

PACS numbers: 68.35.bj, 68.37.Hk, 78.30.-j, 81.05.Pj, 82.80.Gk, 87.85.jj, 87.85.Qr

## Формування апатитоподібного шару на поверхні наноструктурованих кальційфосфатосилікатних склокристалічних покриттів по стопах титану

О. В. Саввова, О. І. Фесенко

Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут»,  
вул. Кирпичова, 2,  
61002 Харків, Україна

Обґрунтовано перспективність створення біоактивних наноструктурованих склокристалічних покриттів по стопах титану зі скороченими термінами резорбції шляхом формування апатитоподібних структур на їхній поверхні впродовж одного місяця. Обрано критерії для розробки склокристалічних покриттів по стопах титану для дентального протезування. Обґрунтовано вибір системи  $R_2O-RO-CaF_2-R_2O_3-P_2O_5-SiO_2$  та синтезовано модельні стекла й покриття на їх основі за шлікерною технологією. Обрано оптимальний склад для одержання склокристалічного покриття по титану з визначеним рівнем розчинності та характером кристалізації. Досліджено особливості формування наноструктури обраного кальційфосфатосилікатного скла на початкових етапах зародкоутворення. Встановлено, що наявність сиботоксичних метафосфатних і гідроксидних груп у склорозтопі й утворення зародків кристалічної фази за механізмом спинодального розпаду при охолодженні скла уможливіть сформуванню зміцнену тонкодисперсну орієнтовну структуру склокристалічних покриттів із вмістом гідроксиапатиту (ГАП) та фторапатиту близько 40 об. % в умовах низькотемпературного короткотривалого термічного оброблення. Визначено механізм формування апатитоподібного шару на поверхні дослідного кальційфосфатосилікатного покриття впродовж місяця *in vitro*, що полягає в перебігу наступних процесів: утворення шару силікагелю; формування наноструктур сферолітів аморфного фосфату кальцію та їх злиття; утворення пошарової структури, характерної для нестехіометричного ГАП зі співвідношенням Ca:P = 1,67. Утворення апатитоподібного шару в скорочений термін реалізується за даним механізмом завдяки особливостям структури склокристалічного покриття. Проаналізовано швидкість проліферації мезенхімальних стовбурових клітин на поверхні дослідного зразка. Встановлено, що значна динаміка їхнього росту є свідченням прояву остеокондукції на поверхні розробленого склокристалічного покриття вже на 7-у добу. Даний факт уможливіло рекомендувати синтезоване склок-

ристалічне покриття для створення біоінженерної конструкції при розробці дентальних імплантатів з пришвидшеними строками зрощування з кісткою.

The prospect of creating bioactive nanostructured glass–ceramic coatings on titanium alloys with a shortened resorption time by forming apatite-like structures on their surfaces for one month is confirmed. Criteria for the development of glass–ceramic coatings on titanium alloys for dental prosthetics are selected. The choice of the  $R_2O-RO-CaF_2-R_2O_3-P_2O_5-SiO_2$  system is justified. Within the boundaries of the chosen system, model glasses and coatings based on a slip technology are synthesized. Based on the data on both the crystallization ability and the solubility level of the glass–ceramic materials, the optimum glass–crystalline titanium coating is chosen. The features of formation of the nanostructure of the selected calcium phosphatesilicate glass at the initial stages of nucleation are investigated. The presence of the sibotoxic metaphosphate and hydroxide groups in the glass melt and the formation of nuclei of crystalline phases by the mechanism of spinodal decomposition upon cooling of the glass are established. This one will allow forming a hardened fine-dispersed oriented structure of glass–ceramic coatings containing hydroxyapatite (HA) and fluoroapatite of about 40 vol.% under conditions of low-temperature short-term heat treatment. The mechanism of formation of the apatite-layer on the surface of the experimental calcium phosphatesilicate coating for a month *in vitro* is determined, namely: formation of silica gel layer; formation of nanostructures of spherulites of amorphous calcium phosphate and their fusion; formation of a stratified structure characteristic for the nonstoichiometric HA with a ratio Ca:P = 1.67. The apatite-like layer formation in the shortened time interval is realized upon this mechanism due to the peculiarities of the glass–ceramic-coating structure. The proliferation rate of mesenchymal stem cells on the surface of the prototype is analysed. Significant dynamics of their growth is evidence of the manifestation of the osteoconduction phenomenon on the selected glass–ceramic coating surface on the 7<sup>th</sup> day already is established. This fact makes it possible to recommend a synthesized glass–ceramic coating for the creation of a bioengineering structure in the development of dental implants with accelerated bone splicing.

