



ISSN 1859 - 1043

Tạp chí

**NGHIÊN CỨU KHOA HỌC
VÀ CÔNG NGHỆ QUÂN SỰ**

**GẮN KẾT KHOA HỌC CƠ BẢN
VỚI KHOA HỌC TRÁI ĐẤT - 2018**

SỐ ĐẶC SAN

04 - 2018

VIỆN KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ QUÂN SỰ

Tạp chí
NGHIÊN CỨU
KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ QUÂN SỰ

MỤC LỤC
NGHIÊN CỨU KHOA HỌC CÔNG NGHỆ

Hóa học & Môi trường

- | | | |
|-----------|---|----------------|
| 01 | Công Tiến Dũng, Đồng Quang Thức, Phương Thảo
Ảnh hưởng của chất rắn lơ lửng đến khả năng tái sử dụng nước thải từ quá trình mài đá trong sản xuất đá nhân tạo. | 05 - 11 |
| 02 | Vũ Thị Minh Hồng, Phạm Tiến Dũng
Tổng hợp và nghiên cứu ảnh hưởng của pha phụ trợ xúc tác ZSM-5 trên nền bentonit Thuận Hải đến độ chuyển hóa của phản ứng cracking cặn dầu Bạch Hồ. | 12 - 18 |
| 03 | Nguyễn Đức Minh, Úng Thị Lý, Nguyễn Tiến Trung, Dương Tuấn Quang, Vũ Thị Ngân
Nghiên cứu lý thuyết cấu trúc và độ bền của cluster Germani pha tạp mangan ở dạng trung hòa, cation và anion, $Ge_nMn^{-0/+}$ ($n=1-10$). | 19 - 25 |
| 04 | Trương Thị Thu Hiền, Nguyễn Thị Thu Hiền, Đỗ Thanh Tuấn, Nguyễn Phan Hằng, Nguyễn Bá Hưng
Các hợp chất Lignan và Flavone glycoside từ cây cà gai leo ở Việt Nam. | 26 - 31 |
| 05 | Nguyễn Ngọc Sơn, Võ Hoàng Phương, Nguyễn Đình Dương, Nguyễn Thị Hương
Nghiên cứu chế tạo và đánh giá độ bền lão hóa vật liệu cao su Blend CIIR/NR. | 32 - 39 |
| 06 | Võ Thị Hạnh, Đỗ Thị Hải, Lê Thị Phương Thảo, Phạm Thị Năm, Đinh Thị Mai Thanh
Các đặc trưng hóa lý của màng Hydroxyapatit pha tạp bạc trên nền thép không gỉ 316L. | 40 - 45 |
| 07 | Nguyễn Thị Hương, Võ Hoàng Phương, Nguyễn Việt Hưng, Nguyễn Đình Dương, Nguyễn Ngọc Sơn, Phạm Tuấn Anh
Nghiên cứu khảo sát và định hướng chế tạo dung dịch bảo quản thể hệ mới cho vũ khí trang bị kỹ thuật. | 46 - 52 |
| 08 | Nguyễn Việt Hùng, Công Tiến Dũng, Nguyễn Hoàng Nam, Nguyễn Mạnh Hà
Nghiên cứu chế tạo vật liệu nano bạc/đá ong ứng dụng cho xử lý vi khuẩn trong nước. | 53 - 60 |
| 09 | Nguyễn Hoàng Nam, Công Tiến Dũng, Hoàng Thị Chung, Nguyễn Việt Hùng, Nguyễn Mạnh Hà
Nghiên cứu điều chế etanol từ vỏ quả cà phê - Robusta ở tỉnh Lâm Đồng Việt Nam bằng phương pháp sinh học. | 61 - 66 |

CÁC ĐẶC TRƯNG HÓA LÝ CỦA MÀNG HYDROXYAPATIT PHA TẠP BẠC TRÊN NỀN THÉP KHÔNG GỈ 316L

Võ Thị Hạnh^{1,2*}, Đỗ Thị Hải¹, Lê Thị Phương Thảo¹,
Phạm Thị Năm³, Đinh Thị Mai Thanh⁴

Tóm tắt: Màng hydroxyapatit pha tạp bạc (AgHAp) được tổng hợp bằng phương pháp trao đổi ion giữa màng hydroxyapatit (HAp) với dung dịch $AgNO_3$ 0,001M. Kết quả phân tích hình thái học, cấu trúc pha và thành phần pha cho thấy màng AgHAp có cấu trúc tinh thể hình phiến, đơn pha và có tỉ lệ nguyên tử $Ag/Ca = 0,006$ và $(Ag+Ca)/P = 1,545$. Màng AgHAp có khả năng kháng khuẩn cao đối với 3 chủng khuẩn *P.aeruginosa*, *E.faecalis*, *E.coli* và nấm *C.albicans* với vùng ức chế tương ứng đạt 3, 2, 1 và 7 mm.

