

УДК 666.293

О.В. Саввова, О.В. Бабіч

ВПЛИВ СТРУКТУРИ КАРБОНАТАПАТИТОВМІСНИХ СКЛОКРИСТАЛІЧНИХ МАТЕРІАЛІВ НА ЇХ ЕКСПЛУАТАЦІЙНІ ВЛАСТИВОСТІ

Національний технічний університет «ХПІ», м. Харків

У даній статті досліджено механізм структуро- та фазоутворення карбонатапатитовмісних склокристалічних матеріалів і встановлені їх експлуатаційні властивості. Обрано вихідну систему $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{ZnO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5-\text{SiO}_2$, в якій обмежено область та синтезовано склади модельних стекел зі співвідношенням оксидів $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5$ від 1 до 4 для одержання карбонатапатитовмісних склокристалічних матеріалів. Встановлено, що при введенні до складу кальційсилікофосфатних матеріалів оксиду цинку у кількості 5–8 мол.% у склорозплаві спостерігається інтенсивний процес фазового розподілення, який спочатку проявляється в утворенні нано- і мікронеоднорідностей в структурі з подальшим формуванням нуклеаторів фосфатів кальцію при охолодженні. В умовах короткочасного термооброблення формується тонкодисперсна структура з вмістом 50 об.% кристалічних фаз гідроксиапатиту кальцію і карбонатапатиту кальцію. За результатами дослідно-промислових випробувань встановлено, що механічні властивості одержаних склокристалічних матеріалів відповідають вимогам до імплантатів, які можуть використовуватися при змінних навантаженнях кістки. На основі позитивних результатів клініко-біологічних випробувань підтверджена перспективність використання одержаних біоактивних склокристалічних карбонатапатитовмісних кальційсилікофосфатних матеріалів як імплантатів для кісткового ендопротезування.

Ключові слова: біоактивні склокристалічні матеріали, структуроутворення, фазове розподілення, гідроксиапатит, кісткові ендопротези.

Вступ

На сьогоднішній день серед чисельних матеріалів для кісткового ендопротезування особливе місце з точки зору біоактивності займають кальційфосфатні матеріали. Однак відомі склокристалічні матеріали вказаного типу характеризуються тривалими строками зрощування з кісткою у фізіологічному середовищі організму

людини та їх використання обмежується в умовах значних навантажень. Разом з цим, значний практичний інтерес становить створення кісткових ендопротезів на основі біоактивних склокристалічних кальційсилікофосфатних матеріалів, які характеризуються прискореною резорбцією, що дозволить прискорити реабілітаційний період пацієнтів за рахунок скорочення

строків зрощування імплантату з кісткою [1].

Досягнення біоактивності кальційсилікофосфатних склокристалічних матеріалів може бути реалізовано шляхом поєднання високих медико-біологічних і механічних властивостей за рахунок варіювання вмісту та співвідношення скла фази та біоактивних кристалічних фаз. Це досягається, по-перше, забезпеченням тонкодисперсної кристалізації скла з утворенням біоактивної фази гідроксиапатиту кальцію (Са-ГАП), по-друге, визначеним рівнем розчинності матеріалу необхідним для протікання процесу апатитоутворення на його поверхні *in vivo* (в умовах живого організму).

За даними Т. Каназаві [2] формування в структурі стекел метафосфатів, ультрафосфатів і поліфосфатів визначається співвідношенням R_2O/P_2O_5 . При співвідношенні $R_2O/P_2O_5 < 1$ більш вірогідною є наявність ультрафосфатів $[P_nO_{3n+p}]^{(n+2p)}$, при $R_2O/P_2O_5 = 1$ – метафосфатних груп $[PO_4]^{3-}$, при $R_2O/P_2O_5 > 1$ – поліфосфатних груп $[PO_3]^{n-}$. Формування вищенаведених суботаксичних груп майбутніх кристалічних фаз, які є потенційними нуклеаторами, є важливим при утворенні апатитоподібного шару в умовах *in vivo* на поверхні імплантату.

З іншого боку, поява нанорозмірних флуктуацій – попередників нуклеаторів тонкодисперсної кристалізації скломатеріалу, зокрема, за рахунок ліквідаційного механізму зародкоутворення, сприяє утворенню кристалів з розміром близько 0,1–1,0 мкм, які міцно сполучені між собою тонкими прошарками скла. При цьому ускладнюється розвиток тріщин по межах кристалів, і як наслідок забезпечується висока міцність ситалів, аналогічна міцності твердих металічних сплавів [3,4].

Створення карбонатвмісних склокристалічних матеріалів, які характеризуватимуться як високими біоактивними властивостями так і міцносними характеристиками наближеними до параметрів кісткової тканини, дозволить підвищити конкурентну спроможність одержаних на їх основі кісткових ендопротезів та суттєво знизити імпортозалежність в даній галузі.

