Processing Routes to Macroporous Ceramics: A Review. / A.R. Studart, U. T. Gonzenbach, E. Tervoort, L. J. Gauckler // J. Am. Ceram. Soc. 2006. V. 89. P. 6.

120. Short Review: Ceramic Foam Fabrication Techniques for Wastewater Treatment Application. / Sufizar Ahmad, Marziana Abdoll Latif, Hariati Taib, Ahmad Fauzi Ismail. //Advanced Materials Research. 2013. V. 795. P. 5-8.
121. Пармон В.Н. Фотокатализ: Вопросы терминологии // Фотокаталитическое преобразование солнечной энергии / ред. К.И. Замараев, В.Н. Пармон. Новосибирск: Наука, 1991.С. 7-17.
122. Сенсibilизированное фотокаталитическое окисление красителя хромового коричневого на TiO_2 / А.Б. Исаев, Г.А. Магомедова, З.М. Алиев // Журнал физической химии. 2011. Т. 85. № 11. С. 2184-2187.
123. Фотокаталитическая активность нанокристаллических порошков диоксида титана в реакции фотодegradации растворимых красителей // Л.В. Сотникова, Ю.Н. Дудникова, А.Ю. Степанов //Южно-Сибирский научный вестник. 2013. № 1 (3). С. 47-52.
124. Синтез и исследование фотокаталитических свойств материалов на основе TiO_2 / А. Ю. Степанов, Л. В. Сотникова, А. А. Владимиров. // Вестник КемГУ. 2013. Т. 1. № 2 (54). С. 249-255.
125. Получение высокоактивных гетероструктур $\text{TiO}_2\text{-CuO}$ методом «мягкой химии», обладающих высокой фотоактивностью и магнитными свойствами / А.В. Виноградов, В.В. Виноградов, А.В. Агафонов // Российские нанотехнологии. 2012. Т. 7. № 11-12. С. 53-56.
126. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. М.: Химия, 1971. 467 с.
127. Titanium dioxide photocatalysis / A. Fujishima, T.N. Rao, D.A. Tryk // Journal of Photochemistry and Photobiology C. 2000. P. 1-21.
128. Изменение характеристик промышленного порошка диоксида циркония и материалов на его основе механохимической активацией / И.Р. Зиганьшин, С.Е. Порозова, В. И. Карманов, М.Ф. Торсунов, Р.М. Хафизова // Изв. вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. 2009.№ 4. С. 11-15.

129. Современные материалы для формирования индуцированного костного блока при операциях на позвоночнике / К.А. Бердюгин, Д.И. Штадлер, Д.А. Гусев // *Фундаментальные исследования*. 2014. № 4. С. 415-418.
130. Протезирования пациентов с опорой на импланты при полной вторичной адентии и повышенном рвотном рефлекс / А.С. Утюж, В.В. Загорский, Е.А. Кристаль, М.В. Михайлова // *Успехи современной науки и образования*. 2016. Т. 4. №8. С. 72-76.
131. Determination of biomechanical characteristics of dentine and dental enamel in vitro / A.S. Utyuzh, A.V. Yumashev, V.V. Zagorsky, A.N. Zakharov // *European science review*. 2016. № 5–6. P. 101-103.
132. Watson J.H.L., Cardell R.R., Heller W. The internal structure of colloidal crystals of β -FeOOH and remarks on their assemblies in Schiller layers // *The Journal of Physical Chemistry*. October 1962. Vol. 66. № 10. P. 1757-1763. DOI: 10.1021 / j100816a001.
133. Хмелевская В.С. Процессы самоорганизации в твердом теле // *Соросовский образовательный журнал*. 2000. Т. 6. № 6. С. 85-91.
134. Cornell R.M., Schwertmann U. The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses. Weinheim: WILCY-VCH Verlag GmbH Co. KGaA, 2003. 659 p.
135. Optical and electron microscopy studies of Schiller layer formation and structure / D. Farrell, C.L. Dennis, J.K. Lim, S.A. Majetich // *Journal of Colloid and Interface Science*. 2009. March 15. Vol. 331. No 2. P. 394-400. DOI: 10.1016 / j. jcis.2008.11.075.
136. Tokita M. Trends in advanced SPS spark plasma sintering systems and technology // *J. Soc. Powd. Technol*. 1993. Vol. 30. P. 790-794.
137. Colombo P. Conventional and novel processing methods for cellular ceramics. // *Philosophical Transactions of the Royal Society A*. 2006. V.364. P. 109-124.

138. Protocols for the Optimal Design of Multi-Functional Cellular Structures: From Hypersonics to Micro-Architected Materials / L. Valdevit, A.J. Jacobsen, J.R. Greer, W.B. Carter // J. Am.Ceram. Soc. 2011. V. 94. P. 15-34.

139. Порозова С.Е., Солнышков И.В. Пористые материалы на основе цирконийсодержащих соединений как блочные носители для процессов конверсии природного газа // Проблемы устойчивого развития региона: VII школа-семинар молодых ученых России: 26–30 июня 2013 г., Улан-Удэ. Улан-Удэ: материалы докладов. БНЦ СО РАН, 2013. С. 293-295.

140. Порозова С.Е., Глухарева О.Н. Кислотная обработка заготовок из пенополиуретанов различных марок // Вестник ПГТУ. Проблемы современных материалов и технологий: [Сб. науч. тр.] / ПГТУ; ИЦ ПМ. Пермь. 2003. Вып.9. С.3-8.

141. Порозова С.Е. Создание высокопористых алюмосиликатных материалов и изучение их свойств. автореф. дис... канд. техн. наук. Пермь, 1993. 16 с.