Từ khóa: Thép không gỉ 316L; Màng hydroxyapatite; Màng hydroxyapatite pha tạp bạc.

1. MỞ ĐẦU

Hydroxyapatite (HAp) là thành phần chính trong xương tự nhiên, HAp chiếm khoảng 25-75% theo trọng lượng và 35-65% theo thể tích [1]. HAp tổng hợp cấu trúc và hoạt tính sinh học tương tự như HAp tự nhiên nên có khả năng tương thích sinh học tốt nên được nghiên cứu rộng rãi và ứng dụng trong lĩnh vực y sinh [2, 3]. Màng HAp được phủ lên bề mặt kim loại và hợp kim như Ti, thép không gỉ 316L (TKG316L) ... để làm vật liệu cấy ghép xương [4, 5]. Khi cấy ghép, màng HAp có khả năng định hình, thúc đẩy quá trình liền xương [6]. Ngoài ra, để tăng khả năng kháng khuẩn cho vật liệu các nhà khoa học đã nghiên cứu đưa các tác nhân kháng khuẩn vào vật liệu cấy ghép.

Bạc được biết đến với hoạt động kháng khuẩn phổ rộng chống lại vi khuẩn gram dương và vi khuẩn gram âm, nấm, động vật nguyên sinh và virus, kể cả các chủng kháng thuốc kháng sinh [7]. Màng HAp pha tạp Ag (AgHAp) được tổng hợp trên nền Ti bằng phương pháp phun xạ magnetron [8, 9], plasma [10] và trên nền TKG316L bằng phương pháp trao đổi ion [6]... Các kết quả thử nghiệm khả năng kháng khuẩn của AgHAp cho thấy màng nano AgHAp có khả năng kháng 98 % vi khuẩn *S.aureus* và hơn 99 % vi khuẩn *E.coli* trong vòng 24 giờ [11-13], có khả năng kháng khuẩn tốt đối với vi khuẩn *S.pyogenes* và *S.typhimurium* [13].

Trong bài báo này, chúng tôi giới thiệu kết quả nghiên cứu các đặc trưng hóa lý của màng AgHAp trên nền TKG316L bằng phương pháp IR, Xray, SEM, AAS và hoạt tính kháng nấm *C.albicans* và kháng khuẩn trên 3 chủng khuẩn (*P.aeruginosa*, *E.coli* và *E.faecalis*) được nghiên cứu bằng phương pháp khuếch tán đĩa thạch.

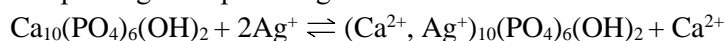
2. THỰC NGHIỆM

2.1. Tổng hợp điện hóa màng HAp trên TKG316L

Mẫu thép không gỉ 316L (TKG 316L) với thành phần hóa học: 0,27 % Al; 0,17 % Mn; 0,56 % Si; 17,98 % Cr; 9,34 % Ni; 2,15 % Mo; 0,045 % P; 0,035 % S và 69,45 % Fe có kích thước là 1x10x0,2 cm, được phủ epoxy để giới hạn diện tích làm việc 1cm². Sau đó mẫu được phủ màng HAp bằng phương pháp quét thể catốt ở khoảng quét thế 0 ÷ -1,7 V/SCE; nhiệt độ: 50°C, 5 lần quét với tốc độ quét 5 mV/s trong dung dịch chứa $Ca(NO_3)_2$ 3×10^{-2} M + $NH_4H_2PO_4$ $1,8 \times 10^{-2}$ M + $NaNO_3$ 6×10^{-2} M.