Метою даної роботи є дослідження впливу структури карбонатапатитвмісних склокристалічних матеріалів на основі стекел системи $Na_2O-CaO-ZnO-Al_2O_3-B_2O_3-P_2O_5-SiO_2$ на їх експлуатаційні властивості. Структуру стекел визначено з використанням ІЧ-спектроскопії за методом осаджених плівок в інтервалі коливань $4000-400\text{ см}^{-1}$ на Specord 80 M. Наявність кристалічної фази в матеріалах встановлено за допомогою рентгенофазового аналізу (РФА), який проводили на установці «ДРОН-3». Електронно-мікроскопічні дослідження мікроструктури поверхні проведено на електронному мікроскопі

ЄМВ 100 АК з роздільною здатністю 5 Е. Характер та кількість кристалічної фази в стеклах та матеріалах встановлювали петрографічним методом аналізу на оптичному мікроскопі МІ-2е зі збільшенням 25–1200 раз. Фізико-хімічні та експлуатаційні властивості дослідних склокристалічних матеріалів визначено згідно з вимогами діючих нормативних документів.

Експериментальна частина

Для синтезу карбонатапатитовмісних склокристалічних матеріалів обрано систему $Na_2O-CaO-ZnO-Al_2O_3-B_2O_3-P_2O_5-SiO_2$, в якій обмежено область та синтезовано 7 складів модельних стекел (ЦФ) з вмістом у мол. %: Na_2O 10–15, CaO 15–20, B_2O_3 2–5, ZnO 5–8, P_2O_5 5–15, SiO_2 45–50 зі співвідношенням CaO/P_2O_5 від 1 до 4 (рис. 1).



Рис. 1. Область склоутворення модельних стекел в системі $Na_2O-CaO-ZnO-Al_2O_3-B_2O_3-P_2O_5-SiO_2$

Всі дослідні стекла зварені в однакових умовах при $1400-1450^\circ\text{C}$ в корундових тиглях з наступним охолодженням на металевому листі. Склوماتеріали ЦФ-5 та ЦФ-6 були не проварені і тому не використовувались у подальших дослідженнях. Склокристалічні матеріали одержано на основі модельних стекел термообробленням протягом 30 хв при температурах $850-1100^\circ\text{C}$ в залежності від складу стекел. Маркування склокристалічних матеріалів відповідає маркуванню модельних стекел, на основі яких їх було одержано.

Результати і їх обговорення

За даними РФА скломатеріали ЦФ-1, ЦФ-2, ЦФ-3, ЦФ-4 після варки характеризуються наявністю кристалічної фази гідроксиапатиту кальцію, що є основною умовою прояву біоактивності (рис. 2). Присутність кристалічної фази карбонатапатиту кальцію (Са-КАП) у складі дослідних стекел дозволить суттєво підвищити рівень їх розчинності [5]. Склوماتеріал ЦФ-7 характеризується відсутністю кристалічних фаз Са-ГАП та Са-КАП і тому не використовувалось у подальших дослідженнях.

За даними петрографічного аналізу визна-

чено, що особливістю формування структури дослідних скломатеріалів є протікання об'ємної кристалізації Са-ГАП та Са-КАП. Склوماتеріали ЦФ-2 та ЦФ-4 зі співвідношенням СаО/Р₂О₅=1,5 характеризуються вмістом кристалічних фаз Са-ГАП та Са-КАП 10–20 об.%, а ЦФ-1 та ЦФ-3 при співвідношенні СаО/Р₂О₅=4 до 30 об.%. Встановлено, що введення ZnO (5–8 мол.%) як каталізатору кристалізації сприяє утворенню кристалів Са-ГАП та Са-КАП розміром 0,5–1,0 мкм.

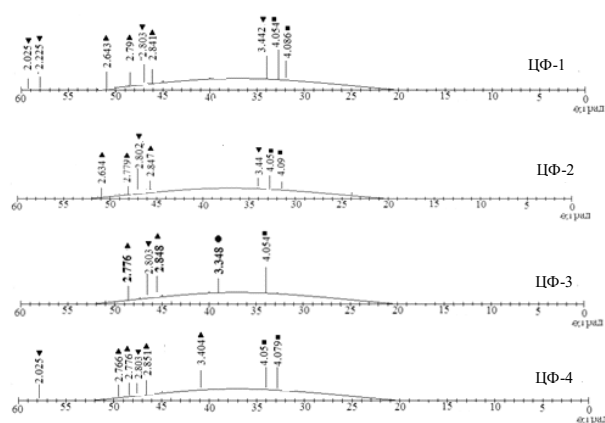


Рис. 2. Дифрактограми дослідних скломатеріалів:
 ▲ – Са₁₀(РО₄)₆СО₃ –Са-КАП; ▼ – Са₃(РО₄)₃ОН – Са-ГАП;
 ● – кварц; ■ – кристобаліт