Обоснована перспективність створення біоактивних наноструктурованих стеклокристаллических покриттів по сплавам титана з скороченим строком резорбції путём формирования апатитоподобних структур на их поверхности в течение одного месяца. Выбраны критерии разработки стеклокристаллических покриттий по сплавам титана для дентального протезирования. Обоснован выбор системы  $R_2O-RO-CaF_2-R_2O_3-P_2O_5-SiO_2$ ; синтезированы модельные стёкла и покриттия на их основе по шликерной технологии. Выбран оптимальный состав для получения стеклокристаллического покриттия по титану с определённым уровнем растворимости и характером кристаллизации. Исследованы особенности формирования наноструктуры выбранного кальцийфосфатосиликатного стекла на начальных этапах зародышеобразования. Установлено, что наличие сиботоксичных метафосфатных и гидроксидных групп в стеклорасплаве и образование зародышей кристаллических фаз по механизму спиноподального распада при охлаждении стекла позволит сформировать упрочнённую

тонкодисперсную орієнтовану структуру стеклокристалічних покриттів з содержанием гідроксиапатита (ГАП) і фторапатита около 40 об.% в умовах низькотемпературної кратковременної термічної обробки. Определён механизм формирования апатитоподобного слоя на поверхности опытного кальцийфосфатосиликатного покрытия в течение месяца *in vitro*, который заключается в протекании следующих процессов: образование слоя силикагеля; формирование наноструктур сферолитов аморфного фосфата кальция и их слияние; образование послойной структуры, характерной для нестехиометрического ГАП с соотношением Ca:P = 1,67. Образование апатитоподобного слоя в сокращённый срок реализуется по данному механизму благодаря особенностям структуры стеклокристаллического покрытия. Проанализирована скорость пролиферации мезенхимальных стволовых клеток на поверхности опытного образца. Установлено, что значительная динамика их роста является свидетельством проявления остеокондукции на поверхности разработанного стеклокристаллического покрытия уже на 7-е сутки. Данный факт позволяет рекомендовать синтезированное стеклокристаллическое покрытие для создания биоинженерной конструкции при разработке дентальных имплантатов с ускоренными сроками сращения с костью.

**Ключові слова:** кальційфосфатосилікатні матеріали, склокристалічні покриття, апатитоподібний шар, наноструктура, об'ємна тонкодисперсна кристалізація.

**Key words:** calcium phosphatesilicate materials, glass-ceramic coatings, apatite-like layer, nanostructure, bulk fine-grained crystallization.

**Ключевые слова:** кальцийфосфатосиликатные материалы, стеклокристаллические покрытия, апатитоподобный слой, наноструктура, объёмная тонкодисперсная кристаллизация.

(Отримано 13 листопада 2017 р.)

## 1. ВСТУП

Характерною особливістю структури склокристалічних матеріалів і покриттів є формування взаємозв'язаних наноструктур хемічних сполук в умовах низькотемпературного термічного оброблення шляхом спрямованої кристалізації [1]. Ефективне управління властивостями зазначених матеріалів може бути досягнуто в термодинамічно нерівноважних умовах тільки при одержанні високопорядкованих самоорганізованих дисипативних структур, що характеризуються заданою формою і характерними просторово-часовими параметрами [2].

Для кераміки, що складаються з наночастинок, при порівнянні з грубозернистими матеріалами, змінюється електронна структура, провідність, реакційна здатність, температура топлення і механічні характеристики. Відомо, що розвиток дислокацій затри-

мується на межах зерен матеріялу. Відповідно, чим менше розмір зерен кераміки і чим більше розвинена зерниста структура, тим міцніше кераміка [3].

З позицій перебігу процесу ситалізації флюктуаційної структури в системах з малими енергетичними бар'єрами на шляху структурно-хімічних перетворень в умовах низькотемпературної кристалізації є оптимальними для синтезу функціональних склокристалічних покриттів, які експлуатуються в умовах циклічних навантажень. Саме забезпечення перебігу процесу об'ємної рівномірної тонкодисперсної кристалізації стекел, зокрема, за рахунок реалізації ліквідаційного механізму зародкоутворення, уможливує досягти високих фізико-хімічних властивостей матеріялів на їх основі.

На сьогодні реалізація процесу наноструктурування у взаємозв'язку з фізико-хімічними та біологічними властивостями скломатеріялів є перспективною при розробці біоактивних матеріялів для кісткових імплантатів [4], зокрема покриттів для дентальних імплантатів. Так, авторами встановлено, що твердість нанокристалічного кальційфосфатного покриття близька до твердості монокристалу. Це пояснюється тим фактом, що при деформації шару на початковому етапі відбувається полегшене ковзне переміщення по міжкристалічних кордонах [5]. Особливо важливим є забезпечення регульованої розчинності наноструктурованих склокристалічних матеріялів в аспекті збереження їх структурної міцності [6].

Вказані положення, які можуть бути впроваджені при розробці біоактивних кальційфосфатосилікатних склокристалічних покриттів по титану для дентального ендопротезування, уможливають одержати імплантати з високою механічною міцністю та регульованим рівнем біоактивності. Реалізація розробки в практиці протезування уможливить істотно скоротити строки зрощування матеріялу імплантату з кістковою тканиною та прискорити період реабілітації пацієнтів.

Саме розробка єдиного підходу, що уможливить одержати біоактивні склокристалічні покриття по титану зі скороченими термінами резорбції шляхом формування апатитоподібних наноструктур на їх поверхні впродовж одного місяця, є важливою актуальною задачею.

## **2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА**

### **2.1. Постановка мети та методика досліджень**

Метою роботи є дослідження формування апатитоподібної структури на поверхні склокристалічних покриттів по стопах титану.

Оцінку кристалізаційної здатності покриттів проводили методом петрографічної аналізи (оптичний мікроскоп NU-2E).