2.2. Tổng hợp màng AgHAp

Màng AgHAp được tổng hợp bằng phương pháp trao đổi ion giữa màng HAp và dung dịch $AgNO_3$ [6] theo phương trình phản ứng:



Tiến hành ngâm vật liệu HAp/TKG316L trong 4 mL dung dịch AgNO₃ có nồng độ 0,001M trong thời gian 30 phút ở nhiệt độ phòng. Sau đó, vật liệu được lấy ra, rửa sạch bằng nước cất và để khô trong không khí.

2.3. Đặc điểm màng AgHAp

Màng AgHAp được xác định thành phần các nhóm chức bằng phương pháp IR trên máy FT-IR 6700 của hãng Nicolet với kỹ thuật ép viên KBr. Thành phần pha của AgHAp được ghi trên máy SIEMENS D5005 Bruker-Germany, với các điều kiện bức xạ Ag-K α , bước sóng $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$, cường độ dòng điện bằng 30 mA, điện áp 40 kV, góc quét 2 θ trong khoảng 10 $^\circ \div 70^\circ$, tốc độ quét 0,030 $^\circ$ /giây. Hình thái học bề mặt màng AgHAp xác định bằng phương pháp SEM trên thiết bị điện tử quét Hitachi S4800 (Nhật Bản). Thành phần các nguyên tố Ca và Ag trong màng AgHAp được xác định bằng phương pháp quang phổ hấp thụ nguyên tử trên máy Perkin - Elmer 3300 và nguyên tố P được xác định bằng phương pháp UV-VIS trên máy CINTRA.

Từ giản đồ nhiễu xạ tia X có thể tính được đường kính trung bình của tinh thể AgHAp theo công thức Scherer [14] và xác định được giá trị khoảng cách giữa các mặt phẳng tinh thể (d), từ đó xác định được giá trị hằng số mạng a, b, c theo công thức [15]:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{\frac{4}{3}(h^2 + kh + k^2)}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}$$

2.4. Thử hoạt tính kháng khuẩn bằng phương pháp khuếch tán đĩa thạch

Màng HAp và AgHAp được cạo bột và ép thành viên có chiều dày 1 mm và đường kính 10 mm, sau đó được hấp khử trùng ở 120 $^\circ$ C trong 30 phút. Chủng vi sinh vật *E.faecalis* ATCC-29212, *E.coli* ATCC-25922^{TM*}, *C.albicans* và *P.aeruginosa* được sử dụng để thử nghiệm hoạt tính kháng khuẩn, được nuôi cấy từ ống chủng gốc, trên môi trường LB đặc tại 37 $^\circ$ C, ủ qua đêm. Kỹ thuật khuếch tán được thực hiện bằng cách đổ thạch vào các đĩa Petri để tạo thành lớp dày 4 mm và cấy dày đặc của các vi sinh vật thử nghiệm. Các mẫu HAp và AgHAp được bố trí trên bề mặt thạch và ủ trong 24 giờ ở 37 $^\circ$ C.

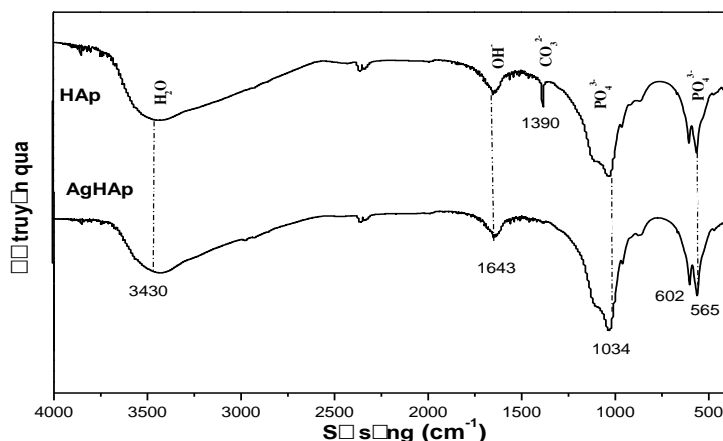
Hoạt tính ức chế khuẩn được đánh giá bằng cách đo bán kính (BK) vòng ức chế vi sinh vật theo công thức: BK (mm) = D-d; Trong đó D: đường kính vòng vô khuẩn và d: đường kính lỗ khoan thạch. Thí nghiệm được lặp lại ba lần và lấy giá trị bán kính trung bình.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Thành phần các nhóm chức

Hình 3 giới thiệu phổ hồng ngoại của màng HAp và màng AgHAp trong khoảng bước sóng từ 4000 cm⁻¹ đến 400 cm⁻¹. Phổ IR của hai mẫu đều có hình dạng tương tự nhau và có các pic đặc trưng cho dao động của các nhóm chức trong phân tử HAp.

