

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**

**АВТОРЕФЕРАТ**

**диссертации на соискание ученой степени кандидата  
технических наук**

**Пермь – 2018**

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Пермский национальный исследовательский политехнический университет»

Научный руководитель                      ПОРОЗОВА Светлана Евгеньевна  
доктор технических наук, доцент

Официальные оппоненты                      БАМБУРОВ Виталий Григорьевич, член-корреспондент РАН, доктор химических наук, профессор, главный научный сотрудник лаборатории химии соединений редкоземельных элементов Института химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук

ВАСИЛЬЧЕНКО Юрий Михайлович, кандидат технических наук, доцент кафедры химии и химической технологии Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Ижевский государственный технический университет имени М.Т. Калашникова».

Ведущая организация                      Общество с ограниченной ответственностью «Научно-технический центр «Бакор» (г. Москва, г. Щербинка).

Защита диссертации состоится «24» декабря 2018 года в 13.00 часов на заседании диссертационного совета Д.212.188.10 созданного на базе Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Пермский национальный исследовательский политехнический университет» по адресу: 614990, г. Пермь, Комсомольский проспект, 29.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте <http://pstu.ru/diss/2018/10/16/8750/> Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Пермский национальный исследовательский политехнический университет».

Автореферат разослан «07» ноября 2018 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета Д.212.188.10  
кандидат технических наук

Кульметьева В.Б.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы исследования.** Сплавы и оксиды титана достаточно давно используются 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. Оксиды титана, в основном в виде наиболее часто встречающихся форм диоксида титана рутила и анатаза, отличаются наличием высокой каталитической и биологической активности и считаются перспективными материалами для осуществления искусственного процесса фотосинтеза. Известна существенная зависимость свойств порошков диоксида титана от условий получения. 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 материалы на основе нанопорошка диоксида титана. При этом, консолидация нанопорошков для получения таких материалов изучена недостаточно. Однако, именно материалы на основе диоксида титана представляют большой интерес для применения в медицине, нефтехимической промышленности, системах обеспечения экологической безопасности. Так, например, одной из сложных материаловедческих задач является создание покрытий с высокой остеointеграционной и антибактериальной активностью, уменьшающих вероятность возникновения инфекций на поверхности ортопедических конструкций, в том числе и имплантационных систем.

Тематика диссертации соответствует Приоритетным направлениям развития науки, технологий и техники РФ и Перечню критических технологий РФ. Работа выполнена в соответствии с основными направлениями научной деятельности кафедры "Материалы, технология и конструирование машин" Пермского национального исследовательского политехнического университета (г. Пермь) 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. и при поддержке проекта № 11.8353.2017/8.9 «Физико-химические процессы создания жаростойких керамических материалов для авиационного двигателестроения» в рамках базовой части государственного задания Минобрнауки вузам за 2017-2019 гг.

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

Для достижения цели были поставлены и решены 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 остеоинтеграционные 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 равно 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.

**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 остеоинтеграционных свойств стоматологических материалов на основе нанопорошка диоксида титана.

**Апробация работы.** 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.

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

**Личный вклад соискателя** заключается в постановке цели и задач работы, проведении исследований, обработке и анализе результатов, формулировании выводов, подготовке публикаций.

**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 129 страниц текста, 7 таблиц, 48 рисунков, 2 приложения. Список использованных источников включает 161 наименование.

## **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОЙ РАБОТЫ**

**В введении** обоснована актуальность выбранной темы диссертационной работы, показаны основные тенденции современных исследований в области получения нанопорошков диоксида титана и создания на его основе изделий и покрытий.

**В первой главе** приведен обзор научно-технической литературы, посвященной нанопорошку диоксида титана. Рассмотрены методы его получения, среди которых выделена золь-гель технология. Перечислены

основные способы получения изделий на основе нанопорошка диоксида титана и области их применения, такие как каталитические системы и покрытия. Сформулированы цель и задачи исследования.

**Во второй главе** приведено описание используемых в работе материалов и методов исследования. Материалом для исследований послужил нанопорошок диоксида титана, синтезированный с использованием золь-гель технологии по разработанной методике. В ходе проведенных исследований использовали следующие методики: рентгеноструктурный анализ (*XRD-6000, Shimadzu*); спектроскопию комбинационного рассеяния света («*SENTERRA*», *Bruker*), дифференциально-термический анализ (дериватограф *Q-1500D*); сканирующую электронную микроскопию (*Hitachi, ULTRA 55*); сканирующую зондовую микроскопию (*FemtoScan*); термомеханический анализ (дилатометр *SETARAM Setsoft*); scratch-тест поверхности (*Revetest Express Plus*).

**В третьей главе** приведено описание получения нанопорошка с использованием золь-гель технологии и исследование полученного порошка. Синтез порошка осуществлен обратным осаждением по следующей схеме: к аммиачно-ацетатному буферному раствору  $\text{NH}_4\text{OH}$  (20,5 % масс.) +  $\text{CH}_3\text{COOH}$  (12,3 % масс) +  $\text{H}_2\text{O}$  (49,1 % масс.) прикапывали смесь  $\text{TiCl}_4$  (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 частиц синтезируемого порошка. Далее проводилась фильтрация осадка.