Мікроструктуру стекел досліджували з використанням електронного мікроскопа ЕМВ 100 АК і спектрофотометра Spesord-M80.

Оцінку біологічної дії матеріалів проводили в модельній рідині організму (МРО; ISO 23317:2012).

Структуру поверхневого шару досліджували за допомогою взаємно доповнювальних метод фізико-хімічної аналізи — рентгено-спектральної із сканівним електронним мікроскопом РЕМ Tesla 3 LMU з роздільною здатністю у 1 нм і з використанням енергодисперсійного спектрометра Oxford X-max 80 mm).

Для визначення характеру взаємодії матеріалів з мезенхімальними стовбуровими клітинами (МСК) використовували клітини 4–8 пасажу, одержані з кісткового мозку (КМ). Швидкість проліферації культури визначали як відношення кількості клітин, знятих через 1, 3, 6 і 7 діб культивування, до кількості посіяних. Дослідження проводили на базі Інституту проблем кріобіології і кріомедицини НАН України (м. Харків).

## 2.2. Вибір критеріїв для розробки склокристалічних покриттів по стопах титану для дентального протезування

Підвищення функціональності титанових імплантатів *in vivo* може бути досягнуто за рахунок:

забезпечення міцного зчеплення в системі «титан–покриття» в умовах низькотемпературного короткотривалого термічного оброблення шляхом: мінімізації товщини крихкого альфованого шару; близькості значень термічних коефіцієнтів лінійного розширення покриття та титану ( $\alpha = (80-100) \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ ); високої адгезійної міцності покриття ( $\sigma_{\text{адг}} \geq 15 \text{ МПа}$ ); максимального наближення механічних властивостей покриття до таких властивостей природніх кісток щелепи ( $HV = 3,4-3,7 \text{ ГПа}$  [7],  $K_{1C} = 2,2-4,6 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$  [2]);

прояву біоактивності шляхом оптимізації процесу резорбції матеріалу за рахунок: перебігу об'ємної тонкодисперсної кристалізації за механізмом фазового розподілу; забезпечення вмісту кристалічних фаз фосфатів кальцію (гідроксиапатиту та фторапатиту) від 35 до 55 об.%; формування на поверхні матеріалів апатитоподібних наноструктур (остеоіндукції) *in vitro* для забезпечення появи нової кісткової тканини (остеокондукції) *in vivo*.

## 2.3 Розробка стекел та покриттів на їх основі

З урахуванням обраних критеріїв до структури склокристалічних

покриттів було обрано вихідну систему  $R_2O-RO-CaF_2-R_2O_3-P_2O_5-SiO_2$ , де  $R_2O - Na_2O, K_2O, Li_2O, RO - CaO, ZnO, R_2O_3 - B_2O_3, Al_2O_3$ . В даній системі було синтезовано стекла маркуванням FAR з наступним вмістом компонентів (мас.%):  $SiO_2 - 42,5-50,0$ ;  $CaF_2 - 1,5-6,78$ ;  $P_2O_5 - 5,6-9,7$ ;  $Na_2O - 7,2-8,4$ ;  $K_2O - 6,8-13,6$ ;  $Li_2O - 1,0-4,5$ ;  $CaO - 9,3-16,4$ ;  $ZnO - 1-5,6$ ;  $B_2O_3 - 5,5-6,5$ ;  $Al_2O_3 - 5,9-8,5$ . Для кристалізації біоактивних фаз ГАП (гідроксиапатит) і ФАП (фторапатит) в області визначених концентраційних меж обрано модельні стекла серії FAR із співвідношенням фазоутворювальних компонентів  $CaO/P_2O_5$ , що дорівнює 1,67 (FAR-1, FAR-2, FAR-3, FAR-4, FAR-5, FAR-6) і 1,2 (FAR-5.1, FAR-5.2, FAR-5.3), та вмістом  $CaF_2$  1,54–6,78 мас.%.

Стекла були зварені в шамотних тиглях у силітовій печі при температурі 1200–1350°C з наступним охолодженням на металевому листі. Помел фрити проводили в шаровому млині впродовж двох годин до залишку на ситі 0,065 мм — 9 мас.%.

Підготовку поверхні титанового стопу BT1-00 вели способом піскоструминного оброблення. З метою підвищення адгезійної міцності на поверхні стопу був сформований підшар  $TiO_2$  (анатаз) товщиною 10 мкм методом мікродугового оксидування.

Покриття на основі розроблених стекел були одержані за шлікерною технологією. Як оптимальне дисперсійне середовище для одержання бездефектних покриттів обрано 0,2 мас.% розчин ксантанової камеді.

Одержані шлікери з густиною близько 1,50 г/см<sup>3</sup> та покривною здатністю у 3,2 г/дм<sup>2</sup> наносили методом занурення на біоінертний титановий стоп. Зразки з нанесеними покриттями висушували при температурах 80–120°C та випалювали при температурах 700–780°C впродовж 1,0–1,5 хв.

### 3. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Основним аспектом при синтезі дослідних наноструктурованих матеріалів є забезпечення вторинного розшарування при охолодженні розтопу як етапу гетерогенного зародження кристалічних центрів з наступним формуванням взаємозв'язаної тонкокристалічної структури в процесі низькотемпературного короткотривалого термічного оброблення.