Các pic ở số sóng 1034; 962; 602 và 565 cm⁻¹ đặc trưng cho nhóm PO₄³⁻. Trong đó, dao động kéo dài bất đối xứng của P-O đặc trưng bởi 2 pic tại vị trí 1034 cm⁻¹ và 962cm⁻¹ (ν_{3b} và ν_{3c}); dao động uốn không đối xứng của O-P-O ở 602 cm⁻¹ và 565 cm⁻¹ (ν_{4b} và ν_{4c}). Pic hấp phụ ở số sóng 3430 và 1643 cm⁻¹ đặc trưng cho dao động hóa trị và dao động biến dạng của nhóm OH⁻. Ngoài ra, trên phổ màng HAp còn có dải hấp phụ ở vị trí 1384 cm⁻¹ đặc trưng cho nhóm CO₃²⁻, ion CO₃²⁻ tạo thành do phản ứng giữa ion OH⁻ và khí CO₂ hòa tan trong dung dịch tổng hợp màng HAp. Tuy nhiên, màng HAp sau khi ngâm 30 phút trong dung dịch Ag⁺ thì ion CO₃²⁻ đã khuếch tán vào dung dịch nên trong phổ IR của màng AgHAp không có pic của nhóm CO₃²⁻.



Hình 1. Phổ IR của màng HAp và màng AgHAp.

3.2. Thành phần các nguyên tố Ca, P và Ag có trong màng

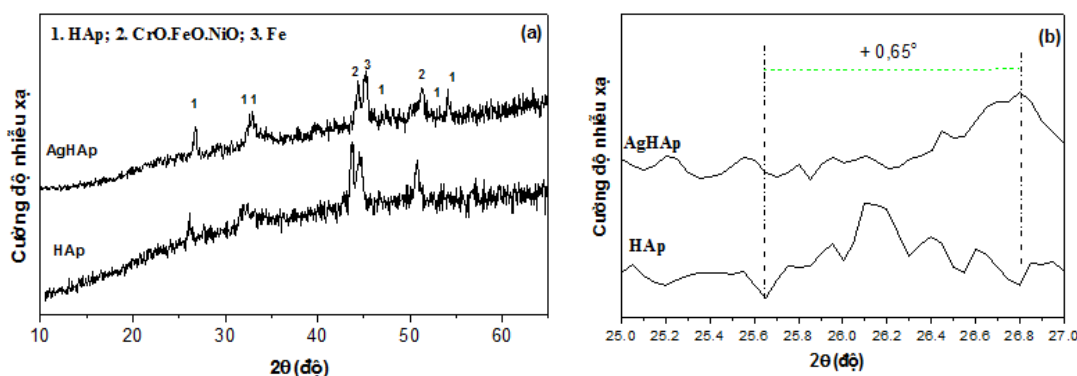
Kết quả phân tích thành phần các nguyên tố Ca và Ag có trong màng AgHAp được xác định bằng phương pháp AAS và thành phần nguyên tố P được xác định bằng phương pháp UV-VIS thể hiện trong bảng 1.

Bảng 1. Hàm lượng % các nguyên tố Ca, Ag, P có trong màng.

	% Khối lượng nguyên tố			Tỉ lệ nguyên tử	
	Ca	P	Ag	Ag/Ca	(Ca+Ag)/P
Màng HAp	33,2	16,8	-	-	1,532
Màng AgHAp	32,1	16,2	0,52	0,006	1,545

Màng AgHAp có hàm lượng ion Ag⁺ chiếm 0,52 % với tỉ lệ nguyên tử Ag/Ca = 0,006 và (Ca+ Ag)/P = 1,545, xấp xỉ tỉ lệ của Ca/P trong màng HAp ban đầu (1,532). Kết quả này chứng tỏ ion Ag⁺ đã thực hiện phản ứng trao đổi ion với Ca²⁺ trong cấu trúc của HAp để tạo màng AgHAp.

