

**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ  
НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ  
"ХАРКІВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ"**

**ФЕСЕНКО ОЛЕКСІЙ ІГОРОВИЧ**



УДК 666.266.6 : 666.293

**СКЛОКРИСТАЛІЧНІ ПОКРИТТЯ ПО СПЛАВАХ ТИТАНУ  
ДЛЯ СТОМАТОЛОГІЧНОГО ЕНДОПРОТЕЗУВАННЯ НА ОСНОВІ  
КАЛЬЦІЙФОСФАТОСИЛКАТНИХ СТЕКОЛ**

Спеціальність 05.17.11 – технологія тугоплавких неметалічних матеріалів

Автореферат  
дисертації на здобуття наукового ступеня  
кандидата технічних наук

Харків – 2018

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана на кафедрі технології кераміки, вогнетривів, скла та емалей Національного технічного університету «Харківський політехнічний інститут» Міністерства освіти і науки України.

**Науковий керівник** доктор технічних наук, доцент  
**Саввова Оксана Вікторівна**,  
Національний технічний університет  
«Харківський політехнічний інститут»,  
провідний науковий співробітник кафедри технології кераміки, вогнетривів, скла та емалей.

**Офіційні опоненти:** доктор технічних наук, професор  
**Голеус Віктор Іванович**,  
Державний вищий навчальний заклад  
«Український державний хіміко-технологічний  
університет», м. Дніпро,  
проректор з науково-педагогічної роботи,  
завідувач кафедри хімічної технології кераміки і скла;

кандидат технічних наук,  
**Христич Олена Валеріївна**,  
Національний університет цивільного  
захисту України, м. Харків,  
старший викладач кафедри спеціальної хімії та хімічної технології.

Захист відбудеться «24» січня 2019 р. о 12<sup>00</sup> годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 64.050.03 в Національному технічному університеті «Харківський політехнічний інститут» за адресою: 61002, Харків, вул. Кирпичова, 2.

З дисертацією можна ознайомитися в бібліотеці Національного технічного університету «Харківський політехнічний інститут» за адресою: 61002, Харків, вул. Кирпичова, 2.

Автореферат розісланий «13» грудня 2018 р.

Вчений секретар  
спеціалізованої вченої ради



Шабанова Г.М.

## ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

**Актуальність теми.** Важливим напрямком розвитку сучасного матеріалознавства є створення високоміцних, хімічно стійких склокристалічних покриттів стоматологічного призначення. Розробка та впровадження таких покриттів по сплавах титану в єдиній системі «метал-покриття» дозволить забезпечити ефективну заміну та відновлення втрачених зубів в умовах несприятливого екологічного стану.

На сьогоднішній день відомі склокристалічні покриття по металам для відновлювальної стоматології характеризуються недостатньою біосумісністю, а біоактивні покриття по титану для замісної хірургії тривалими строками зрощування з кісткою та недостатньою в'язкістю руйнування. Вирішенням цієї проблеми є створення нетоксичних склокристалічних покриттів по сплавах титану з високими механічними властивостями та визначеним рівнем біоактивності, відносно кісткоутворюючих клітин, на основі кальційфосфатосилікатних стекел. Розробка та впровадження таких покриттів для дентального ендопротезування дозволить значно знизити тривалість реабілітаційного періоду після протезування та підвищити термін експлуатації виробу.

Створення склокристалічних покриттів стоматологічного призначення по титану з високими фізико-хімічними та експлуатаційними властивостями є актуальною науково-практичною задачею, на вирішення якої й спрямована дана робота.

### **Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.**

Дисертаційна робота виконувалась згідно з планом науково-дослідної діяльності кафедри технології кераміки, вогнетривів, скла та емалей НТУ «ХП» в межах держбюджетних НДР МОН України: «Розробка складів композиційних високоміцних склокристалічних матеріалів для елементів бронезахисту» (ДР № 0115U000538), «Розробка склокомпозиційних кальційсилікофосфатних матеріалів та покриттів для кісткового ендопротезування» (ДР №0117U004889), де здобувач був виконавцем окремих етапів.

**Мета і задачі дослідження.** Метою досліджень є розробка складів склокристалічних покриттів по сплавах титану для стоматологічного ендопротезування та вибір технологічних параметрів їх одержання.

Для досягнення поставленої мети визначено наступні задачі:

Ø аналіз літературних джерел у напрямку створення склокристалічних покриттів стоматологічного призначення та формулювання вимог до них;

Ø обґрунтування вибору базової системи, вибір структурних критеріїв до скло-матриці та синтез складів модельних стекел;

Ø встановлення механізму структуро- та фазоутворення в модельних стеклах та особливостей формування на їх основі бездефектних склокристалічних покриттів по сплавах титану в умовах низькотемпературної короткотривалої термічної обробки у взаємозв'язку з фізико-хімічними та експлуатаційними властивостями;

Ø визначення умов формування апатитоподібного шару на поверхні розроблених склокристалічних покриттів в середовищі живого організму (*in vitro*);

Ø визначення оптимальних технологічних параметрів одержання склокристалічних покриттів по титану для дентальної імплантології за шлікерною і електрофо-

ретичною технологіями нанесення та проведення дослідно-лабораторних і мікробіологічних досліджень.

*Об'єкт дослідження:* процеси структуро- та фазоутворення склокристалічних покриттів по титану на основі кальційфосфатосилікатної системи, механізм їх розчинності у фізіологічних рідинах та технологічні параметри одержання склокристалічних покриттів.

*Предмет дослідження:* кальційфосфатосилікатні склокристалічні покриття по сплавах титану для стоматологічного ендопротезування.

**Методи дослідження.** Визначення радіологічних властивостей природної сировини, фізико-хімічних та експлуатаційних властивостей модельних стекол та склокристалічних покриттів (СКП) здійснювали з використанням стандартних та спеціальних методик, наведених у відповідному розділі, згідно з вимогами діючих нормативних документів до силікатних виробів та виробів медичного призначення.

Дослідження здійснювали з використанням обладнання кафедри технології кераміки, вогнетривів, скла та емалей НТУ «ХП», а також приладів та устаткування ПАТ «УкрНДІВ ім. А.С. Бережного» (м. Харків), Інституту монокристалів НАНУ (м. Харків), лабораторії ТОВ «НаноМедТех» (м. Київ), підприємства «ЕмоFrite» (м. Цельє, Словенія). Мікробіологічні дослідження здійснювали в УНДІ екологічних проблем та Інституті проблем кріобіології і кріомедицини НАНУ (м. Харків).

### **Наукова новизна отриманих результатів.**

Розроблено склади та визначено оптимальні технологічні параметри одержання біоактивних склокристалічних покриттів на основі кальційфосфатосилікатних стекол, що забезпечують формування орієнтованої тонкодисперсної об'ємно-закристалізованої структури в умовах короткочасної низькотемпературної термічної обробки за рахунок направленої кристалізації за механізмом фазового розподілу.

Вперше:

– експериментально встановлено особливості формування структури та фазового складу склокристалічних матеріалів та покриттів в системі  $R_2O-RO-CaF_2-R_2O_3-P_2O_5-SiO_2$ , які полягають в: утворенні у розплаві в сиботаксичних груп  $[PO_4]^{3-}$  та  $[OH]^-$ ; фазовому розподілі скломатриці при охолодженні розплаву з утворенням вторинного розшарування за спінодальним механізмом, що призводить до росту нуклеаторів та появи кристалів фосфатів кальцію у кількості  $\approx 15$  об. %; формуванні зміцненої тонкодисперсної об'ємно-закристалізованої орієнтованої структури покриття, в умовах короткотривалої (1,0 ÷ 1,5 хв) низькотемпературної (780 °C) термічної обробки, з вмістом кристалічних фаз гідроксиапатиту (ГАП) (37 об. %) та фторапатиту (ФАП) (3 об. %), що забезпечує адгезійну міцність на зсув  $>15$  МПа та мікротвердість за Віккерсом  $H \geq 6,64$  ГПа;

– встановлено, що апатитоподібний шар на поверхні резорбційних кальційфосфатосилікатних склокристалічних покриттів формується шляхом розчинення матеріалу та вилуговування іонів  $Ca^{2+} = 0,126$  мас. %,  $Na^+ = 0,456$  мас. % та  $P^{5+} = 0,162$  мас. % при  $pH$  середовища 7,3. Це сприяє прискореному формуванню шару силікагелю та сферолітів аморфного фосфату кальцію розміром  $\approx 50$  нм і утворенню пошарової структури, характерної для нестехіометричного ГАП (нГАП) зі співвідношенням  $Ca / P = 1,64$  необхідного для кристалізації апатитового шару на поверхні *in vivo* у скорочений термін ( $\approx 1$  місяця);

– встановлено, що механічні властивості отриманих склокристалічних покриттів по титану за шлікерною технологією нанесення для суцільноциліндричних ( $H = 6,64$  ГПа,  $K_{IC} = 2,8$  МПа·м<sup>1/2</sup>) та електрофоретичною технологією для гвинтових ( $H = 6,72$  ГПа,  $K_{IC} = 3,0$  МПа·м<sup>1/2</sup>) імплантатів, що дозволяють їх використовувати при тривалих циклічних навантаженнях на композит. При цьому необхідною умовою для адгезії кісткових клітин з поверхнею є значення параметру її шорсткості  $R_a = 2,86 \div 3,52$  мкм та вільної енергії  $52,4 \div 62,1$  мДж/м<sup>2</sup>.

**Практичне значення отриманих результатів** для технології композиційних матеріалів полягає в розробці складів нових нетоксичних, біоактивних, зміцнених склокристалічних покриттів по титану на основі кальційфосфатосилікатних стекел для дентального ендопротезування зі скороченими термінами зрощування.

Для практичного використання відпрацьовані оптимальні технологічні параметри нанесення покриттів: на суцільноциліндричні імплантати – за шлікерною технологією та на гвинтові імплантати за електрофоретичною технологією, що дозволило одержати бездефектні склокристалічні покриттів з високою міцністю зчеплення в системі «метал-склокристалічне покриття».

Соціально-економічний ефект від впровадження розроблених біоактивних покриттів полягає у підвищенні соціальних норм та зниженні витрат на лікування за рахунок одночасного скорочення періоду реабілітації пацієнтів до одного місяця та підвищення терміну експлуатації виробу.