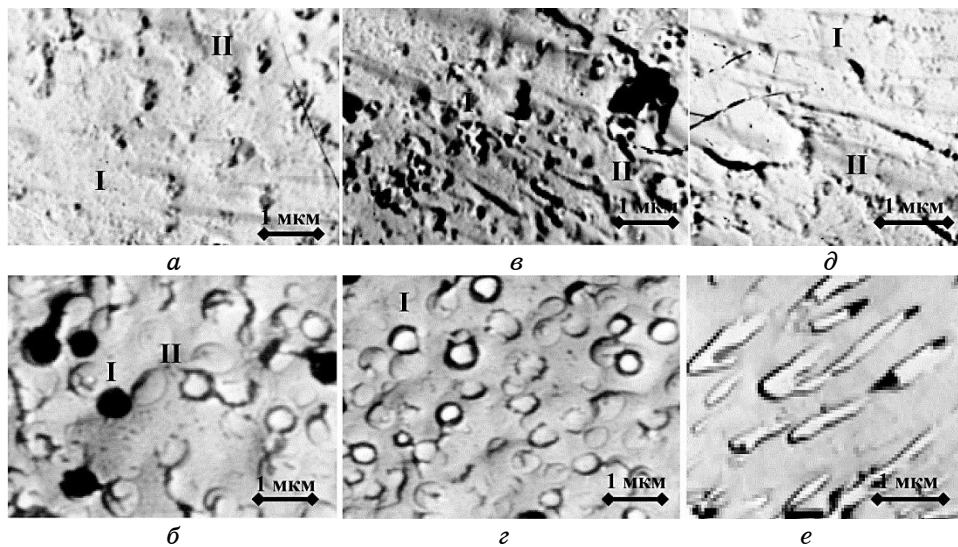
Дослідження кристалізаційної здатності та резорбції дослідних покриттів уможливили встановити, що оптимальним для реалізації вказаного механізму є склад FAR-5.3. Даний скломатеріал після термічного оброблення характеризується вмістом кристалічної фази ГАП та ФАП у 40 об.%; його розчинність визначається втратами маси у дистильованій воді впродовж 30 діб (0,89 мас.%) та виходом іонів  $Ca^{2+}$  (0,26 мас.%) і  $[PO_4]^{3-}$  (0,162

мас. %).

Дослідження структури вихідного скломатеріалу FAR-5.3 уможливили встановити наступне.

Злам зразка скла характеризується неоднорідною структурою, яка представлена: тонкоглобулярними неоднорідностями розміром у 5 нм, які є проявом вторинного розшарування (рис. 1, а, I); скупченнями уздовж прямих ліній з утворенням ланцюгів взаємно проникних краплеподібних неоднорідностей розміром у 0,2–0,4 мкм, що формують області зародкоутворення (рис. 1, а, II). Така диференціація структури є характерною для фазового розділення за спинодальним механізмом [8]. Після щавлення зразка скла в 0,5% -розчині плавикової кислоти поряд з лунками краплеподібних неоднорідностей (рис. 1, б, I) спостерігається ріст зародків кристалів, яких представлено випуклими сферами. За їх наявністю у структурі скла можна стверджувати про порівняно вищу хемічну стійкість вказаних неоднорідностей, які, можливо, є зародками фосфатів кальцію (рис. 1, а, II).

При термічному обробленні поблизу температури м'якшення у 600°C спостерігається ріст областей зародкоутворення (рис. 1, в, I і з, I), їх сполучення у сфери (рис. 1, в, II), що є характерним проявом метастабільної ліквідації як фазового переходу (рис. 1, з,

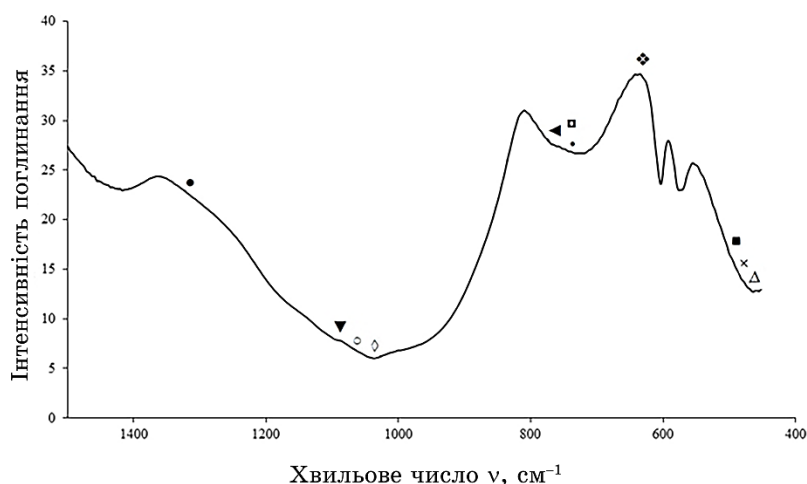


**Рис. 1.** Структура скломатеріалу FAR-5.3: а — після варки; б — після варки та оброблення у HF; в — після термооброблення за температури у 600°C; з — після термооброблення за температури у 600°C та оброблення в HF; д — після термооброблення за температури у 700°C; е — після термооброблення за температури у 780°C.<sup>1</sup>

I). Вирівнювання структури, яке після оброблення у розчині плавикової кислоти проявляється згладжуванням крапель, свідчить про завершення процесу фазового розділення з подальшим процесом упорядкування структури. Це пов'язане з утворенням гетерофазних флюктуацій, що утворюють наноструктуру, яка самоорганізується [8].