3.3. Thành phần pha



Hình 2. Giảm độ nhiễu xạ tia X của màng AgHAp và HAp.

Giảm độ Xray của màng AgHAp và HAp được thể hiện trên hình 4. Từ giảm độ cho thấy màng AgHAp có các pic đặc trưng cho pha của HAp mà không thấy sự có mặt của các pha khác. Hai pic nhiễu xạ đặc trưng cơ bản nhất của HAp ở vị trí góc nhiễu xạ 2θ ≈ 32° tương ứng với mặt tinh thể có chỉ số Miller (211) và ở vị trí 2θ ≈ 26° tương ứng với

mặt tinh thể có chỉ số Miller (002). Ngoài ra, còn tồn tại một số các vạch đặc trưng khác với cường độ nhỏ hơn ở vị trí $2\theta \approx 33, 46, 54^\circ$ tương ứng với các mặt (300), (222) và (004). Bên cạnh đó cũng xuất hiện pic của Fe tại $2\theta \approx 45^\circ$ và của hỗn hợp oxit $\text{CrO} \cdot 19\text{FeO} \cdot 7\text{NiO}$ tại góc $2\theta \approx 44^\circ$ và 51° đặc trưng cho nền TKG316L [14, 15]. Như vậy, màng AgHAp tổng hợp được có dạng tinh thể và đơn pha của HAp.

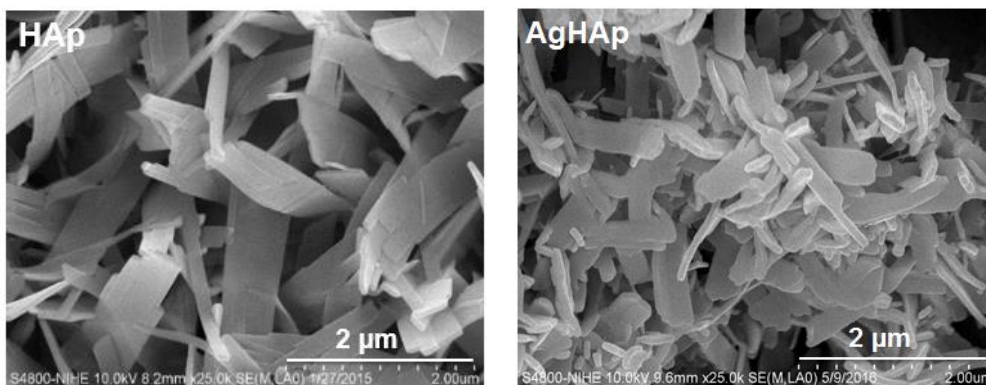
Bảng 2. Giá trị khoảng cách giữa các mặt phẳng tinh thể và giá trị các hằng số mạng của màng HAp thu được so với tiêu chuẩn NIST.

	HAp [16]	HAp	AgHAp
d(002) (Å)	3,44	3,438	3,441
d(211) (Å)	2,82	2,815	2,873
a = b (Å)	9,445	9,426	9,658
c (Å)	6,88	6,876	6,882

Từ giản đồ nhiễu xạ tia X tính được đường kính tinh thể AgHAp khoảng 47,14 nm theo công thức Scherrer (công thức 4) và giá trị khoảng cách giữa các mặt phẳng tinh thể (d) tại mặt phẳng (002) và (211). So sánh mẫu AgHAp tổng hợp được với HAp theo tiêu chuẩn NIST [16] và màng HAp ban đầu cho thấy các giá trị d tại các mặt phẳng (hkl) và các giá trị hằng số mạng a, b, c giảm (bảng 2). Nguyên nhân do bán kính ion Ag^+ (1,26) lớn hơn bán kính của Ca^{2+} (0,99Å) nên khi thay thế Ca^{2+} bằng Ag^+ dẫn đến đường kính của tinh thể AgHAp lớn hơn của HAp. Kết quả này cũng được thể hiện trên giản đồ XRD tại vị trí $2\theta \approx 26^\circ$, pic của AgHAp tổng hợp được đã lệch đi so với HAp một khoảng lần lượt là: $+0,65^\circ$ (hình 2b). Như vậy, các kết quả trên đã khẳng định ion Ag^+ đã đi vào cấu trúc của HAp để tạo màng AgHAp.