Мікробіологічні випробування в Інституті проблем кріобіології і кріомедицини НАНУ та Українського НДІ екологічних проблем (м. Харків), показали, що розроблені склокристалічні покриття не виявляють токсичної дії, характеризуються остеокондуктивними властивостями і можуть бути використані як елементи біосумісних імплантатів для стоматологічного ендопротезування.

Результати дисертаційної роботи впроваджені в навчальний процес кафедри технології кераміки, вогнетривів, скла та емалей НТУ «ХПІ» при підготовці спеціалістів і магістрів за спеціальністю 161 «Хімічні технології та інженерія».

**Особистий внесок здобувача.** Усі наукові положення та результати, викладені в дисертаційній роботі та винесені на захист, отримані особисто здобувачем. До них відносяться: обробка та систематизація існуючих даних щодо складів і технологій одержання біосумісних склокристалічних покриттів для дентального протезування; формулювання об'єкту й предмету дослідження; узагальнення вимог до фізико-хімічних та експлуатаційних властивостей біоактивних склокристалічних покриттів; аналіз критеріїв синтезу вихідної скломатриці; встановлення закономірностей та особливостей структуро- та фазоутворення в модельних стеклах і СКП й визначення технологічних параметрів їх синтезу; дослідження резорбції розроблених СКП *in vitro*; підготовка зразків для проведення мікробіологічних випробувань.

Внесок співавторів сумісних публікацій полягав в участі у постановці мети і завдань дисертаційної роботи, визначенні робочої гіпотези, формулюванні висновків та наукової новизни, аналізі й обговоренні результатів дослідно-лабораторних та мікробіологічних досліджень, а також підготовці результатів до публікації.

**Апробація результатів.** Загальні положення та результати дисертаційної роботи доповідались та обговорювались на Міжнародних та Всеукраїнських наукових, науково-технічних і науково-практичних конференціях: «Інформаційні технології:

наука, техніка, технологія, освіта, здоров'я» (м. Харків, 2015, 2018); «Хімія і сучасні технології» (м. Дніпро, 2015); «Медицина 3-го тисячоліття» (м. Харків, 2015); «Сучасні тенденції розвитку і виробництва силікатних матеріалів» (м. Львів, 2016); «Фундаментальные и прикладные аспекты создания биосферосовместимых систем» (м. Орел, РФ, 2016); «Современные электрохимические технологии и оборудования» (м. Мінськ, Республіка Білорусь, 2016); «Хімічні Каразінські читання – 2017» (м. Харків, 2017); «Проблеми та досягнення сучасної хімії» (м. Одеса, 2017); «Львівські хімічні читання – 2017» (м. Львів, 2017); «24<sup>th</sup> International Enamellers Congres» (м. Чікаго, США, 2018).

**Публікації.** Основні положення і наукові результати дисертаційної роботи опубліковано у 22 наукових публікаціях, серед них: 1 монографія, 9 статей у наукових фахових виданнях України (5 з яких у виданнях, включених до міжнародної наукометричної бази Scopus), 1 – у закордонному виданні включеному до міжнародної наукометричної бази Scopus, 1 патент України на винахід, 9 – у матеріалах конференцій, 1 – конгресі.

**Структура й обсяг дисертації.** Дисертаційна робота складається з анотації двома мовами, вступу, 5 розділів, висновків, списку використаних джерел, додатків. Загальний обсяг дисертації становить 193 сторінок, з них – 29 рисунки по тексту, 19 рисунків на 13 окремих сторінках, 22 таблиць по тексту, 10 таблиць на 9 окремих сторінках, списку використаних джерел з 179 найменувань на 20 сторінках і 7 додатків на 15 сторінках.

## ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У **вступі** обґрунтовано актуальність проблеми, показано зв'язок роботи з науковими програмами, планами і темами, сформульовано мету і задачі, об'єкт, предмет та методи дослідження, визначено наукову новизну та практичне значення роботи, охарактеризовано особистий внесок здобувача та апробацію роботи.

**Перший розділ** присвячено аналізу питань, які визначають розв'язання проблеми створення склокристалічних покриттів по титану стоматологічного призначення. Аналіз інформаційної бази, щодо перспективних напрямків розробок інноваційних дентальних імплантатів, дозволив встановити ефективність використання титанових імплантатів суцільноциліндричної та гвинтової форм і вимоги до них. З урахуванням даних Саркісова П.Д, Ботаєвої Л.Б., Хенча Л.Л., щодо визначення оптимального поєднання характеристик сплавів титану для забезпечення біосумісності імплантатів, було встановлено перспективність модифікування їх поверхні, зокрема, шляхом нанесення покриттів. Встановлено, що зміцнені хімічно стійкі склокомпозиційні покриття по сплавам титану стоматологічного призначення, що містять кристалічні фази лейцит-альбіту або дисилікат літію мають низький рівень біоактивності. Відомі біоактивні кальційфосфатні покриття по титану характеризуються нестабільними фізико-хімічними характеристиками та тривалими строками зрощування з кісткою.

Підтверджена доцільність використання склокристалічних покриттів для титанових гвинтових імплантатів за методом електрофоретичного нанесення, циліндричних імплантатів – за шлікерною технологією нанесення. Визначено напрямки дос-

ліджень, спрямованих на розв'язання науково-практичної задачі розробки складів і технології одержання біоактивних склокристалічних покриттів на основі кальційфосфатосилікатних стекол, орієнтованих на скорочення реабілітаційного періоду пацієнтів після імплантування.

У **другому розділі** обґрунтовано вибір напрямків, задач і методики досліджень процесів формування та властивостей розроблених модельних стекол та СКП на їх основі. Наведена характеристика сировинних матеріалів та сформульована робоча гіпотеза.

Визначення радіологічних показників природної сировини здійснювали за допомогою сцинтиляційного гамма-спектрометра СЕГ-001 «АКП-С». Під час дослідження хімічного складу, процесів структуро- та фазоутворення розроблених модельних стекол, склокристалічних матеріалів і покриттів використовували комплексний підхід, який передбачав застосування взаємодоповнюючих методів аналізу: рентгенофазовий (дифрактометр ДРОН-3М), петрографічний (оптичний мікроскоп NU-2E), політермічний (муфельна піч), диференційно-термічний (дериватограф системи Паулік-Паулік-Ердей), ІЧ-спектроскопічний (Specord-M80), електронно-мікроскопічний (мікроскоп ЕМВ 100 АК та растровий електронний мікроскоп-мікроаналізатор РЕ-ММА-101А), рентгенофлуоресцентний (спектрометр-аналізатор «СПРУТ»), електронно-зондовий (скануючий електронний мікроскоп РЕМ Tescan Mira 3LMU, спектрометр Oxford X-max 80mm), спектрофотометричний (фотоколориметр КФК-2), фотометричний (фотометр ПФМ-УЧ.І.). Тонину помелу порошків визначали на тестовому ситі Байера (ISO 13320). Оцінку біологічної дії матеріалів проводили у фізіологічних рідинах за методами екстремального та модельного розчину та у модельній рідині організму (МРО) (ISO 23317:2012) за вмістом іонів у розчинах (полум'яний фотометр ПФМ-УЧ.І, фотоколориметр КФК-2 та атомно-адсорбційний спектрометр МГА-915МД) та *pH* розчину (іономір ЕВ-74). Вивчення біоцидних властивостей СКП здійснювали за адаптованою методикою визначення дегідрогіназної активності. Мікробіологічні показники оцінювали за поведінкою, морфологією, станом цитоскелету і динамікою проліферації мезанхімальних стовбурових клітин (МСК) кісткового мозку (КМ) в умовах культивування на поверхні розроблених СКП. Вільну енергію поверхні (ВЕП) досліджували за методом Оуенса-Вендта-Рабеля-Кабле, мікрорельєф поверхні – за допомогою профілографу типу Surtronic 3+ profilometer (ГОСТ-19300-86).

При складанні шихт для варки стекол використовували природні сировинні матеріали та реактиви класифікації «х.ч.». Як сировинні матеріали були використані: продукт переробки лужних каолінів, пісок кварцовий, крейда, поташ, глинозем, борна кислота, плавиковий шпат, сода кальцинована, вуглекислий літій, амоній фосфорнокислий, оксид цинку. З урахуванням необхідності зниження температури випалу та тенденцій ресурсо- та енергозбереження основним компонентом для введення оксидів силіцію, калію та алюмінію було обрано вітчизняну комплексну природну мінеральну сировину – продукт переробки лужних каолінів (ППЛК) Майдан-Вільського родовища, який є сумішшю альбіту, мікрокліну та кварцу у співвідношенні 1:1:0,7.

Розрахунки структурних показників та шихтового складу модельних стекол проведено з використанням комп'ютерної обробки у пакетах Microsoft Excel та MathCAD.

**Третій розділ** присвячений обґрунтуванню вибору базової системи, вибору критеріїв та синтезу складів модельних стекол, встановленню механізму структуро- та фазоутворення в модельних стеклах та особливостей формування на їх основі бездефектних склокристалічних покриттів по сплавах титану в умовах низькотемпературної короткотривалої термічної обробки у взаємозв'язку з їх фізико-хімічними та експлуатаційними властивостями.

Сформульовано комплекс вимог до фізико-хімічних та експлуатаційних властивостей склокристалічних покриттів по титану для стоматологічного ендопротезування з урахуванням необхідності створення міцного, жорсткого зчеплення поверхонь «метал-покриття-кістка», у найкоротші строки, та підвищення значень тріщиностійкості покриття при експлуатації в умовах значних циклічних навантажень.

На підставі цих положень розроблено систему критеріїв до скломатриці та обґрунтовано вибір склокристалічного типу покриття по титану на основі скломатриці на основі об'єднання систем  $K_2O-Al_2O_3-SiO_2$  та  $CaO-P_2O_5-SiO_2$  для одночасного забезпечення формування зміцненої хімічно-активної тонкокристалічної структури покриття.

Як базову було обрано склоутворюючу систему  $Na_2O-K_2O-Li_2O-CaO-ZnO-CaF_2-Al_2O_3-B_2O_3-P_2O_5-SiO_2$  в якій синтезовано стекла зі співвідношенням  $CaO / P_2O_5 = 1,67$  та вмісті каталізаторів кристалізації  $ZnO = 1,0 \div 4,5$  мас. %,  $CaF_2 = 1,5 \div 6,8$  мас. % (табл. 1). На підставі проведених розрахунків термодинамічних процесів, зроблено висновок, про першочерговість протікання реакції утворення ГАП (ФАП), а знаходження складів близько точки евтектики розкладання ППЛК до лейцити дозволить знизити температуру варки модельних стекол.