Структура скломатеріалу після термічного оброблення при температурі  $700^{\circ}\text{C}$  представлена поодинокими голкоподібними кристалами розміром у  $0,3\text{--}0,8$  мкм (рис. 1,  $\partial$ , I) та ланцюгами сферичних неоднорідностей (рис. 1,  $\partial$ , II), які є паралельними між собою. Формування зародків за спинодальним механізмом фазового розділення та перебігу однонапрямленої кристалізації у структурі скломатеріалу у низькотемпературній області уможливорює сформувати орієнтовану тонкокристалічну структуру покриття в процесі короткотривалого термічного оброблення при  $780^{\circ}\text{C}$ . Петрографічна аналіза дослідного матеріалу уможливила встановити, що для нього характерною є наявність кристалічної фази фосфатів кальцію (гідроксиапатиту та фторапатиту) у загальній кількості близько 40 об.%.

За даними ІЧ-спектроскопії дослідний скломатеріал FAR-5.3 характеризується широкою смугою поглинання коливань ( $\nu$ ) валентних ( $V$ ) в області  $900\text{--}1200$   $\text{cm}^{-1}$  з глибоким максимумом при  $1050$   $\text{cm}^{-1}$ , що свідчить про високий ступінь полімеризації тетраєдрів  $[\text{SiO}_4]^{4-}$  (рис. 2). Саме наявність кремнезему у складі дослідного скла відіграє важливу роль у прояві його біоактивності. Ро-



**Рис. 2.** ІЧ-спектри дослідного скломатеріалу FAR-5.3:  $V$  —  $\bullet$   $[\text{BO}_3]^{3-}$ ,  $\circ$   $[\text{BO}_4]^{5-}$ ,  $\blacksquare$   $[\text{AlO}_4]$ ,  $\blacktriangleleft$   $\text{Si-O-Al}$ ,  $\diamond$   $[\text{SiO}_4]^{4-}$ ,  $\blacktriangledown$   $[\text{PO}_4]^{3-}$ :  $\nu_{\text{as}}\text{PO}_4$ ,  $\nu_s\text{PO}_4$ ;  $\delta$  —  $\blacksquare$   $[\text{PO}_4]^{3-}$ ,  $\bullet$   $[\text{F}]^-$ ,  $\diamond$   $[\text{SiO}_4]^{4-}$ ,  $\blacklozenge$   $[\text{OH}]^-$ ,  $\triangle$   $[\text{ZnO}_4]$ .<sup>2</sup>



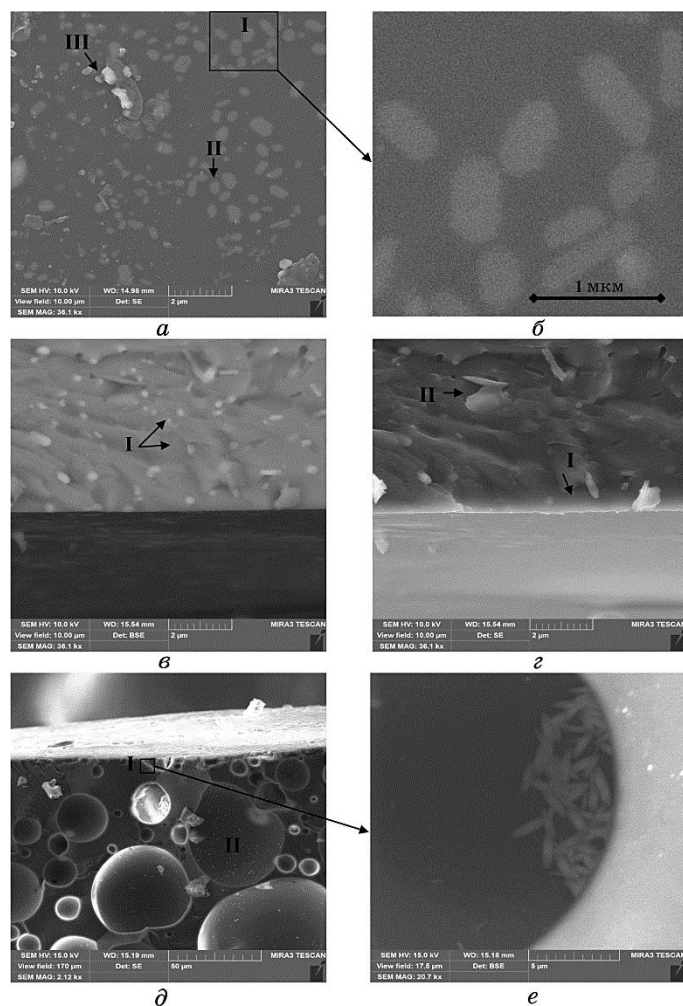
зроблений кальційфосфатосилікатний матеріал гідролізуються з утворенням желеподібного багатокремнеземистого шару, насиченого групами  $[\text{OH}]^-$ . Колоїдний гель силікату кальцію, який в подальшому взаємодіє з розчинними фосфатами, уможливорює сформувати кальційфосфатний шар [9, 10]. За даними А. П. Шпака із співавторами [11] цей процес є більш ефективним для утворення зародків і росту кристалів нестехіометричного гідроксиапатиту на поверхні матеріалу.