Процесс разложения осадка исследован методом дифференциально-термического анализа со скоростью нагревания 5 °С/мин до 1000 °С. Фазовый состав полученных при разложении коагулята порошков исследовали методом спектроскопии комбинационного рассеяния света (КР-спектроскопии). На КР-спектрах зафиксирован только анатаз, образующийся при прокаливании порошка уже при температуре 310 °С. Появление наряду с анатазом рутила отмечено при прокаливании до 900–950 °С. Показано, что оптимальная конечная температура прокаливания коагулята 530 °С, поскольку при этой температуре не только получен хорошо окристаллизованный анатаз, но и зафиксировано прекращение изменения массы порошка. Удельная поверхность полученного порошка, определенная методом тепловой десорбции азота, составила 67–70 м<sup>2</sup>/г (средний рассчитанный размер частиц 20–22 нм).

На Рисунке 1 приведено СЭМ-изображение порошка, полученное на сканирующем электронном микроскопе *ULTRA 55 (Carl Zeiss, Германия)*. Размер агломератов, зафиксированный с помощью СЭМ, составляет 300–600 нм, а частиц – 30–45 нм.

Проведено исследование фотокаталитической активности нанопорошка диоксида титана в фазе анатаз. Показана высокая активность при разложении красителя трифенилметанового ряда пирокатехинового фиолетового,

зафиксированная при кратковременном (10–30 мин.) воздействии видимого дневного света.

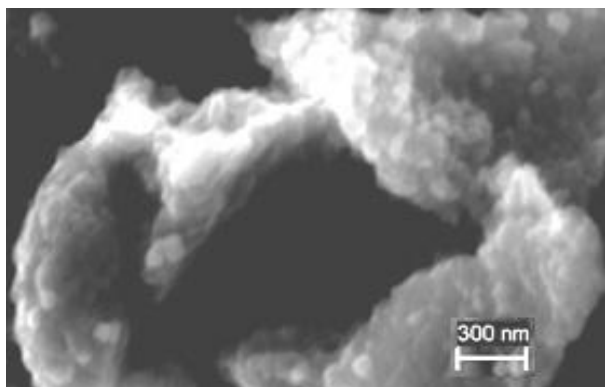


Рисунок 1 – СЭМ-изображение порошка (агломератов) диоксида титана. Увеличение 25000

Для последующего прессования 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 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.

Образцы формовали методом холодного одноосного прессования при 200 МПа. Для изучения процесса фазового перехода образцы из диоксида титана подвергли термической обработке при следующих температурах: 550 °С, 800 °С, 900 °С, 950 °С и 1000 °С. Фрагменты КР-спектров образцов представлены на Рисунке 2 (А – пики фазы анатаз, Р – фазы рутил).

С увеличением температуры наблюдается переход пиков анатаза в пики рутила. Для лучшего представления перехода исключена область с интенсивным пиком анатаза 144–146  $\text{см}^{-1}$ . В приведенной области анатазу соответствуют пики 394, 513 и 637  $\text{см}^{-1}$ , рутилу – пики 445 и 610  $\text{см}^{-1}$ . Установлено, что для полного перехода низкотемпературной фазы анатаз в рутил необходимо прокаливание порошка при температуре 1000 °С.

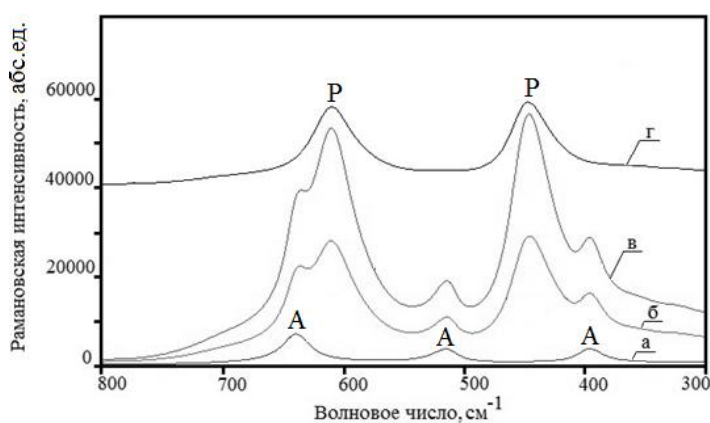


Рисунок 2 – Фрагменты КР-спектров образцов после температурной обработки: а – 530 °С; б – 900 °С; в – 950 °С; г – 1000 °С

Методом термомеханического анализа исследована кинетика усадки прессованных образцов. Режим проводили в атмосфере аргона на термомеханическом анализаторе SETARAM (Setsoft, Франция). Окончание изменения размеров образцов отмечено при 1300 °С. Исследование фазового состава спеченных образцов (после ТМА) методом КР-спектроскопии показало, что материал хорошо окристаллизован и представлен только высокотемпературной фазой

рутил. Плотность образцов равна 3,75 г/см<sup>3</sup>. По результатам ТМА-исследования



разработан режим спекания образцов в атмосфере воздуха: нагрев до 800 °С со скоростью 400 °С/ч; до 1200 °С – 150 °С/ч; до 1350 °С – 100 °С/ч; выдержка при 1350 °С – 2 ч.