Таблиця 1 – Хімічний склад модельних стекол та їх розрахункові структурні коефіцієнти

Маркування	Хімічний склад модельних стекол, мас. %								Співвідношення	Розрахункові структурні показники					
	Фазоутворювачі		Каталізатори кристалізації		Склоутворювачі			Лужноземельні модифікатори		CaO / P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	RO / P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	f <sub>Si</sub>	Ψ <sub>Al</sub>	Ψ <sub>B</sub>	K <sub>кр</sub>
	CaO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	ZnO	CaF <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> O+K <sub>2</sub> O+Li <sub>2</sub> O							
FAR-1	9,4	5,6	4,5	6,8	7,2	5,5	42,5	18,5	1,67	2,48	0,27	4,48	2,06	7,30	2,42
FAR-2	9,4	5,6	1,0	1,5	8,5	6,5	50,0	17,5		1,85	0,30	3,27	1,39	8,30	2,24
FAR-3	16,3	9,8	1,4	2,1	7,2	5,5	42,5	15,2		1,81	0,26	4,56	1,48	8,70	2,40
FAR-4	9,4	5,6	2,8	4,2	7,9	5,9	46,3	18,0		2,16	0,28	3,83	1,69	7,80	2,32
FAR-5	12,8	7,7	1,2	1,8	7,9	5,9	46,3	16,4		1,83	0,28	3,86	1,43	8,48	2,32
FAR-6	12,8	7,7	3,0	4,4	7,2	5,5	42,5	16,9		2,05	0,26	4,52	1,77	7,95	2,41

Розрахункові значення структурних коефіцієнтів координаційного стану алюмінію та бору  $\Psi_B \geq 1$  та  $\Psi_{Al} > 1$  для усіх модельних стекол вказують про переважну наявність тетраєдрів  $[BO_4]^{4-}$  та  $[AlO_4]^{4-}$ , що є передумовою високої міцності їх структури. Для всіх модельних стекол показники значення  $K_{кр} > 3,5$  свідчить про те, що сумарний зміст оксидів модифікаторів у складі склорозплаву та співвідношення  $R_2O / P_2O_5 > 1$  є достатнім для утворення сиботаксичних поліфосфатних груп  $[PO_3]^n$ , які є зародками кристалічних фаз; значення  $K_{пр} > 2,1$  вказує на сприятливі умови для протікання процесу зародкоутворення при охолодженні склорозплаву з наступним ростом кристалів при термічній обробці. Вказані особливості



формування високоміцної структури стекол поряд з їх високою реакційною здатністю, при  $f_{Si} < 0,32$ , та нетоксичністю дозволить сформувати апатитоподібний шар на поверхні склокристалічних покриттів у короткотривалій період.

Результати проведеного гамма-спектрометричного дослідження природної сировини ППЛК дозволило встановити його низьку радіаційну небезпеку ( $C_{ef} < 370$  Бк/кг), що вказує на можливість його використання, при розробці виробів, які постійно контактують з людиною.

В обраній системі досліджено область склоутворення та синтезовано склади модельних стекол серії FAR для одержання склокристалічних покриттів по титану. Забезпечення визначеного вмісту та співвідношення фазоутворюючих та модифікуючих компонентів у складі стекол дозволяє сформувати їх закристалізовану структуру вже після варки з наявністю ГАП у кількості  $14 \div 18$  об. % та ФАП у кількості  $1 \div 2$  об. %.

Для скла FAR-5 найвищий вміст ППЛК (46 мас. %) зміщує температурний інтервал

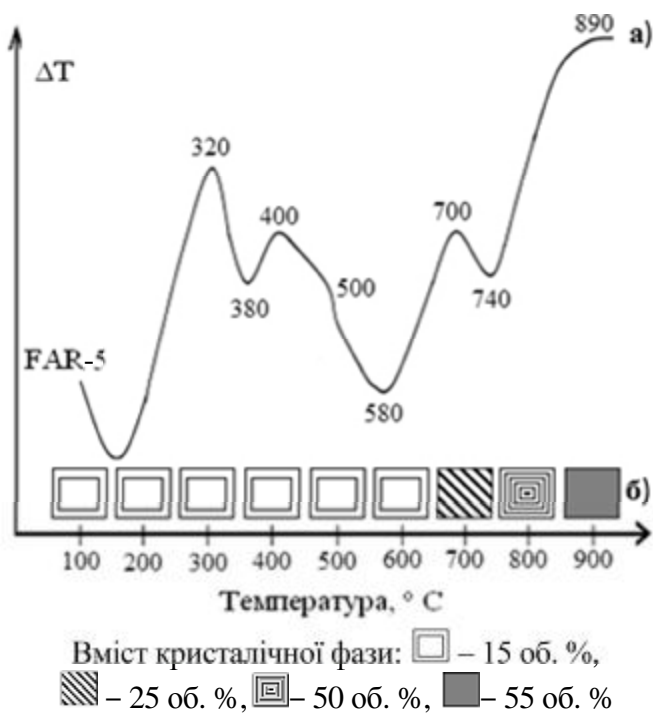


Рисунок 1 – Термічні ефекти та фазові перетворення в модельному склі FAR-5

рвал склування  $T_g - T_f$  в область нижчих значень ( $400-580$  °С) (рис. 1, а), що дозволяє забезпечити кристалізацію з наявністю кристалів ГАП та ФАП вже при  $600-700$  °С (рис. 1, б). Наявність високих стрімких піків екзофектів свідчить про формування тонкодисперсної закристалізованої структури даного скломатеріалу вище  $740$  °С як результату зародкоутворення та росту кристалів поблизу температури початку розм'якшення. Це дає змогу в процесі термічної обробки сформувати об'ємно закристалізовану структуру скломатеріалів з наявністю кристалів ГАП та ФАП в загальній кількості близько  $40 \div 60$  об. % за температури  $800$  °С, для уникнення довготривалого високотемпературного окиснення титану.

За результатами електронної мікроскопії зразок скла FAR-5 після варки

являє собою багатофазну систему, яка утворена з маточного скла та сферичних неоднорідностей розміром  $0,2 \div 0,4$  мкм і рівномірно розподілених в об'ємі зразку значної кількості тонкоглобулярних часток розміром  $\approx 0,005$  мкм (рис. 2, а).

Навколо краплевидних утворень спостерігаються короткі паралельні мікротріщини, які свідчать про флуктуаційну природу неоднорідностей. Цікавим є факт регулярного в деяких ділянках розміщення сферичних неоднорідностей вздовж прямих ліній з утворенням ланцюгів.

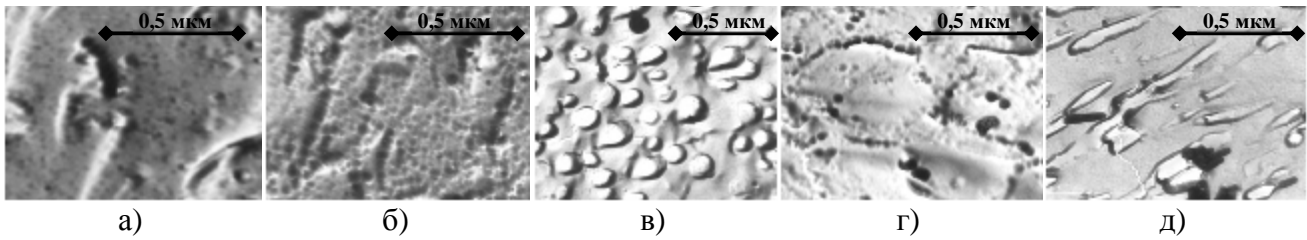


Рисунок 2 – Структура модельного скла FAR-5: а – вихідного скла та після термічної обробки при температурах: б – 580 °С; в – 620 °С; г – 720 °С; д – 740 °С

При термічній обробці скла FAR-5 за температури 580 °С (рис. 2, б) спостерігається протікання фазового розподілу за спінодальним механізмом з утворенням двукаркасної структури, яка проявляється у злитті сферичних нанонеоднорідностей діаметром близько 100 нм в окремі взаємопроникні фази розміром  $0,5 \div 1,0$  мкм. Збільшення кількості дрібних неоднорідностей розміром  $0,08 \div 0,12$  мкм при температурі 620 °С після обробки зразку в 0,5-% розчині плавикової кислоти пояснюється збільшенням кількості інтенсивності флуктуацій (рис. 2, в) та їх наближенням до температури фазового переходу 720 °С, поблизу якого перехідні флуктуації досягають максимуму (рис. 2, г). Структура скла FAR-5 при температурі 740 °С мікронеоднорідна і представлена призматичними подовженими кристалами ГАП розміром  $0,2 \times 1,0$  мкм та стовпчастими кристалами гексагональної огранки, розміром  $0,3 \times 0,5$  мкм з розщепленими кінцями (рис. 2, д), що може бути свідченням дії фтор-іонів на структуру ГАП. Частково орієнтовані кристали ГАП та ФАП, що пронизують матричну основу, сприяють армуванню матеріалу. Однак, досить низький рівень орієнтування кристалів в структурі зразку FAR-5 не дозволить значно підвищити рівень його механічних властивостей.

Формування вказаної структури розробленого скла FAR-5 після термообробки при температурі 750 °С забезпечує необхідні показники термічного коефіцієнту лінійного розширення (ТКЛР)  $\approx 89,3 \cdot 10^{-7}$  град<sup>-1</sup> для формування на його основі бездефектного покриття по титану ВТ1-00. Однак втрати маси скломатеріалу у дистильованій воді (ДВ), які складають 0,777 %, є недостатніми для формування апатитоподібного шару на його поверхні впродовж одного місяця. Для інтенсифікації процесу резорбції було модифіковано його склад (табл. 2) шляхом зниження співвідношення  $\text{CaO} / \text{P}_2\text{O}_5$ , підвищення  $\text{RO} / \text{P}_2\text{O}_5$  та синтезовано склади стекел FAR-5.1, FAR-5.2, FAR-5.3 здатних до створення зміцненої ( $\Psi_{\text{АВ}}, \Psi_{\text{В}} \geq 1$ ) ситалізованої ( $K_{\text{кр}} = 5,22 \div 6,97$ ,  $K_{\text{нр}} = 2,33 \div 2,36$ ) структури СКП.