Реалізація вказаного механізму апатитоутворення можлива у разі забезпечення структурної міцності скломатеріалу зі ступенем зв'язаності силіціум-кисневого каркасу скла  $f_{\text{Si}} = 0,28$  і наявності катіонів Алюмінію, Бору та Цинку у чотирикоординатному стані за Оксигеном. Про це свідчить наявність групи  $[\text{AlO}_4]$ ,  $[\text{BO}_4]$  та  $[\text{ZnO}_4]$  у структурі дослідного скломатеріалу.

Важливим аспектом забезпечення процесу апатитоутворення, зокрема, за рахунок реалізації гетерогенного зародження нуклеаторів фосфатів, є наявність у складі дослідного скломатеріалу стабілізованих кластерів  $[\text{PO}_3]^{n-}[\text{PO}_4]^{3-}$ , які є сиботаксичними групами. У структурі дослідного скла, яке характеризується співвідношенням  $R_2\text{O}/P_2\text{O}_5 > 1$ , спостерігаються коливання поліфосфатних і метафосфатних груп. Наявність груп  $[\text{OH}]^-$ , характерних для ГАП у структурі дослідного скла, є важливою для реалізації механізму взаємодії нанорозмірного апатиту кальцію з органічним матриксом нативної кістки — карбонільною групою колагену [12].

Механізм апатитоутворення реалізується вже в перші години витримки в МРО покриття FAR-5.3 шляхом перебігу процесу гідролізу скла, який приводить до утворення тонкого желеподібного шару (гелю) силіцієвої кислоти на його поверхні (рис. 3, а). При збільшенні гелю представлений скупченням взаємно проникних фаз розміром близько 50 нм (рис. 3, а, I). Звивисті ділянки фаз, які сполучені між собою, мають світліший колір (рис. 3, б), аніж склопокриття під ними, що вказує на меншу хемічну стійкість шару та його можливу належність до силіцієвої кислоти. Під желеподібним шаром спостерігаються кристали ГАП розміром  $\approx 0,5$  мкм (рис. 3, а, II); також скупчення кристалів ГАП спостерігається на поверхні (рис. 3, а, III).

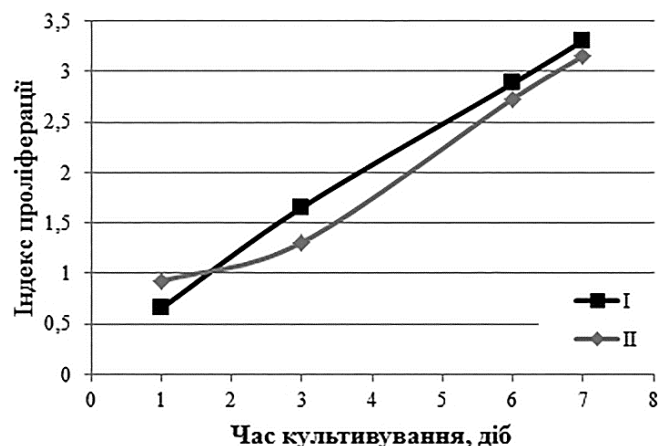
На 7-у добу на поверхні матеріалу спостерігається утворення дрібних структур сферолітів розміром близько 0,2–0,4 мкм (рис. 3, в, I). Даний процес супроводжується фазовою перебудовою аморфних фосфатів кальцію, які на 14-у добу укрупнюються до 0,5–1,0 мкм і зливаються у агрегати (рис. 2, з, I) та відколи (рис. 3, з, II). Таке формування пошарової структури покриття є свідченням початкової кристалізації нестехіометричного (кальцій-дефіцитного) ГАП.



**Рис. 3.** Наноструктура склокристалічного покриття FAR-5.3 після (а, б) 1, (в) 7, (г) 14 та (д, е) 28 діб витримки в МРО.<sup>3</sup>

Після витримки покриття в МРО впродовж 28 діб цікавим є ріст кристалів як в порах на поверхні (рис. 3, д, I і е), так і в порах покриття (рис. 3, д, II). Формування зовнішнього шару покриття, який містить близько 50 об.% каналних пор з діаметром у 5–80 мкм, відповідає вимогам щільного кортикального шару і є необхідним для проростання та закріплення остеобластів.

Аналіза швидкості проліферації (виражається індексом проліферації) МСК КМ на поверхні дослідного покриття FAR-5.3 показала, що динаміка росту клітин була вищою у порівнянні з контрольним зразком (пластик) (рис. 4) і вищою за раніше розроблені



**Рис. 4.** Швидкість проліферації МСК КМ на поверхні (I) дослідного склокристалічного покриття FAR-5.3 та (II) контрольного зразка.<sup>4</sup>

авторами [6, 13] біоактивні склокристалічні матеріали та покриття для ендопротезування.