**В четвертой главе** показано изменение структуры материала в процессе спекания на образцах в печи ВТП–0,6 с температурой изотермической выдержки от 800 до 1400 °С. На Рисунке 3 представлены СЭМ-изображения изломов образцов после термообработки при 800–1000 °С.

Именно в этом интервале происходит фазовый переход, т.е. на снимках зафиксировано изменение структуры под воздействием температурной обработки до и после фазового перехода анатаз-рутил. На изломе выделяются крупные блоки со сложной структурой (Рисунок 3а).

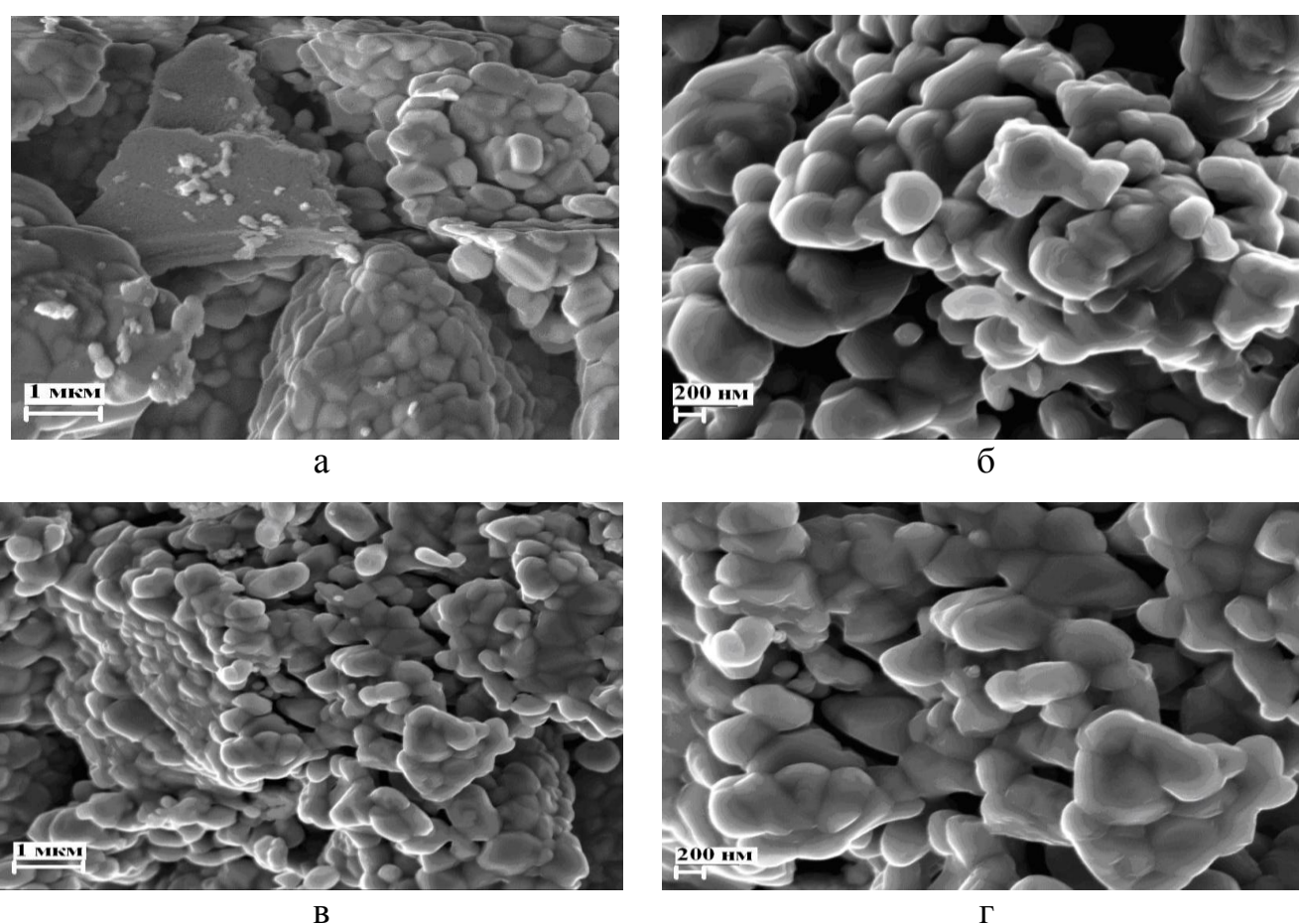


Рисунок 3 – СЭМ-изображения изломов образцов после термообработки при 800 °С (а, б) и при 1000 °С (в, г). Увеличение 10000 (а, в) и 20000 (б, г)

Можно отметить (Рисунок 3б) наличие у блоков и составляющих их элементов четких границ, по-видимому, образовавшихся в процессе механохимической активации нанопорошка. Съемка при различных увеличениях позволяет выделить как структурный элемент крупные агломераты размером 1–3 мкм, которые в свою очередь состоят из более мелких размером  $300 \pm 100$  нм, в большинстве своем уложенных в виде слоев, также

встречаются и хаотично расположенные агломераты. Процесс перехода анатаза в рутил при 800 °С ещё только начался, поэтому на этом этапе зафиксирован результат механохимической активации и полусухого прессования нанопорошка после удаления технологической связки. После термообработки при 1000 °С (Рисунки 3в, 3г) наблюдается выделение агломератов из более крупных блоков, индивидуализация и разрушение крупных агломератов на более мелкие, начало процесса спекания на их границах.