3.4. Hình thái học

Hình ảnh SEM của màng AgHAp và HAp được thể hiện trên hình 3.

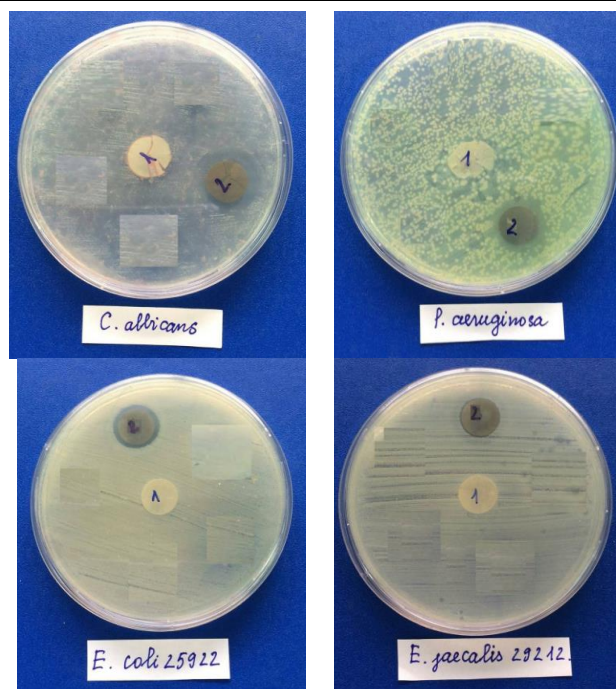


Hình 3. Hình ảnh SEM của màng HAp và màng AgHAp.

Kết quả (hình 3) cho thấy sự có mặt của Ag đã làm thay đổi hình thái học của màng HAp. Màng HAp ban đầu có dạng hình tấm, màng AgHAp thu được khi ion Ag^+ thay thế một phần ion Ca^{2+} có hình dạng hình phiến.

3.5. Hoạt tính kháng khuẩn

Hình 4 thể hiện kết quả kiểm tra khả năng kháng khuẩn của HAp và AgHAp nấm *C.albicans* và với 3 chủng khuẩn *P.aeruginosa*, *E.coli* và *E.faecalis* bằng phương pháp khuếch tán đĩa thạch. Kết quả cho thấy HAp (1) không có hiệu ứng với cả 4 chủng vi sinh vật này; AgHAp (2) có hiệu ứng kháng tốt với nấm *C.allicans* và với vi khuẩn *P.aeruginosa*, *E.coli*, có hiệu ứng kháng kém với chủng *E.faecalis* tương ứng vùng ức chế đạt 7, 3, 2 và 1 mm.



Hình 4. Khả năng kháng khuẩn của màng HAp (1) và AgHAp (2).

4. KẾT LUẬN

Màng AgHAp thu được bằng phương pháp trao đổi ion giữa màng HAp với dung dịch AgNO_3 0,001 M có cấu trúc tinh thể dạng hình phiến, đơn pha với hàm lượng ion Ag^+ chiếm 0,52 %. Màng AgHAp có khả năng kháng nấm *C.albicans* và kháng các chủng khuẩn *P.aeruginosa*, *E.coli* và *E.faecalis*. Từ kết quả nghiên cứu đã mở ra triển vọng ứng dụng màng AgHAp làm vật liệu y sinh chất lượng cao.

Lời cảm ơn: Công trình này được thực hiện với sự hỗ trợ về kinh phí của đề tài cơ sở mã số T17-37 do Trường Đại học Mở - Địa chất cấp.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. S. Shanmugam, et al, "Copper substituted hydroxyapatite and fluorapatite: Synthesis, characterization and antimicrobial properties," *Ceramics International*, Vol. 40(10, Part A) (2014), pp. 15655-15662.
- [2]. Đ. Q. Hương, et al, "Tổng hợp bột hydroxyapatite kích thước nano bằng phương pháp kết tủa hoá học," *Tạp chí Hoá học*, Vol. 45(2) (2007), tr.147-151.
- [3]. M.C.M. Laranjeira, et al, "Structural, Vibrational and Mechanical Studies of Hydroxyapatite Produced by Wetchemical Methods," *Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, Brazil, Cx.P*, Vol. 476 (2004), pp. 880-900.
- [4]. M. M. Dewidar, et al, "Processing and mechanical properties of porous 316L stainless steel for biomedical applications," *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, Vol. 17 (2007), pp. 468-473.
- [5]. R.Q. Reis, et al, "In situ impedance spectroscopy study of the electrochemical corrosion of Ti and Ti-6Al-4V in simulated body fluid at 250C and 370C," *Corrosion Science*, Vol. 51 (2009), pp. 2473-2482.
- [6]. F. Bir, et al, "Electrochemical depositions of fluorohydroxyapatite doped by Cu^{2+} , Zn^{2+} , Ag^+ on stainless steel substrates," *Applied Surface Science*, Vol. 258(18) (2012), pp. 7021-7030.