Для дослідження фазового розподілення на зразках дослідних скломатеріалів були обрані ділянки вільні від кристалізації. Електронно-мікроскопічними дослідженнями структури модельних стекел встановлено, що для них усіх загальним є протікання ліквідації, яка проявляється в утворенні нано- та мікросферичних неоднорідностей розміром ≈100 нм, як етапу гетерогенного зародження нуклеаторів фосфатів кальцію та їх кристалізації при охолодженні розплаву.

При обробленні скломатеріалу ЦФ-1 зі співвідношенням СаО/Р₂О₅=4 в HF (0,5%) виникнення вторинного розщаровування з розміром увігнутих напівсфер 10–50 нм (рис. 3), що пов'язано з утворенням стабілізованих кластерів [РО₄]³⁻ – гетерофазних флуктуацій, призводить до подальшого упорядкування структури при охолодженні з кристалізацією Са-ГАП і Са-КАП А-типу.

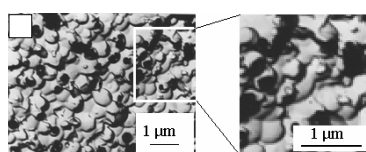


Рис. 3. Електронна мікроскопія скломатеріалу ЦФ-1

Завершення процесу фазового розподілення

та поява нуклеаторів кристалізації є більш вигідною з енергетичної точки зору для забезпечення тонкодисперсної кристалізації матеріалу при термообробленні.

Підтвердженням наявності сиботаксичних груп [РО₄]³⁻ для скломатеріалів ЦФ-2, ЦФ-3 та груп [РО₃]ⁿ⁻ для ЦФ-1, ЦФ-4 є наявність в ІЧ-спектрах абсорбційних максимумів симетричних валентних коливань (ν_s) місточкових зв'язків Р–О–Р в області 650–820 см⁻¹ та місточків Р–О–Р в області 1220–1300 см⁻¹ і асиметричних коливань (ν_{as}) для місточків О–Р–О в області 870–1010 см⁻¹ та місточків О–Р–О в області 1050–1180 см⁻¹. Подібна тенденція характерна і для поліедру [РО₄]³⁻ для якого максимуми валентних коливань ν_{as}(РО₄) та ν_s(РО₄) відповідають області 980–1100 та 910–950 см⁻¹ та деформаційні коливання області 450–600 см⁻¹. Найбільш чітко дані максимуми поглинання спостерігаються для матеріалів ЦФ-2, ЦФ-4 та ЦФ-3 з вмістом Р₂О₅ 10 мол.%

В цілому для усіх дослідних матеріалів з вмістом Р₂О₅ від 5 до 10 мол.% можна чітко спостерігати симетричні коливання місточків Р–О–Р, які практично ніколи не перекриваються з валентними коливаннями інших видів і займають досить широкий частотний інтервал, що забезпечує можливість ідентифікації кожної зі смуг коливань цього роду для аніона [РО₃]ⁿ⁻.

Наявність абсорбційних максимумів деформаційних коливань групи ОН⁻ в області 630 см⁻¹, є характерним для усіх дослідних скломатеріалів. Це свідчить про інтенсивну кристалізацію гідроксиапатиту, що підтверджується даними РФА (рис. 1).

Особливістю структури скломатеріалів ЦФ-1, ЦФ-2, ЦФ-3 та ЦФ-4 є наявність валентних коливань [СО₃]²⁻ ν_{as} місточків С–О в області 1600–1400 см⁻¹ та деформаційних коливань місточків С–О–С в області 880–870 см⁻¹, що свідчить про наявність в їх структурі карбонатапатиту за типом А. Ідентифікація карбонатапатиту за типом В на ІЧ-спектрі ускладнена, так як характерні для нього коливання [СО₃]²⁻ ν_{as} місточків С–О в областях 1450–1460, 1540–1570 см⁻¹ перекриваються з валентними коливаннями [СО₃]²⁻ характерними для карбонатапатиту типу А. Коливання груп [СО₃]²⁻ при 875 см⁻¹, які є характерними для карбонатапатиту за типом В, найбільш інтенсивно спостерігаються в матеріалі ЦФ-1. Дані факти свідчать про одночасну кристалізацію Са-КАП змішаного А-В типу в матеріалі ЦФ-1, що позитивно позначиться на його біоактивності зважаючи на те, що наявність Са-КАП В типу відповідає складу молоді кісткової тканини.