На Рисунке 4 представлены СЭМ-изображения изломов образцов после спекания при 1100–1300 °С, время изотермической выдержки – 2 ч.

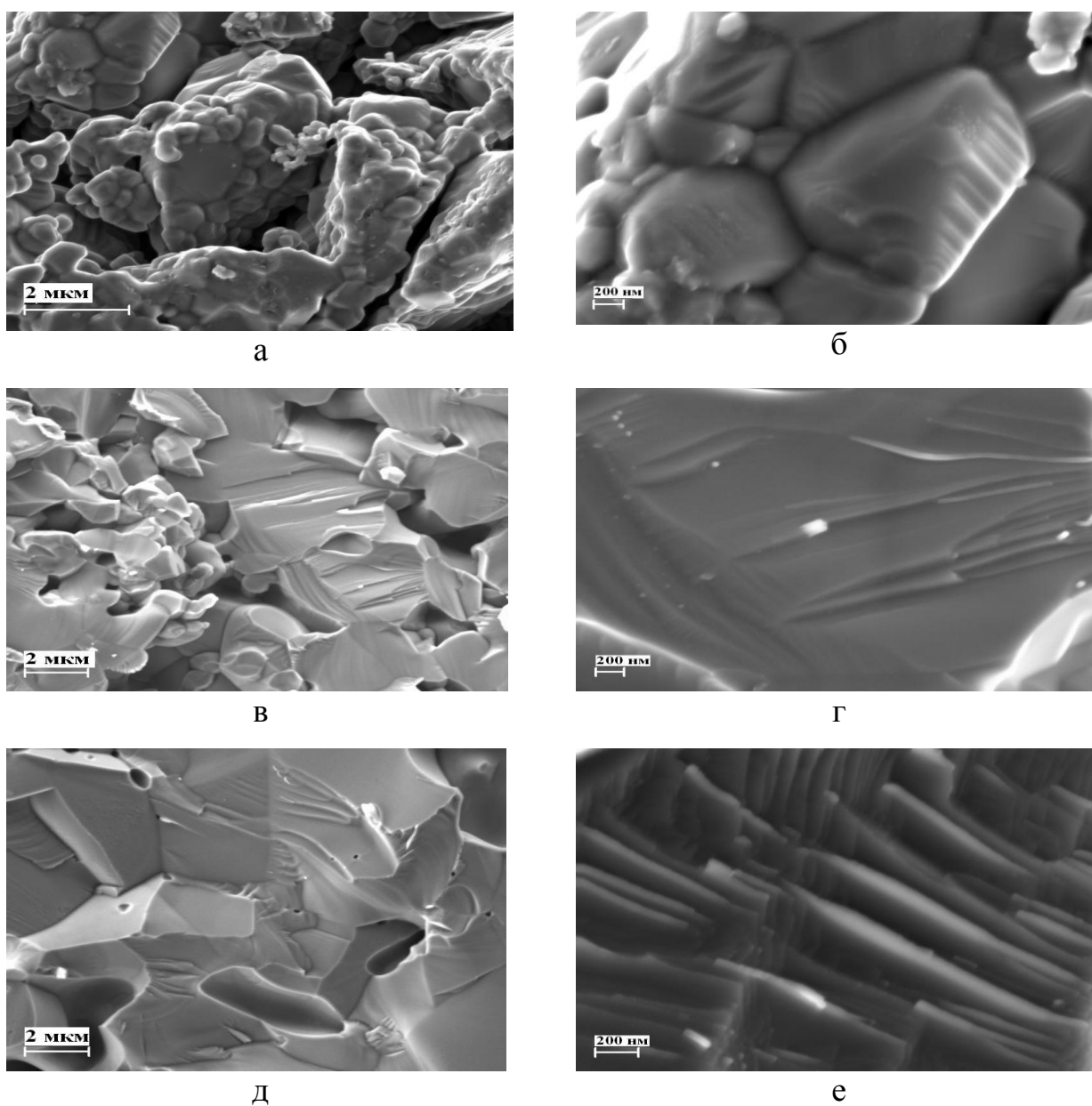


Рисунок 4 – СЭМ-изображения изломов образцов после термообработки при 1100 °С (а, б), 1200 °С (в, г) и 1300 °С (д, е).

Увеличение 10000 (а, в, д) и 30000 (б, г, е)

После термообработки при 1100 °С (Рисунки 4а, 4б) отмечена сфероидизация как крупных агломератов, так и составляющих их более мелких агрегатов частиц. Внутреннее строение агрегатов характеризуется наличием слоёв, сформированных из отдельных частиц. После термообработки при 1200 °С появляются четкие границы зерен (Рисунки 4в, 4г), образованных агломератами частиц. Индивидуальные частицы формируют слоистую структуру внутри «псевдозерен» материала (Рисунок 4г). Ширина отдельных «стержней» из которых состоят слои 25–40 нм, что соответствует размеру частиц порошка. При 1300 °С (Рисунки 4д, 4е) процесс спекания агломератов заканчивается и усадка материала (по результатам ТМА) 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. Расстояние между слоями и толщина слоев по данным сканирующей электронной микроскопии 75–80 нм. Агломерирование порошка проходило в присутствии поверхностно-активного вещества, и укладка частиц напоминает слоистую структуру многих природных полимерсодержащих композиционных материалов, например, перламутра. Начало деградации слоистой структуры зафиксировано при температуре спекания свыше 1400 °С.