142. Анциферов В.Н., Порозова С.Е. Высокопористые ячеистые материалы на основе алюмосиликатов: [Гл.2] // Проблемы порошкового материаловедения. Часть II. Высокопористые проницаемые материалы / науч. ред. В.Н.Анциферов; УрО РАН. Екатеринбург, 2002. С.57-167, 242-255.

143. Бокерия О.Л., Ахобеков А.А. Безопасность проведения магнитно-резонансной томографии у пациентов с имплантированными электрокардиостимуляторами и кардиовертерами-дефибрилляторами // Анналы аритмологии. 2012. № 2. С. 32-39.

144. Куценко Ю.Н., Пиротти Е.Л. Моделирование стационарного электрического поля, взаимодействующего с семенами и корневой системой сельскохозяйственных культур в грунте // Энергосбережение. Энергетика. Энергоаудит: Общегос. науч.–произв. журнал. 2011. № 5. С. 66-69.

145. Изучение покрытия из наноструктурированного анатаза на поверхности рутила / С.Е. Порозова, А.А. Гуров, О.Ю. Каменщиков, О.А.

Шулятникова, Г.И. Рогожников // Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. 2018. № 1. С. 51–58.

146. Введение в физику поверхности /К .Оура, В.Г. Лифшиц , А.А, Саранин, под ред. Сергиенко В.И. М.: Наука, 2006. 490 с.

147. Кульметьева В.Б., Порозова С.Е. Эмалевое покрытие для защиты титанового сплава ВТ-6 при нагреве // Вестник ПГТУ. Проблемы современных материалов и технологий. Пермь, 2000. Вып.5. С.20-22.

148. URL:http://mypresentation.ru/documents_2/078c4a26591f29c650b25ae7484815e9/img6.jpg (дата обращения: 01.04.2018 г.)

149. Карпов А.В., Шахов В.П. Системы внешней фиксации и регуляторные механизмы оптимальной биомеханики. Томск, 2001. 480 с.

150. Рационализация конструкционного материала пострезекционного протеза-обтуратора на верхнюю челюсть / Г.И. Рогожников, О.А. Шулятникова, С.Е. Порозова // Российский стоматологический журнал. 2017. Т. 21. № 1. С. 41-45.

151. Экспериментальное исследование физико-механических характеристик полимерного базисного материала при введении в его состав наноразмерного диоксида титана / О.А. Шулятникова, Г.И. Рогожников, С.Е. Порозова, А.Г. Рогожников, Н.С. Белоногов, А.В. Биккулова // Проблемы стоматологии. 2017. № 13(1). С. 46-50.

152. Биомеханический анализ пострезекционного протеза-обтуратора, изготовленного из полиамида, армированного наноструктурированным диоксидом титана / О.А. Шулятникова, Г.И. Рогожников, В.А. Лохов, А.Ф. Шулятьев // Российский журнал биомеханики. 2016. Т. 20. № 4. С. 326-332.

153. Comparison of antibiotic resistance of blood culture strains and saprophytic isolates in the presence of biofilms, formed by intercellular adhesion (ica) gene cluster in *Staphylococcus epidermidis* / D.G. Cho, C.H. Kim, B.K. Lee, S.H. Cho // J. Microbiol. Biotechnol. 2005. V. 15. P. 728-733.

154. Phase variation of biofilm formation in *Staphylococcus aureus* by IS256 insertion and its impact on the capacity adhering to polyurethane surface / S. Kiem, W.S. Oh, K. R. Peck et al. // J. Kor. Med. Sci. 2004. V. 19. P. 779-782.

155. Davey M.E., O'Toole G.A. Microbial biofilms: from ecology to molecular genetics // Microbiol. Mol. Biol. Rev. 2000. V. 64(4). P. 847-867.

156. Quorum-Sensing Control of Biofilm Factors in *Staphylococcus epidermidis* / C. Vuong, C. Gerke, G.A. Somerville et al. // J. Infect. Dis. 2003. V. 188. P. 706-718.

157. Способ ингибирования образования микробной пленки *Staphylococcus epidermidis* 33 на поверхности диоксида титана с наномодифицированной поверхностью / О.А. Шулятникова, В.П. Коробов, С.Е. Порозова, А.Г. Рогожников, Л.М. Лемкина, Г.И. Рогожников, А.А. Гуров, В.О. Гридина // Проблемы стоматологии. 2016. Т.12(3). С. 65-72.

158. Ингибирование образования микробной пленки при наноструктурировании поверхности конструкционного материала / О.А. Шулятникова, С.Е. Порозова, В.П. Коробов, А.М. Ханов, Г.И., Рогожников, Л.М. Лемкина, А.А. Гуров // Уральский медицинский журнал. Стоматология. 2016. №7(140). С. 20-24.

159. Патент № 2630578 РФ. МПК¹⁶ A61L 27/06, A61L 27/30, A61F 2/02, A61F 2/28. Способ модифицирования поверхности титановых имплантатов / А.А. Гуров, С.Е. Порозова, А.Г. Рогожников, О.А. Шулятникова. Оpub. 11.09.2017. Бюл. № 26.

160. Оценка показателей лейкоцитарной формулы периферической крови животных при внутримышечной имплантации образцов наномодифицированного диоксида титана с поверхностной обработкой пептидом варнерином (экспериментально-лабораторное исследование) / О.А. Шулятникова, Г.И. Рогожников, С.Е. Порозова // Российский вестник дентальной имплантологии. 2016. 2(34). С. 4-10.

161. Морфологические характеристики костной ткани экспериментальных животных при внутрикостной имплантации титановых

образцов с поверхностной обработкой наномодифицированным диоксидом титана (экспериментально-лабораторное исследование) / О.А. Шулятникова, П.В. Косарева, Г.И. Рогожников, С.Е. Порозова // Уральский медицинский журнал. 2017. № 1 (145). С. 120-124.