Таблиця 2 – Хімічний склад скорегованих стекел та їх розрахункові структурні коефіцієнти

Маркування	Хімічний склад модельних стекел, мас. %								Співвідношення		Розрахункові структурні показники				
	Фазоутворювачі		Каталізатори кристалізації		Склоутворювачі			Лужноземельні модифікатори							
	CaO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	ZnO	CaF <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> O+K <sub>2</sub> O+Li <sub>2</sub> O	CaO / P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	RO / P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	$f_{\text{Si}}$	$\Psi_{\text{Al}}$	$\Psi_{\text{В}}$	$K_{\text{кр}}$	$K_{\text{нр}}$
FAR-5.1	9,4	7,7	1,2	5,4	8,2	6,0	39,0	23,1	1,21	1,37	0,25	4,11	2,48	6,97	2,36
FAR-5.2	9,3	7,7	1,2	5,3	5,9	6,0	44,6	20,0	1,20	1,36	0,28	5,20	2,35	5,78	2,33
FAR-5.3	9,1	6,5	5,6	5,3	5,9	6,0	44,6	17,0	1,40	2,25	0,28	5,40	1,85	5,22	2,33

Наявність у склокристалічному матеріалі на основі зразку FAR-5.3 кристалів ГАП та ФАП у загальній кількості близько 40 об. % і їх співвідношення ГАП/ФАП  $\approx 12/1$  дозволяє забезпечити його розчинність у дистильованій воді  $\approx 0,797\%$  та сформувати покриття по титану з високою реакційною здатністю та зміцненою структурою.

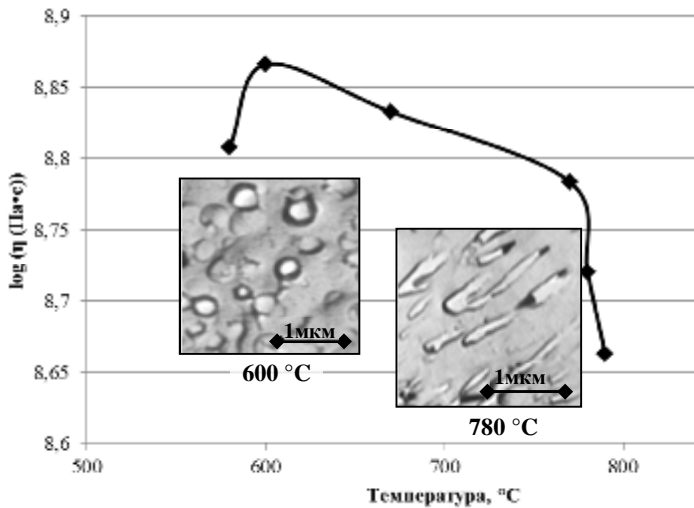


Рисунок 3 – Залежність логарифму в'язкості від температури зразку FAR-5.3 та структура СКМ при температурах 600 та 780 °C

при температурі 780 °C відбулася орієнтована кристалізація з наявністю призматичних витягнутих кристалів ГАП та гексагональних кристалів ФАП (рис. 3).

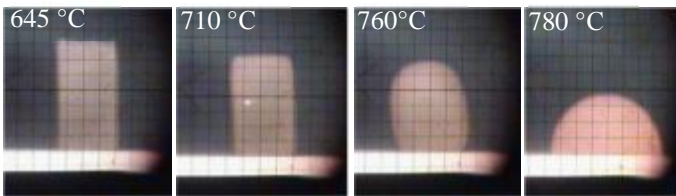


Рисунок 4 – Змочувальна здатність скла FAR-5.3 в інтервалі температур 645–780 °C

кожного поруватого альфованого шару на поверхні титану та забезпечити високу міцність зчеплення в системі «титан-склокристалічне покриття».

**У четвертому розділі** наведено результати розробки біоактивних склокристалічних покриттів по сплавах титану для дентального ендопротезування на основі обраних модельних стекел.

З урахуванням необхідності скорочення терміну зрощування дентального імплантату до одного місяця було сформульовано критерії прояву біоактивності склокристалічних покриттів по титану.

Для забезпечення підвищеного терміну експлуатації дентальних гвинтових та циліндричних імплантатів в умовах циклічних навантажень зубів та щелепи були обрані відповідно шлікерна та електрофоретична (ЕФО) технології нанесення склокристалічних покриттів. Сформульовано комплекс вимог до шлікерів та електроліту реалізація яких дозволить отримати бездефектні покриття в умовах низькотемпературної (780 °C) короткотривалої (1,0 ÷ 1,5 хв) термічної обробки (рис. 5) для

Дослідження механізму формування його структури дозволило встановити, що значне зростання в'язкості  $\eta = 10^{8,87}$  Па·с при температурі 600 °C для дослідного скла свідчить як і про інтенсивне формування нуклеаторів, так і про ріст кристалів, які утворилися вже в процесі охолодження після варки скломатеріалу. Це підтверджується коливанням поліедру  $[\text{PO}_3]_n^{n-}$  (абсорбційні  $\nu_s$  містки P–O–P в області  $630 \div 815 \text{ cm}^{-1}$  та асиметричні коливання  $\nu_{as}$  в області  $875 \div 1015 \text{ cm}^{-1}$ ) та абсорбційних максимумів груп  $[\text{F}]^-$  ( $747 \text{ cm}^{-1}$ ) та  $[\text{OH}]^-$  ( $630 \text{ cm}^{-1}$ ). При подальшій термічній обробці при темпе-

ратурі 780 °C відбулася орієнтована кристалізація з наявністю призматичних витягнутих кристалів ГАП та гексагональних кристалів ФАП (рис. 3).  
Задовільне змочування поверхні титану розплавом скла FAR-5.3, яке відбувається вже при температурі 780 °C (рис. 4) протягом 1,5 хвилини випалу та значення його ТКЛР  $\alpha_{400-500^\circ\text{C}} = 87,4 \cdot 10^{-7} \text{ град}^{-1}$  дозволить уникнути утворення значного за товщиною крих-

уникнення утворення крихкого альфованого шару значної товщини, а також деформації виробу.

Застосування шлікерної та електрофоретичної технології з використанням модельного скла FAR-5.3 з модулем Юнга 80 ГПа та щільністю  $2,32 \text{ г/см}^3$  дозволило отримати СКП по титану, які характеризуються наступними експлуатаційними властивостями:  $K_{IC} = 2,8$  і  $2,9 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$ ,  $H = 6,64$  та  $6,69 \text{ ГПа}$ ,  $\sigma_{\text{адг}} = 15$  і  $17 \text{ МПа}$ , відповідно.

Для СКП FAR-5.3/Ш отриманого за шлікерною технологією високі механічні властивості при товщині  $\approx 100 \text{ мкм}$  забезпечується при нанесенні шлікеру з тониною помелу скла  $1,5 \div 2,5 \text{ }^\circ\text{BS}$  ( $16900 \text{ отв/см}^2$ ), густиною  $\approx 1,5 \text{ г/см}^3$  та криючою здатністю  $3,2 \text{ г/дм}^2$  за рахунок використання водного розчину ксантанової камеді у концентрації (КсК)  $0,2 \text{ мас. \%}$  при співвідношенні порошку скла до дисперсійного середовища рівним  $1,2$ .

Підвищення механічних властивостей склокристалічного покриття FAR-5.3/Е отриманого за технологією ЕФО реалізується шляхом ущільненням матеріалу за рахунок зменшення пористості та розміру пор покриття і зменшення його товщини ( $\approx 10 \text{ мкм}$ ). Дослідження впливу концентрації  $\text{HCl}$  на швидкість осадження покриття FAR-5.3/Е з електроліту (етиловий спирт, що містив порошок скла FAR-5.3 з діаметром часток  $\leq 20 \text{ мкм}$  ( $\approx 95 \%$ ) у кількості  $15 \text{ г/л}$ ) дозволило встановити, що для забезпечення формування щільного шару покриття зі швидкістю осадження  $\approx 17 \text{ мкг/см}^2$  за одну хвилину є доцільним додавання  $0,5 \text{ ммоль/дм}^3 \text{ HCl}$  та проведення осадження в умовах напруженості електричного поля  $\approx 27 \text{ В/см}$  впродовж  $15 \text{ хв}$ .

Дослідні покриття FAR-5.3/Ш та FAR-5.3/Е характеризуються значеннями ВЕП  $\approx 52$  і  $62 \text{ мДж/м}^2$ , що поряд з розвиненим мікрорельєфом поверхні покриттів  $R_a \approx 3,0$  і  $3,5$ , відповідно, забезпечує необхідні передумови для адгезії кісткоутворюючих клітин на їх поверхні. Розчинність синтезованих СКП в більшій мірі залежить від складу вихідного скла та температури термообробки, яка обумовлює кількість кристалічної фази в структурі покриття та в меншій мірі від характеру поверхні покриття та його пористості. Покриття є ідентичними за своїм складом та подібні за структурою. Тому загальний механізм формування перехідного апатитоподібного шару для обох покриттів буде схожим.

Досліджено динаміку розчинності розробленого СКП FAR-5.3/Ш у ДВ та фізіологічних рідинах. Встановлено, що при забезпеченні  $\text{CaO} / \text{P}_2\text{O}_5 = 1,4$ ,  $\text{Na}_2\text{O} / \text{P}_2\text{O}_5 = 0,79$ ,  $\text{RO} / \text{P}_2\text{O}_5 = 2,25$  та вмісту кристалів ГАП =  $37 \text{ об. \%}$  та ФАП =  $3 \text{ об. \%}$  втрати маси у ДВ впродовж  $30 \text{ діб}$  зростають до  $\approx 0,89 \text{ мас. \%}$ . Забезпечення  $\text{pH}$  середовища  $7,3$  шляхом вилуговування іонів  $\text{Ca}^{2+}$  ( $0,126 \text{ мас. \%}$ ),  $\text{Na}^+$  ( $0,401 \text{ мас. \%}$ ) та  $\text{P}^{5+}$  ( $0,162 \text{ мас. \%}$ ) дозволяє створити сприятливі умови для формування апатитоподібного шару впродовж скороченого терміну. Дослідне СКП після витримки у модельних розчинах ( $10\%$  розчин лимонної кислоти та модельний розчин) впродовж  $120 \text{ годин}$

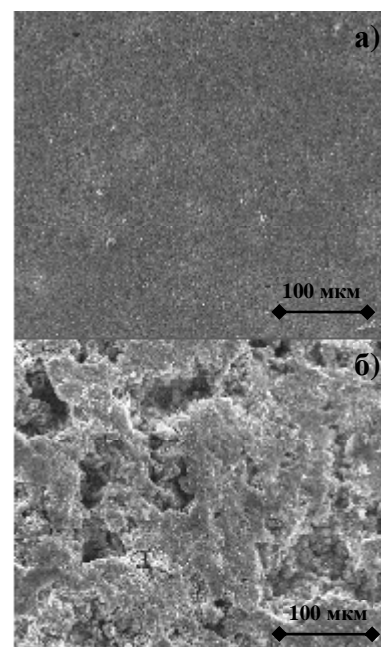


Рисунок 5 – Структура покриттів FAR-5.3/Ш (а) та FAR-5.3/Е (б) після випалу

характеризуються  $V_{л.к} = 1,396$  мас. % та  $V_{м.р} = 6,366$  мас. %, що дозволяє судити про низький рівень їх деструкції та можливість їх використання як медичних виробів.