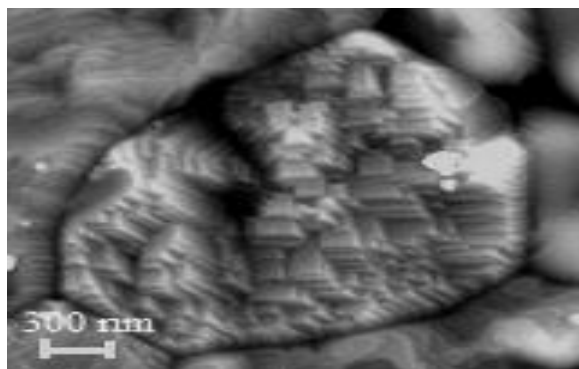


Рисунок 5 – СЭМ-изображение микрошлифа (высокотемпературное травление) спеченного образца.

Температура изотермической выдержки при спекании 1200 °С.

Увеличение 20000

Слоистая структура хорошо идентифицируется на микрошлифах образцов (Рисунок 5). Такое строение препятствует протеканию диффузионных процессов между слоями внутри агломератов. Происходит спекание поверхностей агломератов с постепенным «захватыванием» внутренних слоистых областей. Слои расположены параллельно друг другу в пределах агломератов.

Исследовано воздействие слабого магнитного поля (5 мкТл) на образцы из порошка диоксида титана. Магнитное воздействие (МВ) проводилось после прессования образцов и после термообработки 750 °С и 950 °С. Суммарное время МВ на образцы

составило 30, 90 и 180 мин. Образцы спекали при 1350 °С в течение 2 ч. Сравнение результатов исследования прочности при сжатии и пористости спеченных образцов представлено на Рисунке 6.

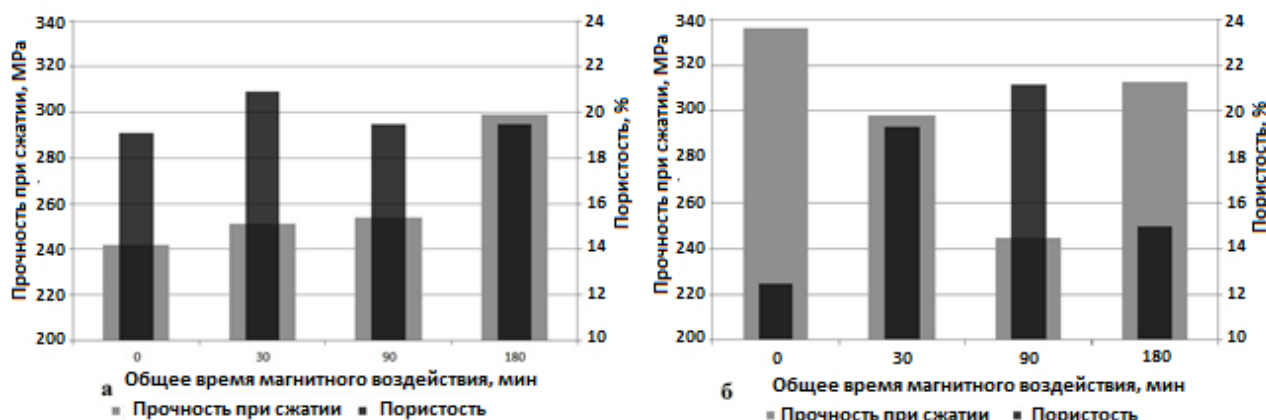


Рисунок 6 – Влияние МВ на прочность ( $\pm 5$  МПа) при сжатии и пористость ( $\pm 2\%$ ) образцов: а – из субмикронного порошка; б – из нанопорошка.

Исследовано спекание образцов из нанопорошка диоксида титана в вакууме с использованием установки для искрового плазменного спекания (ИПС) *SPS-1050 (Dr.Sinterlab, Япония)*. Окончание процесса изменения размеров образца отмечено при  $1300\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Процесс усадки при ИПС аналогичен спеканию в высокотемпературных печах, за исключением значения усадки равной  $52\%$ . Образцы после спекания имеют темно-серый цвет с металлическим блеском и плотность  $3.2\text{ г/см}^3$ .

На Рисунке 7 представлено СЭМ-изображение микрошлифа образца, полученного методом ИПС.

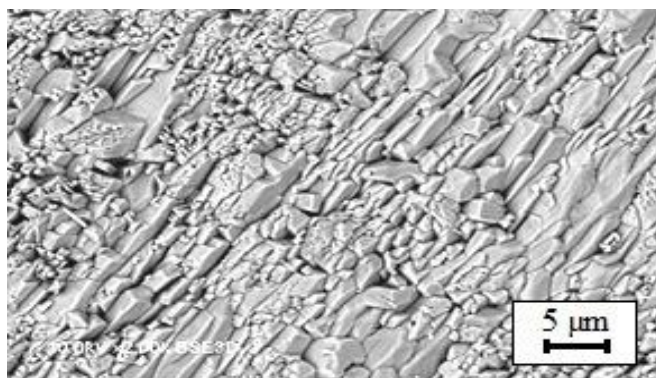


Рисунок 7 –СЭМ-изображение микрошлифа. Увеличение 6100

Отмечена стержнеобразная структура спеченного материала с размером зерна  $0.5\text{--}3\text{ }\mu\text{m}$ .