- [7]. M. Honda, *et al*, “In vitro and in vivo antimicrobial properties of silver-containing hydroxyapatite prepared via ultrasonic spray pyrolysis route,” *Materials Science and Engineering: C*, Vol. 33(8) (2013), pp. 5008-5018.
- [8]. A. A. Ivanova, *et al*, “Fabrication and physico-mechanical properties of thin magnetron sputter deposited silver-containing hydroxyapatite films,” *Applied Surface Science*, Vol. 360, Part B (2016), pp. 929-935.
- [9]. L. Bai, *et al*, “Nanostructured titanium–silver coatings with good antibacterial activity and cytocompatibility fabricated by one-step magnetron sputtering,” *Applied Surface Science*, Vol. 355 (2015), pp. 32-44.
- [10]. A. Gary, *et al*, “Antibacterial and biological characteristics of silver containing and strontium doped plasma sprayed hydroxyapatite coatings,” *Acta Biomaterialia*, Vol. 8(8) (2012), pp. 3144-3152.
- [11]. A. Mo, *et al*, “Preparation and antibacterial effect of silver–hydroxyapatite/titania nanocomposite thin film on titanium,” *Applied Surface Science*, Vol. 255(2) (2008), pp. 435-438.
- [12]. Z. Geng, *et al*, “Strontium incorporation to optimize the antibacterial and biological characteristics of silver-substituted hydroxyapatite coating,” *Materials Science and Engineering: C*, Vol. 58 (2016), pp. 467-477.
- [13]. M. Badea, *et al*, “Influence of Ag content on the antibacterial properties of SiC doped hydroxyapatite coatings,” *Ceramics International*, Vol. 42(1, Part B) (2016), pp. 1801-1811.
- [14]. N. H. Phú, *Hóa lý và Hóa keo*. Nhà Xuất bản Khoa học và kỹ thuật (2006), tr. 185-197.
- [15]. Standard Reference Material 2910a, *Gaithersburg Watters RL. Calcium Hydroxyapatite (Certificate of Analysis, MD: Institute of Standards and Technology, NIST Measurement Services Division National)*, (2008).

ABSTRACT

CHARACTERIZATION OF SILVER DOPE HYDROXYAPATITE COATING ON 316L STAINLESS STEEL

Silver doped hydroxyapatite coatings (AgHAp) were synthesized on 316L stainless steel (316LSS) substrate by the ion exchange method between HAp coatings and Ag⁺ 0.001M. The analytical results of morphologies, structure, phase composition showed that the AgHAp obtained coatings have crystal structure, single-phase with the atomic ratio Ag/Ca of 0.002 and the ratio (Ag + Ca)/P of 1.514. AgHAp coatings has an antibacterial activity against a strain of P.aeruginosa, E.faecalis, E.coli and C.albicans with the inhibitory radius of 3, 2, 1 and 7 mm, respectively.

Keywords: 316L stainless steel; Silver doped hydroxyapatite coatings.

*Nhận bài ngày 25 tháng 02 năm 2018
Hoàn thiện ngày 14 tháng 03 năm 2018
Chấp nhận đăng ngày 02 tháng 04 năm 2018*

Địa chỉ: ¹Khoa Khoa học cơ bản, Trường Đại học Mở - Địa Chất;
²Học Viện khoa học và công nghệ, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam;
³Viện Kỹ thuật nhiệt đới, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam;
⁴Trường Đại học Khoa học và Công nghệ Hà Nội, Viện Hàn lâm KHCN Việt Nam.
*Email: vothihanh2512@gmail.com.