Дослідження розчинності та кінетику осадження компонентів в МРО на поверхні розробленого СКП FAR-5.3/Ш за період 30 діб дозволили встановити, що забезпечення розчинності на першу добу ( $V_{мро} = 0,030$  мас.%) суттєво позначається на суттєвому зниженні втрат маси на 7 добу ( $V_{мро} = 0,095$  мас. %) та її приріст на 14 ( $\Pi_{мро} = 0,023$  мас. %) та 28 ( $\Pi_{мро} = 0,100$  мас. %) добу за рахунок фосфатної складової в період інтенсивного формування попередників кристалізації нестехіометричного гідроксиапатиту.

Дослідження характеру розподілення хімічних елементів на поверхні (глибина  $\approx 1$  мкм) дослідного СКП (рис. 6) та вглиб поверхні на  $6,7 \div 15,0$  мкм (табл. 4) після витримки в МРО дозволило встановити зміну вмісту та співвідношення елементів Si, Ca та P. Визначення зміни пошарового складу СКП під час витримки в МРО дозволило встановити зниження вмісту силіцію та підвищення вмісту фосфору та кальцію, що є свідченням поступового зміщення шарів різного складу, яке дозволяє сформувати на 28 добу переважно кальційфосфатний шар товщиною  $\approx 7$  мкм зі співвідношення Ca / P = 1,56 (табл. 4), який на 35 добу витримки дозволяє сформувати на поверхні покриття апатитоподібний шар зі співвідношенням Ca / P  $\approx 1,67$  (рис. 6).

Таблиця 4 – Зміна співвідношення Ca / P та Si / Ca / P у різних шарах покриття FAR-5.3/Ш після витримки у МРО

Термін витримки, діб	Співвідношення елементів в залежності від глибини до поверхні, мкм					
	Ca / P			Si / Ca / P		
	1,7 ÷ 2,1	6,3 ÷ 6,7	9,1 ÷ 15,0	1,7 ÷ 2,1	6,3 ÷ 6,7	9,1 ÷ 15,0
1	2,19	2,23	2,71	1,0:0,30:0,14	1,0:0,28:0,13	1,0:0,28:0,11
14	1,59	2,72	2,14	1,0:0,34:0,21	1,0:0,29:0,11	1,0:0,27:0,13
28	1,56	1,83	2,31	1,0:0,85:0,54	1,0:0,78:0,43	1,0:0,27:0,12

Механізм апатитоутворення реалізується вже в перші години витримки в МРО покриття FAR-5.3/Ш шляхом протікання процесу гідролізу скла, який приводить до утворення тонкого желеподібного шару силіцієвої кислоти на його поверхні (рис. 7, а), який представлений скупченням взаємно проникних фаз розміром  $\approx 50$  нм (рис. 7 а, І).

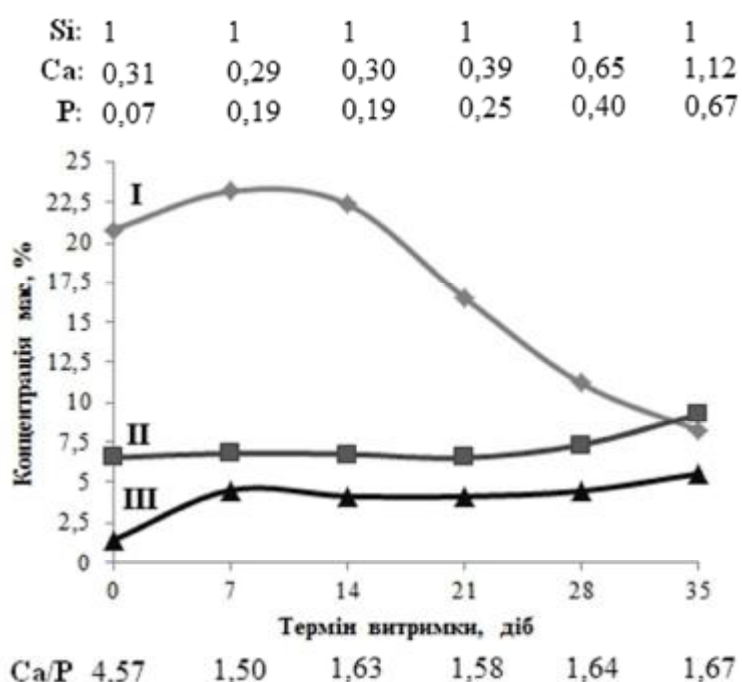


Рисунок 6 – Розподілення концентрації елементів в поверхневому шарі покриття FAR-5.3/Ш після витримки в модельній рідині організму та їх співвідношення (I – силіцій, II – кальцій, III – фосфор)

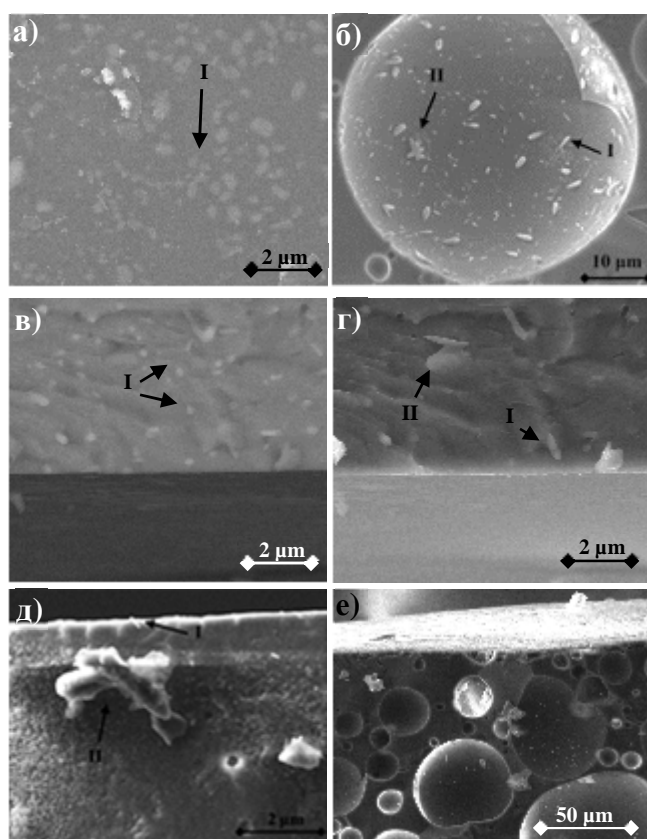


Рисунок 7 – Структура покриття FAR-5.3/III після витримки в МРО впродовж: а, б – однієї доби; в – 7 діб; г – 14 діб; д, е – 35 діб

Під желеподібним шаром спостерігаються кристали ГАП з розміром  $\approx 0,5$  мкм, які є додатковим чинником забезпечення адсорбції катіонів  $\text{Ca}^{2+}$  та груп  $[\text{PO}_4]^{3-}$ ,  $[\text{CO}_3]^{2-}$ . На стінках пор спостерігаються голковидні кристали гідроксиапатиту (рис. 7, б I) розміром  $0,5 \div 1,0$  мкм, що сформувалися в процесі випалу покриття, та їх сполучення у сноповидні агрегати (рис. 7, б II), що сприяє інтенсивній адсорбції біологічно активних речовин апатитовим шаром. На 7 добу на поверхні покриття спостерігається утворення дрібних структур сферолітів розміром близько  $0,2 \div 0,4$  мкм (рис. 7, в). Даний процес супроводжується фазовою перебудовою аморфних фосфатів кальцію, які на 14 добу укрупнюються до  $0,5 \div 1,0$  мкм та зливаються у агрегати (рис. 7, г I) та сколи (рис. 7, г II). Таке формування пошарової структури покриття є свідченням початкової кристалізації нГАП. Після витримки впродовж 35 діб спостерігається ріст кристалів

ГАП на поверхні (рис. 7, д I) та в приповерхневих порах покриття (рис. 7, е), який сприяє адсорбції протеїнів.

Формування зовнішнього шару покриття, який містить  $10 \div 20$  об. % відкритих пор з діаметром  $5 \div 50$  мкм, забезпечує збільшення швидкості закріплення остеобластів. Все це дозволяє забезпечити формування апатитоподібного шару на поверхні дослідних покриттів в умовах *in vitro* осадження компонентів після 35 діб витримки в МРО через стадії осадження проміжних фаз – прекурсорів нГАП, який має співвідношення  $\text{Ca} / \text{P} < 1,67$  завдяки вищенаведеним особливостям їх структури.

Для забезпечення бактерицидного захисту в зоні імплантації до складу розробленого склокристалічного покриття FAR-5.3/III вводили активний наповнювач – титанат цинку, у кількості 1 мас. % на 100 мас. % порошку скла (FAR 5.3-TZ). Введення даної кількості бактерицидного агенту не призвело до зміни технологічних та механічних властивостей покриття та не змінило механізм утворення апатитоподібного шару. Вилуговування іонів титану та цинку зі структури СКП FAR 5.3-TZ у ДВ ( $0,1 \div 0,3$  мг/мл) знаходяться у межах допустимої концентрації міграції даних елементів.

**У п'ятому розділі** наведено технологію одержання розроблених біоактивних СКП по титану для дентального ендопротезування (рис. 8) за шлікерною та електрофоретичною технологіями. Наведені результати бактерицидних та мікробіологічних досліджень. Порівняння технологічних та експлуатаційних властивостей розроблених та відомих СКП (табл. 5) дозволила встановити перспективність їх використання у зв'язку зі скороченням терміну його зрощування з кістковою тканиною ( $\approx 1$  місяця), у порівнянні з відомими керамічними ( $\approx 6$  місяців) та композиційними ( $\approx 3$  місяців) покриттями.