Методом дублирования полимерной матрицы получен высокопористый ячеистый материал (ВПЯМ) с пористостью  $80\text{--}85\%$ . Нанопорошок диоксида титана прокаливали при  $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$  для получения рутила и подвергали агломерационной механохимической обработке. Для создания шликера в активированный порошок вводили  $30\%$  (масс)  $4\%$ -ного (масс) водного

раствора поливинилового спирта. Полученный шликер представлял собой тиксотропную суспензию с пластической вязкостью  $0.22\text{--}0.32\text{ Па}\cdot\text{с}$ . Спекание образцов проводили на воздухе при температуре  $1350\text{ }^{\circ}\text{C}$  с изотермической выдержкой  $2\text{ ч}$ .

Средняя толщина перемычек составила  $100\text{--}200\text{ }\mu\text{m}$ , средний размер ячеек –  $500\text{--}800\text{ }\mu\text{m}$ . Рельеф поверхности перемычек достаточно сложный и



существенно отличается от гладкого рельефа перемычек ВПЯМ из порошков размером 1–10 мкм, традиционно применяемых для осуществления метода дублирования полимерной матрицы. Значительный интерес представляет и отсутствие внутри перемычек полостей, образовавшихся после выгорания полимерной матрицы и характерных для материалов с размером исходного порошка 1–10 мкм.

**В пятой главе** приведены исследования процесса нанесения анатаза на поверхность рутила. Синтез покрытия производили путем погружения образцов с предварительно подготовленной поверхностью в золь, из которого был получен исходный нанопорошок диоксида титана, время обработки 60 мин при температуре окружающей среды  $25 \pm 3$  °С. После нанесения образцы сушили и прокаливали на воздухе при 550 °С.

Представлены СЭМ-изображения поверхности (Рисунок 8). Толщина покрытия составляет  $60 \pm 15$  мкм.

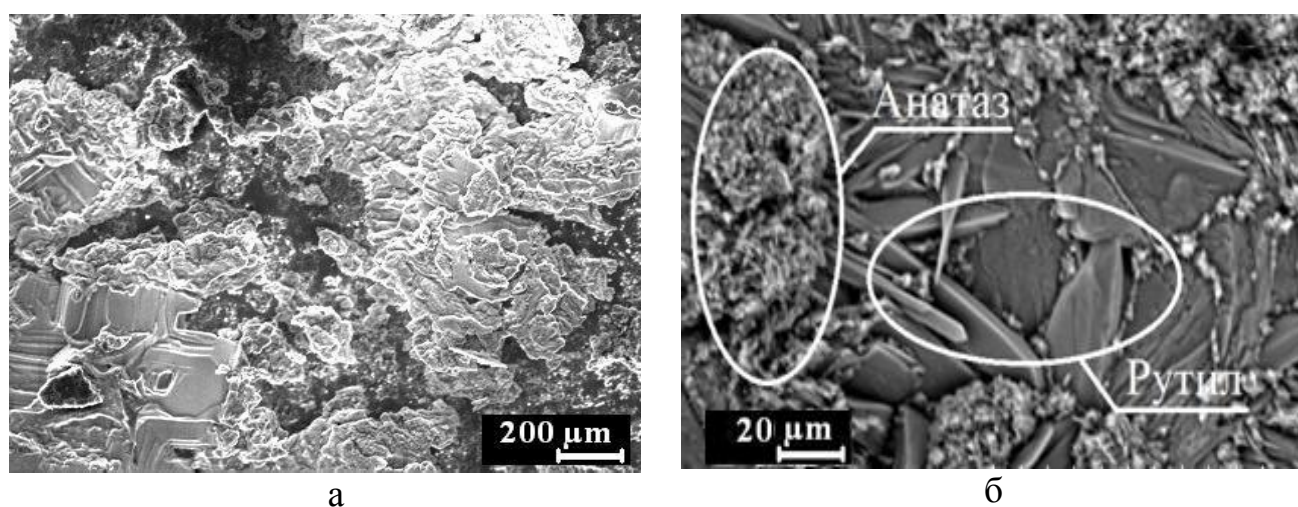


Рисунок 8 – СЭМ изображения покрытия. Увеличение 200 (а) и 800 (б)

Изображения поверхности подтверждают результаты КР-спектроскопии о частичном или полном перекрытии фазой анатаз рутиловой основы. Нанесенный слой представлен пластинчатыми структурами, которые наслаиваются друг на друга. Также наблюдаются участки, где рост покрытия из анатаза находится в начальной стадии и видна поверхность-основа из спеченного диоксида титана в фазе рутил. Методом рентгеноструктурного анализа зафиксировано наличие рутила, анатаза и нестехиометрических фаз оксида титана.

В ходе эксперимента анатаз нанесли на стоматологический титановый штифт (*NORDIN*, Швейцария). На поверхности имплантата получен слой диоксида титана (фаза рутил), на который наносили анатаз. Схема модифицированной поверхности имплантата представлена на Рисунке 9.