#### 4. ВИСНОВКИ

З урахуванням комплексу критеріїв до властивостей скломатриці обрано систему  $R_2O-RO-CaF_2-R_2O_3-P_2O_5-SiO_2$ , синтезовано кальційфосфатосилікатні стекла і на їх основі одержано склокристалічні покриття по титану за шлікерною технологією та обрано оптимальний склад склокристалічного покриття по стопу титану.

За результатами проведених досліджень встановлено чотиростадійний механізм структуроутворення склокристалічного матеріалу в системі  $R_2O-RO-CaF_2-R_2O_3-P_2O_5-SiO_2$ , за яким на першому етапі при співвідношенні  $CaO/P_2O_5 = 1,2$  та вмісті  $SiO_2$  у 44,61 мас.% у склорозтопі утворюються сиботаксичні групи  $[SiO_4]^{4-}$ ,  $[PO_4]^{3-}$  та  $[OH]$ . На другій стадії при охолодженні склорозтопу формується флюктуаційна наноструктура шляхом фазового розділення з появою вторинних неоднорідностей за спинодальним механізмом і подальшим процесом упорядкування структури. Це приводить до появи на третій стадії при температурі м'якшення скла нуклеаторів і формування в умовах низькотемпературного короткотривалого термічного оброблення ( $T = 780^\circ C$ ,  $\tau = 1,5$  хв.) тонкокристалічної структури із вмістом кристалічних фаз ГАП та ФАП у загальній кількості 40 об.%. Це є запорукою забезпечення комплексу важкосумісних властивостей, а саме, високої міцності зчеплення в системі «титан-покриття» та біоактивності композиту.

Формування тонкого наноструктурованого желеподібного шару силіцевої кислоти з наявністю скупчень взаємно проникних фаз розміром близько 50 нм на першу добу витримки на поверхні матеріялу реалізується за рахунок забезпечення  $f_{\text{Si}} = 0,28$  і наявності  $[\text{AlO}_4]$ ,  $[\text{BO}_4]$  та  $[\text{ZnO}_4]$  у наноструктурі скла. Це при подальшій витримці матеріялу на сьому добу приводить до утворення сферолітів розміром  $0,2 \times 0,4$  мкм з подальшим їх укрупненням до  $0,5\text{--}1,0$  мкм і злиттям у агрегати та гребені на 14-у добу, що є свідченням початкової кристалізації нестехіометричного гідроксиапатиту. Після витримки матеріялу впродовж 28 діб спостерігається утворення на його поверхні та в порах приповерхневого шару кристалів гідроксиапатиту розміром близько 1 мкм, що уможливить забезпечити утворення міцного апатитоподібного з'єднання між імплантатом і кістковою тканиною впродовж одного місяця.

Аналіза швидкості проліферації мезенхімальних стовбурових клітин на поверхні дослідного зразка уможливила встановити значну динаміку їх росту. Розроблені кальційфосфатосилікатні склокристалічні покриття можуть бути рекомендовані для створення біоінженерної конструкції зі стовбуровими клітинами при розробці дентальних ендопротезів з пришвидшеними строками зрощування з кісткою.

## ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. Vahak Marghussian, *Nano-Glass Ceramics: Processing, Properties and Applications. Micro & Nano Technologies Series* (Oxford, UK: William Andrew–Elsevier: 2015).
2. А. П. Шпак, П. Г. Черемской, Ю. А. Куницкий, О. В. Соболев, *Кластерные и наноструктурные материалы: Пористость как особое состояние самоорганизованной структуры в твердых наноматериалах* (Київ: Академперіодика: 2005), т. 3.
3. S. P. Bardakhanov, V. I. Lysenko, A. V. Nomoev, and D. Yu. Trufanov, *Glass Ceram.*, **65**, Nos. 11–12: 429 (2008).
4. А. Г. Колмаков, С. М. Баринев, М. И. Алымов, *Основы технологии и применения наноматериалов* (Москва: ФИЗМАТЛИТ: 2012).
5. В. М. Иевлев, А. В. Костюченко, Б. М. Даринский, С. М. Баринев, *Физика твердого тела*, **56**, № 2: 318 (2014).
6. O. V. Savvova, L. L. Bragina, G. N. Shadrina, E. V. Babitch, and A. I. Fesenco, *Glass Ceram.*, **74**, Nos. 1–2: 29 (2016).
7. T. Kanazawa, *Inorganic Phosphate Materials* (Tokyo: Kodansha: 1989).
8. О. В. Саввова, Л. Л. Брагіна, О. В. Бабіч, *Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології*, **8**, вип. 4: 903 (2010).
9. B. I. Beletskii and N. V. Svetskaya, *Glass Ceram.*, **66**, Nos. 3–4: 104 (2009).
10. T. Hiroaki, K. Hyun-Min, M. Fumiaki, K. Tadashi, and N. Takashi,

- J. Ceram. Soc.*, **108**, No. 1254: 118 (2000).
11. А. П. Шпак, В. Л. Карбовский, В. В. Трачевский, *Апатиты* (Киев: Академперіодика: 2002).
  12. В. Л. Карбовский, Ю. А. Загородний, С. С. Смоляк, А. П. Шпак, *Наноструктурные материалы–2010: Беларусь–Россия–Украина (НАНО-2010): Тезисы II Междунар. науч. конф. (Киев, 19–22 окт. 2010 г.)* (Киев: НВК «Комункомплекс Україна»: 2010), с. 665.
  13. V. V. Kiroshka, O. V. Savvova, Yu. O. Bozhkova, I. V. Tamarina, and A. I. Fesenco, *Biopolymers and Cell.*, **33**, No. 1: 48 (2017).