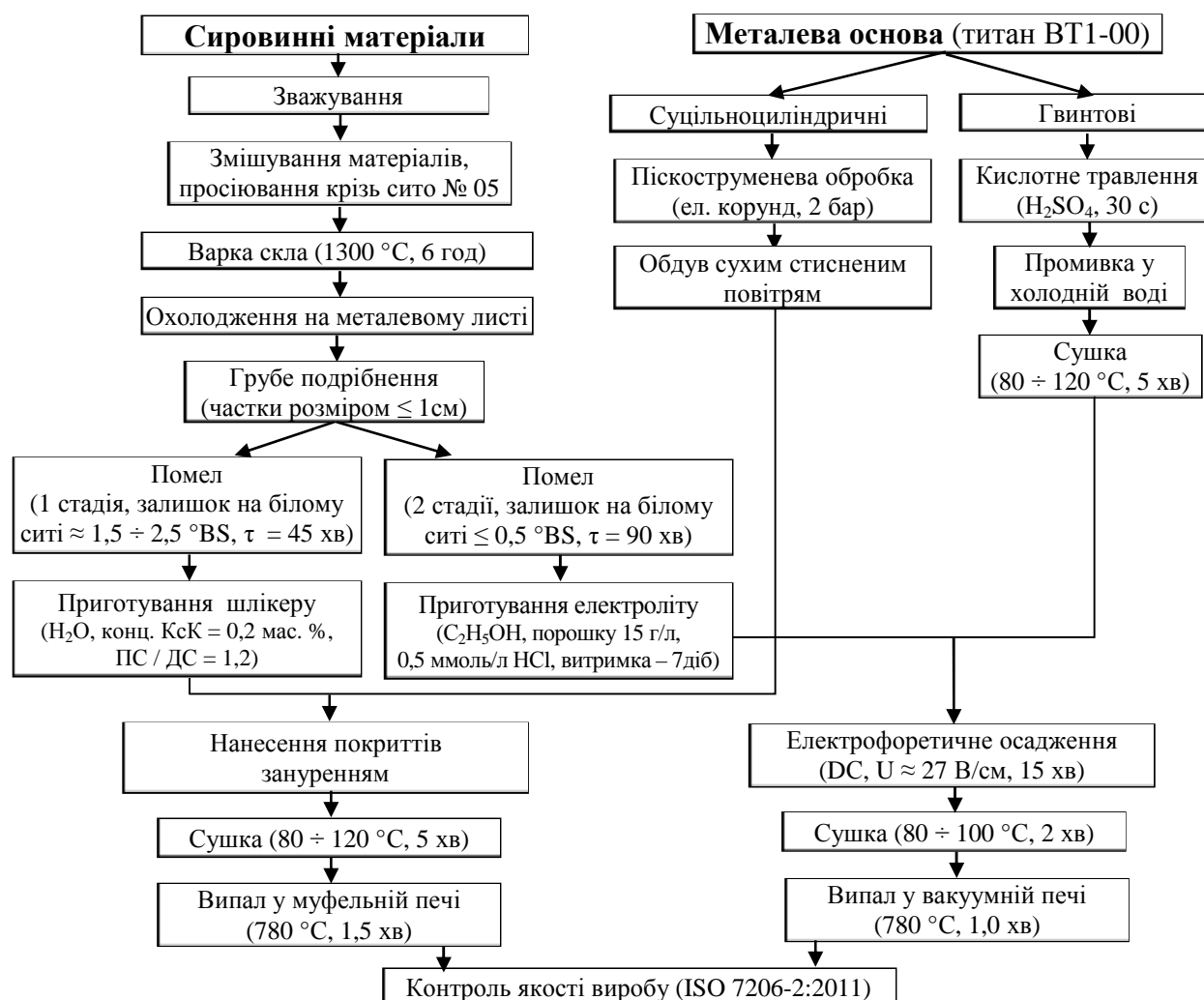


Рисунок 8 – Послідовність технологічних операцій при одержанні біоактивних СКП по сплавах титану за шлікерною та електрофоретичною технологіями

Дослідження дегідрогеназної активності СКП відносно культури *E.coli* встановило, що впродовж 6 годин експозиції, зразки склокристалічного покриття FAR 5.3-TZ характеризувалися бактеріостатичним ефектом (рис. 9) при концентраціях *E.coli*  $10^3$  та  $10^6$  кл/см<sup>3</sup> та є нетоксичним, що дозволяє використовувати його як елемент композиційних матеріалів для медицини.

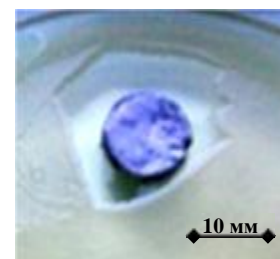


Рисунок 9 – Зона затримки росту біотесту *E.coli* навколо СКП FAR 5.3-TZ

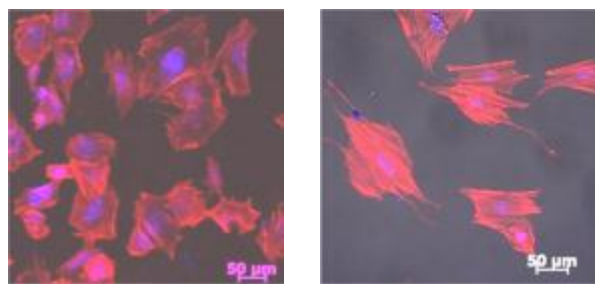


Рисунок 10 – Поверхня СКП FAR-5.3/Ш (а) та пластику (б) після взаємодії з МСК КМ

Дослідження поведінки мезанхімальних стовбурових клітин (МСК) кісткового мозку (КМ) на поверхні розробленого СКП підтверджують його нетоксичність, біоактивність та можливість використання для створення біоінженерної конструкції зі стовбуровими клітинами (рис. 10).

Таблиця 5 – Порівняльна характеристика відомих керамічних та розроблених біоактивних склокристалічних покриттів для дентального ендопротезування

Параметри	Відомі		Розроблені	
	Томський політехнічний інститут (Ботасва Л.Б.)	Flemish ITR (V.O. Kollath)	FAR-5.3/III	FAR-5.3/E
Технологія нанесення покриття	мікродугове оксидування	електрофоретичне осадження	шлікерна, занурення	електрофоретичне осадження
Титанова основа	BT1-0	титан	BT1-00	
Температура нанесення, °C	900	900	780	
Товщина покриттів, мкм	20 ÷ 35	25 ÷ 65	≈ 100	14
Вид основної кристалічної фази	фосфати кальцію	Ca <sub>10</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub> , Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	Ca <sub>10</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub> , Ca <sub>10</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	
Напруга, В	120 ÷ 150	220 ÷ 340	-	40
Розмір кристалів, мкм	-	≤ 0,15	≈ 1	
Мікротвердість, МПа	800±8	-	6640	6690
Морфологія поверхні (Ra), мкм	0,59	-	3,52	2,96
Розмір пор, мкм	10 ÷ 15	5 ÷ 100	5 ÷ 50	1 ÷ 10
Тип покриття	керамічне		склокристалічне	

У додатках наведено інтерфейс програми для розрахунку складу шихти, акти дослідження бактерицидних властивостей та мікробіологічних випробувань склокристалічних покриттів, розроблених у дисертаційній роботі, впровадження результатів роботи у навчальний процес кафедри технології кераміки, вогнетривів, скла та емалей НТУ «ХП», список публікацій здобувача за темою дисертації.

## ВИСНОВКИ

В результаті виконання дисертаційної роботи на основі узагальнення відомих теоретичних та одержаних експериментальних досліджень вирішено науково-практичну задачу, спрямовану на розробку біоактивних кальційфосфатосилікатних склокристалічних покриттів по сплавах титану для стоматологічного ендопротезування зі скороченими термінами зрощування з кістковою тканиною та високою адгезійною міцністю до металевої основи.

Основні висновки з роботи:

1. На основі проведеного аналізу існуючих літературних даних з питань розробки складів, технологій та особливостей застосування матеріалів для стоматологічного протезування визначено перспективність розробки зміцнених біоактивних склокристалічних покриттів по сплавах титану для дентальної імплантології та сформульовано вимоги до них.

2. Обґрунтовано вибір базової системи Na<sub>2</sub>O–K<sub>2</sub>O–Li<sub>2</sub>O–CaO–ZnO–CaF<sub>2</sub>–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>–P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>–SiO<sub>2</sub> для одержання зміцнених біоактивних склокристалічних покриттів по титану BT1-00 в межах якої досліджено область склоутворення. Розроблено склади модельних стекел, які характеризуються співвідношеннями CaO / P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> = 1,2 ÷ 1,67 та RO / P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> = 1,37 ÷ 2,48 та структурними показниками  $f_{Si} = 0,25 \div 0,30$ ,  $\Psi_{Al} \geq 3,27$ ,  $\Psi_{V} \geq 1,43$ ,  $K_{кр} = 5,22 \div 8,48$ ,  $K_{np} = 2,24 \div 2,42$ , для забезпечення орієнтованої біоактивної структури покриття.



3. Встановлено трьохстадійний механізм структуро- та фазоутворення склокомпозиційних матеріалів та покриттів в системі  $R_2O-RO-CaF_2-R_2O_3-P_2O_5-SiO_2$  за яким: на першому етапі в розплаві відбувається утворення сиботаксичних груп  $[PO_4]^{3-}$  та  $[OH]$ , при співвідношенні  $R_2O / P_2O_5 = 1,4$ , в умовах в'язкості  $\approx 10^8$  Па·с. На другому етапі при охолодженні відбувається фазовий розподіл скломатриці з утворенням вторинного розшарування за спінодальним механізмом, що призводить до росту нуклеаторів та появи кристалів фосфатів кальцію у кількості  $\approx 15$  об. %. На третьому етапі при термічній обробці при температурі  $780$  °C формується зміцнена тонкодисперсна об'ємно закристалізована орієнтована структура покриття з вмістом кристалічних фаз гідроксиапатиту (37 об. %) та фторапатиту (3 об. %), що забезпечує адгезійну міцність на зсув  $>15$  МПа та мікротвердість за Віккерсом  $H \geq 6,64$  ГПа.