Методом скретч-тестирования проведена оценка силы адгезии между нанесенным оксидным слоем и поверхностью титанового имплантата. Сила адгезии между рутилом и титановой основой составила  $6,3 \pm 0,1$  МПа, после нанесения анатаза сила адгезии равна  $4,9 \pm 0,1$  МПа.

Во время медицинского вмешательства стараются не допускать прямого контакта между внешней (кортикальной) костью и имплантатом. Поэтому основной контакт резьбовой части имплантата происходит с внутренней (губчатой) костью, прочность которой, по литературным данным, не более 1,2 МПа. С использованием рамановской спектроскопии установлено, что после нанесения царапин, при возрастающей нагрузке до 20 Н на поверхность титанового имплантата, модифицирующие компоненты остаются. Таким образом, адгезионные характеристики поверхности, полученные при скретч-тестировании имплантата, являются достаточными для внедрения в костные ткани.

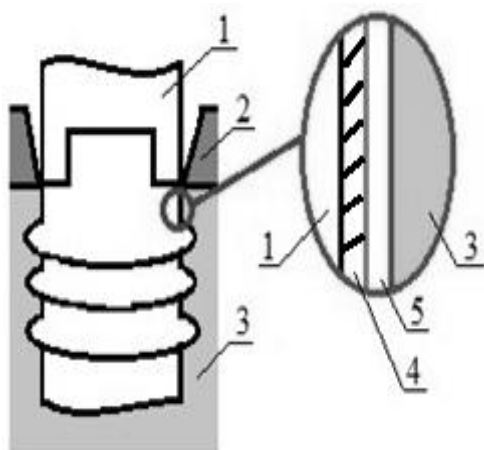


Рисунок 9– Схематичное изображение титанового имплантата с модифицированной поверхностью:

- 1 – имплантат; 2 –внешний (кортикальный) слой кости;
- 3–внутренний (губчатый) слой кости; 4 – слой оксида титана (фаза рутил); 5 – слой оксида титана (фаза анатаз)

Антибактериальные и остео-интеграционные свойства модифицированной анатазом поверхности исследовали сотрудники Лаборатории биохимии развития микроорганизмов Института экологии и генетики микроорганизмов УрО РАН (г. Пермь) и кафедры ортопедической стоматологии Пермского государственного медицинского университета им. Е.А. Вагнера. Установлено, что модифицирование поверхности анатазом улучшило антибактериальные характеристики в 2.5 раза.

Для повышения прочностных характеристик стоматологических конструкций проведено исследование возможности введения наноразмерного анатаза в термопластичный полиамид Vertex ThermoSens, который используют для изготовления частичных и полных

съёмных протезов. Установлено, что введение в состав 1 мас.% нанопорошка диоксида титана увеличивает прочность материала на 7–8 %. Сделано заключение о технически легко выполнимой возможности изготовления облегченных конструкций сложно-челюстных протезов из гипоаллергенного полиамидного материала, модифицированного наноразмерным анатазом.

Перечисленные разработки рекомендованы для использования в ортопедической стоматологии.

## ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И 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 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. Материалы рекомендованы для использования в стоматологии как материалы для ортопедических конструкций, обладающие остео-

интеграционной и антибактериальной активностью и уменьшающие вероятность возникновения инфекций на поверхности имплантационных систем.

## **СПИСОК РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ АВТОРОМ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИОННОЙ РАБОТЫ**

### ***Статьи, опубликованные в изданиях ВАК РФ:***

1. Термомеханический анализ как инструмент оптимизации режимов спекания керамических материалов на основе диоксида циркония / С.Е. Порозова, В.Б. Кульметьева, А.А. Гуров, Д.С. Вохмянин // Новые огнеупоры. 2013. № 8. С. 15-19.
2. Экспериментальное исследование возможности ингибирования образования биопленки *Staphylococcus atcc 29887* на поверхности новых имплантационных материалов / А.Г. Рогожников, Г.И. Рогожников, В.П. Коробов, Л.М. Лемкина, С.Е. Порозова, О.А. Шулятникова, А.А. Гуров, И.А. Морозов // Российский вестник дентальной имплантологии. 2014. № 2 (29). С. 6-12.
3. Улучшение структуры и повышение прочности керамики из диоксида титана под воздействием магнитного поля / С.Е. Порозова, Д.А. Старков, А.А. Гуров, О.Ю. Каменщиков // Огнеупоры и техническая керамика. 2016. № 11-12. С. 17-21.
4. Спекание материалов из наноразмерного порошка анатаза / А.А. Гуров, Б.П. Мишинов, С.Е. Порозова, А.А. Сметкин // Огнеупоры и техническая керамика. 2017. № 9. С. 28-34.
5. 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.

### **Статьи Web of Science, Scopus**

1. Thermomechanical Analysis as a Tool for Optimizing Sintering Regimes for Ceramic Materials based on Zirconium Dioxide / S.E. Porozova, V.B. Kul'met'eva, A.A. Gurov, D.S. Vokhmyanin // Refractories and Industrial Ceramics. 2013. Vol. 54. Iss. 4. P. 307-311.
2. Impact of Sintering Method on Certain Properties of Titanium Dioxide Nanopowder Materials / Svetlana E. Porozova, Alexander A. Gurov, Maxim N. Kachenuk, Andrey A. Smetkin, Oleg Yu. Kamenschikov // Science of Sintering. 49 (2017). P. 99-105. doi: 10.2298/SOS1701099P.