## REFERENCES

1. Vahak Marghussian, *Nano-Glass Ceramics: Processing, Properties and Applications. Micro & Nano Technologies Series* (Oxford, UK: William Andrew–Elsevier: 2015).
2. А. Р. Шпак, Р. Г. Черемской, Ю. А. Кунитский, О. В. Собол', *Klasternyye i Nanostrukturnyye Materialy: Poristost' Kak Osoboe Sostoyanie Samoorganizovannoi Struktury v Tverdotel'nykh Nanomaterialakh* (Kiev: Akademperіodika: 2005), vol. 3 (in Russian).
3. S. P. Bardakhanov, V. I. Lysenko, A. V. Nomoev, and D. Yu. Trufanov, *Glass Ceram.*, **65**, Nos. 11–12: 429 (2008).
4. A. G. Kolmakov, S. M. Barinov, and M. I. Alymov, *Osnovy Tekhnologii i Primeneniya Nanomaterialov* (Moscow: FIZMATLIT: 2012) (in Russian).
5. V. M. Ievlev, A. V. Kostyuchenko, B. M. Darinskiy, and S. M. Barinov, *Fizika Tverdogo Tela*, **56**, No. 2: 318 (2014) (in Russian).
6. O. V. Savvova, L. L. Bragina, G. N. Shadrina, E. V. Babitch, and A. I. Fesenco, *Glass Ceram.*, **74**, Nos. 1–2: 29 (2016).
7. T. Kanazawa, *Inorganic Phosphate Materials* (Tokyo: Kodansha: 1989).
8. O. V. Savvova, L. L. Bragina, and O. V. Babich, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotekhnologii*, **8**, No. 4: 903 (2010) (in Russian).
9. B. I. Beletskii and N. V. Svetskaya, *Glass Ceram.*, **66**, Nos. 3–4: 104 (2009).
10. T. Hiroaki, K. Hyun-Min, M. Fumiaki, K. Tadashi, and N. Takashi, *J. Ceram. Soc.*, **108**, No. 1254: 118 (2000).
11. А. Р. Шпак, В. Л. Карбовский, and V. V. Trachevskiy, *Apatity* (Kiev: Akademperіodika: 2002) (in Russian).
12. V. L. Karbovskii, Yu. A. Zagorodniy, S. S. Smolyak, and A. P. Shpak, *Nanostructural Materials–2010: Belarus'–Russia–Ukraine (NANO-2010): Abstracts of II Int'l Sci. Conf. (Kiev, 19–22 Oct., 2010)* (Kiev: NVK 'Komunkompleks Ukraina': 2010), p. 665 (in Russian).
13. V. V. Kiroshka, O. V. Savvova, Yu. O. Bozhkova, I. V. Tamarina, and A. I. Fesenco, *Biopolymers and Cell.*, **33**, No. 1: 48 (2017).

---

National Technical University 'Kharkiv Polytechnic Institute',  
2 Kyrpychov Str.,  
61002 Kharkiv, Ukraine

<sup>1</sup> Fig. 1. The structure of the glass–ceramic material FAR-5.3: (a) after glass melting; (б) after glass melting and structure processing in HF; (в) after heat treatment at a temperature of 600°C; (г) after heat treatment at a temperature of 600°C and processing in HF; (д) after heat treatment

---

at a temperature of 700°C; (e) after heat treatment at a temperature of 780°C.

<sup>2</sup> Fig. 2. IR-spectra of the experimental glass-ceramic material FAR-5.3:  $V$  —  $\bullet$   $[\text{BO}_3]^{3-}$ ,  $\circ$   $[\text{BO}_4]^{5-}$ ,  $\square$   $[\text{AlO}_4]$ ,  $\blacktriangleleft$  Si-O-Al,  $\diamond$   $[\text{SiO}_4]^{4-}$ ,  $\blacktriangledown$   $[\text{PO}_4]^{3-}$ :  $\nu_{\text{as}}\text{PO}_4$ ,  $\nu_{\text{s}}\text{PO}_4$ ;  $\delta$  —  $\blacksquare$   $[\text{PO}_4]^{3-}$ ,  $\bullet$   $[\text{F}]^-$ ,  $[\text{SiO}_4]^{4-}$ ,  $\blacklozenge$   $[\text{OH}]^-$ ,  $\Delta$   $[\text{ZnO}_4]$ .

<sup>3</sup> Fig. 3. Nanostructured glass-ceramic coating FAR-5.3 after (a, б) 1, (e) 7, (z) 14, and (d, e) 28 days of soaking in SBF.

<sup>4</sup> Fig. 4. The proliferation rate of bone marrow mesenchyme stem cells on the surface of the experimental glass-ceramic coating FAR 5.3 (I) and of the control sample (II).