4. Дослідження зміни структури та складу поверхні розроблених склокристалічних покриттів по титану після витримки в МРО впродовж 1 місяця дозволило встановити, що для дослідних покриттів характерним є поступове нарощування поверхневих шарів покриття, за рахунок розчинення покриття та осадження компонентів МРО, в межах до  $6,7$  мкм і формування апатитоподібного шару впродовж 28 діб витримки, шляхом протікання наступних стадій осадження: утворення тонкого желеподібного шару силіцевої кислоти; формування сферолітів аморфного фосфату кальцію (АФК) ( $Ca / P = 1,5$ ); злиттям сферолітів у гребені характерних для нГАП ( $Ca / P = 1,58 \div 1,64$ ); підвищення однорідності структури, з подальшою кристалізацією гідроксиапатиту ( $Ca / P \approx 1,67$ ).

5. Визначено оптимальні технологічні параметри одержання бездефектних склокристалічних покриттів по титановим імплантатам в умовах низькотемпературної ( $780$  °C) короткотривалої ( $1,0 \div 1,5$  хв) термічної обробки для суцільноциліндричних і гвинтових імплантатів за шлікерною (нанесення зануренням при використанні  $0,2$  мас. % розчину КсК та співвідношенні ПС/ДС =  $1,2$ ) та електрофоретичною (нанесення покриттів з електроліту, на основі етилового спирту з вмістом порошку  $15$  г/дм<sup>3</sup> та додаванні  $0,5$  ммоль/дм<sup>3</sup> хлоридно-водневої кислоти, в умовах постійного струму при напруженості електричного поля  $27$  В/см<sup>2</sup> впродовж  $15$  хв) технологією, відповідно. Дослідження біоцидних властивостей розроблених матеріалів з вмістом титанат цинку підтвердили їх нетоксичність та бактеріостатичні властивості. Встановлена можливість використання розробленого СКП для створення біоінженерної конструкції зі стовбуровими клітинами.

6. Результати дисертаційної роботи впроваджені в початковий процес кафедри технології кераміки, вогнетривів, скла та емалей НТУ «ХП» в курсах «Виробництво скла, емалей, захисних покриттів», «Хімічна технологія емалей та захисних покриттів» та «Хімічна технологія спеціальних стекол та біостекол».

## СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Фесенко О.І. Сучасні технології біосумісних матеріалів для кісткового ендопротезування / О.В. Савцова, О.В. Бабіч, О.І.Фесенко, Г.К. Воронов: монографія. – Харків: НТУ «ХП», 2017. – 280 с.

*Здобувачем узагальнено інформацію про сучасні матеріали для дентальної імплантології та визначено особливості технології їх одержання.*

2. Fesenko A. Investigation of surface free energy of the glass-ceramic coatings for medical purposes on titanium / O. Savvova, G. Shadrina, A. Fesenko, O. Babich // Chemistry & Chemical Technology. – Lviv. Lviv Politechnic National University. – 2015. – Vol. 9, № 3. – P. 349-354.

*Здобувачем розраховано структурні показники склокристалічних матеріалів та досліджено топографію поверхні зразків.*

3. Фесенко О.І. Актуальні напрямки розробок біоактивних композиційних покриттів по титану для дентальної імплантології / О.В. Саввова, О.І. Фесенко, О.В. Бабіч // Вісник НТУ «ХПІ». – Харків: НТУ «ХПІ», 2015. – № 44 (1153). – С. 89-93.

*Здобувачем проаналізовано існуючі матеріали для дентального ендопротезування та визначено актуальність розробки біоактивних СКП по титану.*

4. Фесенко О.І. Дослідження кристалізаційної здатності стекел на основі вітчизняної полевошпатової сировини / О.І. Фесенко // Вісник НТУ «ХПІ». – Харків: НТУ «ХПІ», 2016. – № 22 (1194). – С. 209-213.

5. Фесенко О.І. Дослідження характеру фазоутворення при термічному обробленні кальційфосфатосилікатних стекел як основи склокристалічних покриттів по титану / О.В. Саввова, Г.М. Шадріна, О.І. Фесенко // Питання хімії та хімічної технології. – 2016. – Т. 5-6 (109). – С. 97-103.

*Здобувачем обрано критерії синтезу СКП по титану та досліджено взаємозв'язок механічних властивостей покриттів з вмістом кристалічної фази.*

6. Fesenko A.I. Spreading and proliferation of cultured rat bone marrow stromal cells on the surface of bioactive glass ceramics / V.V. Kiroshka, O.V. Savvova, Yu.O. Bozhkova, I.V. Tamarina, A.I. Fesenko // Biopolymers and Cell. – 2017. – Vol. 33, № 1. – P. 48-57.

*Здобувачем було проведено синтез вихідних стекел та підготовка зразків.*

7. Фесенко О.І. Дослідження впливу іонів важких металів у складі склокомпозиційних покриттів на патогенні мікроорганізми / О.В. Саввова, О.І. Фесенко // Вісник НТУ «ХПІ». – Харків: НТУ «ХПІ», 2017. – № 18 (1240). – С. 57-61.

*Здобувачем відпрацьовано методику визначення бактерицидних властивостей склокристалічних матеріалів та покриттів.*

8. Фесенко О.І. Формування апатитоподібного шару на поверхні наноструктурованих кальційфосфатосилікатних склокристалічних покриттів по сплавах титану / О.В. Саввова, О.І. Фесенко // Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології. – 2017. – Т.15, №4. – С. 649-661.

*Здобувачем встановлено механізм формування апатитоподібного шару на поверхні дослідних склокристалічних покриттів після витримки в МРО.*

9. Fesenko O.I. Research of formation of apatite-like layer on the surface of glass-ceramic coatings for dental implants / O.V. Savvova, O.I. Fesenko, O.V. Babich // Functional materials. – 2018. – Vol. 25, № 1. – P. 100-109.

*Здобувачем досліджено характер поведінки дослідних СКМ в МРО.*

10. Fesenko O. Investigation of structure formation in calciumsilicophosphate glass-ceramic coatings for dental implants / O. Savvova, O. Babich, O. Fesenko // Chemistry & Chemical Technology. – Lviv: Lviv Politechnic National University. – 2018. – Vol. 12, № 2. – P. 244-250.

*Здобувачем досліджено процеси структуро- та фазоутворення модельних стекол та скломатеріалів.*

11. Fesenko A.I. Surface properties of biocompatible calcium-silicon-phosphate glass ceramic materials and coatings / O.V. Savvova, L.L. Bragina, G.N. Shadrina, E.V. Babich, A.I. Fesenko // Glass and Ceramics. – 2017. – Vol. 74, № 1. – P. 29-33.

*Здобувачем досліджено параметри шорсткості поверхні СКП.*

12. Пат. 105992 Україна, МПК C03C8/12, C03C 3/093, A61L 27/10. Біоактивне склокристалічне покриття: Пат. 105992 Україна, МПК C03C8/12, C03C 3/093, A61L 27/10., заявник і патентовласник НТУ «ХПІ». – а 2013 05714; Заявл. 30.04.2013; опубл. 10.07.2014, Бюл. № 13. – 5 с.

*Здобувачем досліджено розчинність біоактивних СКП.*

13. Фесенко О.І. Біоактивні апатитовмісні склокристалічні покриття по титану для стоматології / О.В. Саввова, О.І. Фесенко // «Медицина 3-го тисячоліття». Міжвузівська конференція молодих вчених та студентів, 20 січня 2015 р.: збірник тез доповідей. – Харків: Видавничий центр ХНМУ, 2015. – С. 434-435.

*Здобувачем синтезовані СКП по титану за шлікерною технологією та визначено характеристики їх поверхні.*

14. Фесенко О.І. Дослідження структуроутворення апатитовмісних склокристалічних покриттів для стоматології / О.В. Саввова, О.І. Фесенко // «Хімія і сучасні технології». VII Міжнародна наук.-техн. конференція студентів аспірантів та молодих вчених, 27-29 квітня 2015 р.: збірник тез доповідей. – Дніпропетровськ: Видавничо-поліграфічний комплекс ДНВЗ «УДХТУ», 2015. – Т.5 – С. 32-34.

*Здобувачем визначено особливості структури дослідних стекол.*

15. Фесенко О.І. Актуальні напрямки створення матеріалів для дентальної імплантології / О.В. Саввова, О.І. Фесенко, Г.М. Шадріна, Ю.М. Калюка // «Science and scientists». Міжнар. міждисц. наук. конф. студ., аспір. та мол. вчених, 21-22 груд. 2015 р. збір. мат. – Дніпропетровськ: Global Nauka, 2015. – С. 314-317.

*Здобувачем встановлена перспективність створення композиційних імплантатів з використанням біоактивних склокристалічних покриттів.*

16. Фесенко О.І. Особливості нанесення склокристалічних покриттів по сплавах титану методом електрофорезу / О.В. Саввова, О.І. Фесенко, О.В. Бабіч, Г.М. Шадріна // «Сучасні тенденції розвитку і виробництва силікатних матеріалів». III Всеукраїнська наук.-техн. конф., 05-08 вер. 2016 р.: тези доповідей. – Львів: Растр-7, 2016. – С. 35-37.

*Здобувачем визначені оптимальні технологічні параметри для одержання СКП по гвинтовим імплантатам за електрофоретичною технологією нанесення.*

17. Фесенко А.И. Нанесение гидроксипатита на сплавы титана катодическим методом // А.Ю. Бровин, А.И. Фесенко, В.И. Тычина // Современные электрохимические технологии и оборудования: материалы междунар. науч.-техн. конф., Минск, 24-25 ноября 2016 г. / БГТУ. – Минск: БГТУ, 2017. – С. 282-285.

*Здобувачем синтезовано гідроксипатит кальцію.*

18. Фесенко А.И. Применения полевого шпата для получения стеклокристаллических покрытий для дентального эндопротезирования / О.В. Саввова, А.И. Фесенко // «Фундаментальные и прикладные аспекты создания биосферосовместимых систем». 1-я Междунар. науч.-техн. интернет-конфер., декабрь 2016 г.: материалы. – Орел: ПГУ, 2016. – С. 28-34.

*Здобувачем проаналізовано основні вимоги до сировинних матеріалів, що використовуються для виготовлення виробів медичного призначення.*

19. Фесенко О.І. Особливості зміни хімічного складу поверхневого шару кальційфосфатосилікатних покриттів після витримки в SBF / О.І. Фесенко, О.В. Саввова, О.В. Бабіч // Хімічні Каразінські читання – 2017: IX Всеукр. наук. конф. студ. та аспір., 18-20 квітня 2017 р.: тези доп. – Харків, 2017. – С. 37-38.