### **Статьи в других изданиях**

1. Gurov A.A., Porozova S.E., Smetkin A.A. Formation of the Material Structure from the Nano-Sized TiO<sub>2</sub> Powder During Sintering Process // Applied



Mathematical Models and Experimental Approaches in Chemical Science /Ed.: V. I. Kodolov, M. A. Korepanov; Apple Academic Press Inc., CRC Press, Taylor & Francis Group. Oakville: Apple Academic Press Inc., 2016. P. 87–94. (Innovations in Chemical Physics and Mesoscopy; vol. 3).

2. Синтез и свойства нанопорошка диоксида титана для получения функциональных материалов / А.А. Гуров, В.И. Карманов, С.Е. Порозова, В.О. Шоков // Вестник ПНИПУ. Машиностроение, материаловедение. 2014. № 1. С. 23–29.

3. Гуров А.А., Порозова С.Е. Создание полифазных керамических образцов на основе наноразмерного диоксида титана // Master's Journal. 2016. № 1. С. 36–40.

4. Старков Д.А., Гуров А.А., Порозова С.Е. Влияние воздействия магнитного поля на плотность образцов из субмикронного порошка диоксида титана // Современные проблемы науки и образования. 2015. № 2. URL: [www.science-education.ru/129-22984](http://www.science-education.ru/129-22984) (дата обращения: 19.11.2015).

### Тезисы

1. Гелевое литье порошковых композиций при получении пористых материалов / И.Р. Зиганьшин, С.Е. Порозова, Д.С. Вохмянин, А.А. Гуров // XIV Междунар. науч.-техн. конф. «Наукоемкие химические технологии – 2012», 21–24 мая 2012, Тула – Ясная Поляна – Куликово поле / Моск. гос. ун-т тонких хим. технологий им. М.В. Ломоносова. – М.: МИТХТ, 2012. С. 303.

2. 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. молодёжн. конф. с элементами научной школы (2012); 28 мая–1 июня 2012, Москва. М.: ИМЕТ РАН; РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2012. С. 187–188.

3. Гуров А.А., Порозова С.Е., Сметкин А.А. Эволюция ламеллярной структуры диоксида титана при спекании // VIII Междунар. научн. конф. «Кинетика и механизм кристаллизации. Кристаллизация как форма самоорганизации вещества». 24–27 июня. 2014, г. Иваново. С. 165–166.

4. Гуров А.А., Порозова С.Е. Структурирование материала из наноразмерного порошка  $\text{TiO}_2$  в процессе спекания // От наноструктур, наноматериалов и нанотехнологий к наноиндустрии: тезисы докл. Пятой Междунар. конф. (Ижевск, 2–3 апр. 2015 г.). Ижевск: ИжГТУ им. М.Т. Калашникова, 2015. С.56–57.

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

6. Гуров А.А., Шулятникова О.А., Каменщиков О.Ю. Изучение покрытия из анатаза поверхности рутила // Фундаментальные проблемы химической

науки: тезисы докладов Менделеевского съезда по общей и прикладной химии в пяти томах, 26–30 сентября, г. Екатеринбург. Т. 2а. Химия и технология материалов, включая наноматериалы. Екатеринбург, ДжиЛайм, 2016. С.263.

7. Антибактериальное покрытие на основе наноструктурированного диоксида титана / А.А. Гуров, С.Е. Порозова, А.М. Ханов, О.Ю. Каменщиков, О.А. Шулятникова // От наноструктур, наноматериалов и нанотехнологий к nanoиндустрии: тезисы докл. Шестой Междунар. конф. (Россия, Ижевск, 4–6 апреля 2017 г.) / под общ. ред. В.И. Кодолова. Ижевск: ИжГТУ им. М.Т. Калашникова, 2017. С. 42–43.

8. Старков Д., Гуров А., Порозова С. Изменение кристаллической структуры рутила после обработки постоянным магнитным полем // От наноструктур, наноматериалов и нанотехнологий к nanoиндустрии: тез.докл. Шестой Междунар. конф. (Россия, Ижевск, 4–6 апреля 2017 г.) / под общ. ред. проф. В.И. Кодолова. Ижевск: ИжГТУ имени М.Т. Калашникова, 2017. С. 166–168.

### **Патенты**

1. Патент на полезную модель № 172668 РФ. МПК А61С 13/007. Пострезекционный протез-обтуратор для верхней челюсти / О.А. Шулятникова, Г.И. Рогожников, С.Е. Порозова, В.А. Лохов, В.Н. Олесова, А.А. Гуров. Оpubл. 18.07.2017. Бюл. № 20.

2. Патент на изобретение № 2630578 РФ. МПК<sup>16</sup> А61L 27/30, С01G 23/047, С01G 23/053. Способ модифицирования поверхности титановых имплантатов / А.А. Гуров, С.Е. Порозова, А.Г. Рогожников, О.А. Шулятникова. Оpubл. 11.09.2017. Бюл. 26.