*Здобувачем проведено дослідження закономірностей розчинності дослідних СКП від вмісту і виду кристалічної фази у їх складі.*

20. Фесенко О.І. Дослідження бактерицидних властивостей лейцитвмісних склокристалічних покриттів для виготовлення металокерамічних коронок / О.І. Фесенко, О.В. Саввова, О.В. Бабіч // Проблеми та досягнення сучасної хімії: ХІХ Наукова міжнар. конф., 26-28 квітня 2017 р.: зб. тез доп. – Одеса, 2017. – С. 89.

*Здобувачем досліджені бактерицидні властивості композиційних СКП та встановлена їх не токсичність.*

21. Фесенко О.І. Визначення технологічних параметрів шлікерів для одержання бездефектних склокристалічних покриттів по титану для дентальних імплантів / О.В. Саввова, О.І. Фесенко, О.В. Бабіч, А.М. Уманець // Львівські хімічні читання - 2017: ХІХІ науков. конф., 28-31 травня 2017 р.: зб. наук. праць. – Львів, 2017. – С. У32.

*Здобувачем визначено оптимальні технологічні параметри шлікерів для одержання бездефектних склокристалічних покриттів по титану.*

22. Fesenko O. Innovative glass-ceramic coatings for titanium implants / L. Bragina, O. Savvova, O. Fesenko, O. Babich // «24<sup>th</sup> International Enamellers Congress»: materials of a congress, 28-31 may 2018 y. – Chicago: IL, 2018. – P. 175-182.

*Здобувачем визначено параметри одержання СКП з високою адгезійною міцністю.*

## АНОТАЦІЇ

**Фесенко О.І. Склокристалічні покриття по сплавах титану для стоматологічного ендопротезування на основі кальційфосфатосилікатних стекел.** На правах рукопису.

Дисертаційна робота на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.17.11 – технологія тугоплавких неметалічних матеріалів. – Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», Харків, 2018.

Дисертаційну роботу присвячено розробці складів склокристалічних покриттів по сплавах титану на основі кальційфосфатосилікатної скломатриці для стоматологічного ендопротезування та вибору технологічних параметрів їх одержання. Сформульовано комплекс вимог до фізико-хімічних, технологічних і експлуатаційних властивостей біоактивних склокристалічних покриттів по сплавах титану для дентального ендопротезування та обрано оптимальні технології їх нанесення, а саме для суцільноциліндричних імплантів – шлікерну, а для гвинтових – електрофоретичну технології нанесення. Розроблено систему критеріїв до скломатриці та обґрунтовано вибір склокристалічного типу покриття по титану на основі системи  $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{Li}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{ZnO}-\text{CaF}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{V}_2\text{O}_5-\text{P}_2\text{O}_5-\text{SiO}_2$  для одночасного забезпечення формування зміцненої хімічно-активної тонкокристалічної структури покриття в умовах низькотемпературної (780 °С) короткотривалої (1,0 ÷ 1,5 хв) термічної обробки. Встановлено механізм структуро- та фазоутворення в модельних стеклах і склокристалічних покриттях на їх основі. Досліджено

особливості структурної перебудови поверхні покриття в процесі формування міцного апатитоподібного шару в умовах *in vitro*.

Визначені оптимальні технологічні параметри одержання біоактивних склокристалічних покриттів по титану за шликерною ( $H = 6,64$  ГПа,  $K_{IC} = 2,8$  МПа·м<sup>1/2</sup>,  $R_a = 3,52$  мкм,  $\sigma_{адг} = 15$  МПа) та електрофоретичною ( $H = 6,72$  ГПа,  $K_{IC} = 3,0$  МПа·м<sup>1/2</sup>,  $R_a = 2,86$  мкм,  $\sigma_{адг} = 17$  МПа) технологіями нанесення. Практично підтверджена можливість використання розроблених біоактивних склокристалічних покриттів по титану як елементів імплантатів для стоматологічного ендопротезування зі скороченим терміном зрощування близько одного місяця.

**Ключові слова:** технологія склокристалічних покриттів, ситалізована структура, покриття по титану, структуроутворення, стоматологічне ендопротезування.

**Фесенко А.И. Стеклокристаллические покрытия по сплавам титана для стоматологического эндопротезирования на основе кальцийфосфатосиликатных стёкол.** На правах рукописи.

Диссертация на соискание учёной степени кандидата технических наук по специальности 05.17.11 – технология тугоплавких неметаллических материалов. – Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт», Харьков, 2018.

Диссертационная работа посвящена разработке составов стеклокристаллических покрытий по сплавам титана на основе кальцийфосфатосиликатной стекломатрицы для стоматологического протезирования и выбору технологических параметров их получения. Сформулирован комплекс требований к физико-химическим, технологическим и эксплуатационным свойствам биоактивных стеклокристаллических покрытий по сплавам титана для дентального эндопротезирования и выбраны оптимальные технологии их нанесения, а именно для цельноцилиндрических имплантатов – шликерная, а для винтовых – электрофоретическая технологии нанесения. Разработана система критериев к стекломатрице и обоснован выбор стеклокристаллического типа покрытия по титану на основе системы  $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{Li}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{ZnO}-\text{CaF}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5-\text{SiO}_2$  для одновременного обеспечения формирования усиленной химически активной тонкокристаллической структуры покрытия в условиях низкотемпературной (780 °С) кратковременной (1,0 ÷ 1,5 мин) термической обработки. Установлен механизм структуро- и фазообразования, который заключается в: образовании в расплаве в сиботаксичных групп  $[\text{PO}_4]^{3-}$  и  $[\text{OH}]$ ; фазовом разделении стекломатрицы при охлаждении расплава с образованием вторичного расслоения по спинодальному механизму, приводящему к росту нуклеаторов и появлению кристаллов фосфатов кальция в количестве  $\approx 15$  об. %; формировании усиленной тонкодисперсной объёмно закристаллизованной ориентированной структуры покрытия, в условиях термической обработки, что обеспечивает необходимые показатели физико-химических и эксплуатационных свойств.

Исследование поведения разработанных стеклокристаллических покрытий в жидкостях, имитирующих среду живого организма, позволили установить особенности структурной перестройки его поверхности в процессе формирования крепкого апатитоподобного слоя, в условиях *in vitro*, в течение 1-го месяца, путём протекания следующих стадий: образования тонкого желеобразного слоя кремниевой кислоты; формирование сферолитов аморфного фосфата кальция ( $\text{Ca} / \text{P} = 1,5$ ); слиянием сферо-

литов в гребни характерные для нестехиометричного ГАП ( $\text{Ca} / \text{P} = 1,58 \div 1,64$ ); повышение однородности структуры, с последующей кристаллизацией ГАП ( $\text{Ca} / \text{P} \approx 1,67$ ).

Определены оптимальные технологические параметры получения биоактивных стеклокристаллических покрытий для титана с необходимым комплексом механических и эксплуатационных свойств ( $H = 6,64 \div 6,72$  ГПа,  $K_{IC} = 2,8 \div 3,0$  МПа·м<sup>1/2</sup>,  $R_a = 2,86 \div 3,52$  мкм,  $\sigma_{адг} = 15 \div 17$  МПа) по шликерной (шликер на водной основе, соотношение ПС / ДС равное 1,2, добавление 0,2 мас. % раствора ксантановой камеди) и электрофоретической (постоянный ток, напряжённость электрического поля  $\approx 27$  В/см, добавление 0,5 ммоль/дм<sup>3</sup> HCl, осаждение в течении 15 мин) технологиями нанесения.

Лабораторно-микробиологические исследования подтвердили нетоксичность и биосовместимость разработанных биоактивных СКП по титану, а также возможность их использования как элементов имплантатов для стоматологического эндопротезирования с сокращённым сроком сращения с костной тканью около одного месяца.

*Ключевые слова:* технология стеклокристаллических покрытий, ситализированная структура, покрытие по титану, структурообразование, стоматологическое эндопротезирование.

**Fesenko O.I. Glass-ceramic coatings for titanium alloys for dental arthroplasty based on calcium phosphate silicate glasses. Manuscript.**

Thesis for the degree of Candidate of Technical Sciences in specialty 05.17.11 – technology of refractory nonmetallic materials. – National Technical University «Kharkov Polytechnic Institute», Kharkov, 2018.

The thesis is devoted to the development of glass-ceramic coating compositions for titanium alloys based on the system  $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{Li}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{ZnO}-\text{CaF}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5-\text{SiO}_2$  for dental prosthetics and the choice of technological parameters for their preparation. A set of requirements for the physicochemical, technological and operational properties of bioactive glass-ceramic coatings on titanium alloys for dental endoprosthetics is formulated and optimal methods of their application are chosen, in particular for whole-cylindrical implants – slip, and for screw – electrophoretic technology. A system of criteria for glass matrices has been developed and a choice of a glass-ceramic type of a titanium coating based on calcium phosphosilicate glass matrices for the simultaneous provision of a reinforced chemically active fine-grain crystalline coating structure under conditions of a low-temperature (780 °C) short-term (1,0 ÷ 1,5 min) heat treatment is substantiated. The mechanism of structure and phase formation in model glasses and glass-ceramic coatings, based on them, and the structural rearrangement of the coating surface during the formation of a strong apatite-like layer under in vitro conditions during the first month are established.

Optimum technological parameters of obtaining bioactive glass-ceramic coatings for titanium by slip were determined ( $H = 6.64$  GPa,  $K_{IC} = 2.8$  МПа·м<sup>1/2</sup>,  $R_a = 3.52$  μm,  $\sigma_{адг} = 15$  МПа) and electrophoretic ( $H = 6, 72$  GPa,  $K_{IC} = 3.0$  МПа·м<sup>1/2</sup>,  $R_a = 2.86$  μm,  $\sigma_{адг} = 17$  МПа) with microbiological testing techniques. Practically confirmed the possibility of using the developed bioactive glass-ceramic coatings on titanium as a member of implants for dental endoprosthetics with a shortened period of fusion of about one month.

*Key words:* glass-ceramic coating technology, sitalized structure, titanium coating, structure formation, dental endoprosthetics.



Підписано до друку 07.12.2018 р. Формат 60×90/16  
Гарнітура Nimes New Roman. Папір офсетний.  
Друк – цифровий. Ум. друк. аркушів. 0,9  
Наклад 100 прим. Зам. №. 843309

Надруковано у ФЛ-П Черняк Л. О.  
61002, м. Харків, вул. Багалія, 16  
Свідоцтво № 24800000000079553, від 16.05.2007 р.