За даними ІЧ-спектроскопії встановлено, що всі скломатеріали з вмістом SiO₂ 50 мол.%

характеризуються широкою смугою поглинання (V) валентних коливань (v) в області 900–1200 cm^{-1} з глибоким максимумом при 1050 cm^{-1} , та деформаційними коливаннями (δ) при 470 cm^{-1} , що свідчить про високий ступінь полімеризації тетраедрів $[\text{SiO}_4]$ (рис. 4). Наявність оксиду силіцію у структурі матеріалів позитивно позначається на біоактивних властивостях, оскільки його вилуговування із матеріалів приводить до формування гідратованого силікату, який забезпечує нуклеацію зародків гідроксиапатиту на поверхні [6].

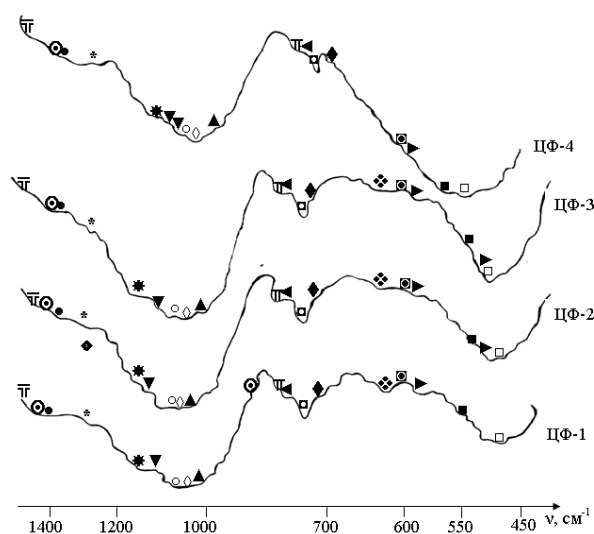


Рис. 4. ІЧ-спектри дослідних скломатеріалів, V: ● – $[\text{BO}_3]^{3-}$; TM – $[\text{BO}_4]^{5-}$; □ – $[\text{AlO}_4]$; t – Si-O-Al; ĩ – $[\text{SiO}_4]^{4-}$; ▼ – $[\text{PO}_4]^{3-} \cdot \nu_{\text{as}}\text{PO}_4, \nu_s\text{PO}_4$; ▲ – $[\text{PO}_3]^{n-} \cdot \nu_{\text{as}}\text{P-O-P}$; ◆ – $[\text{PO}_3]^{n-} \cdot \nu_s\text{P-O-P}$; * – $[\text{PO}_3]^{n-} \cdot \nu_{\text{as}}\text{O-P-O}$; * – $[\text{PO}_3]^{n-} \cdot \nu_s\text{O-P-O}$; u – $[\text{ZnO}_4]$; $\overline{\text{T}}$ – $\text{CO}_3^{2-} \cdot \nu_{\text{as}}\text{C-O}$; k – CO_3^{2-} в КАП тип В; δ : ■ – $[\text{PO}_4]^{3-}$; J – $[\text{SiO}_4]^{4-}$; O – $[\text{BO}_4]^{5-}$; ♦ – OH; $\overline{\text{T}}$ – $\text{CO}_3^{2-} \cdot \text{C-O-C}$

Ідентифікувати інтенсивність коливань груп $[\text{BO}_4]^{5-}$ складно через присутність і взаємодію з ними груп $[\text{SiO}_4]$ з близькими за частотою коливаннями. В дослідних матеріалах валентні коливання $[\text{BO}_3]^{3-}$ мають нечітко виражений характер, що свідчить про більш притаманну для дослідних матеріалів тетраедричну координацію бору.

Присутність в дослідних матеріалах Al_2O_3 , сприяє утворенню тримірної сітки за участю груп $[\text{AlO}_4]$ та тетраедрів $[\text{SiO}_4]$. Про наявність зв'язку Si-O-Al в матеріалах серії ЦФ свідчить смуга поглинання в області 720–780 cm^{-1} . Алюміній в дослідних матеріалах знаходиться в чотирьохкоординатному стані $[\text{AlO}_4]$ і ідентифікується в області 710–780 cm^{-1} , ізоморфно заміщуючи силіції (рис. 4). В даному випадку відбувається часткова деполімеризація силіційкисневого кар-

касу і утворюється єдина алюмоборосилікатна сітка скла. Наявність бору та алюмінію в четвертій координації збільшує ступінь зв'язаності аніонної сітки скла, що, в свою чергу, позитивно позначається на підвищенні хімічної стійкості.

Для усіх дослідних скломатеріалів характерною є наявність цинку в тетраедричному положенні з максимумом поглинання в області 400–650 cm^{-1} . Для стекел ЦФ-2 та ЦФ-3 з вмістом оксиду цинку 8 мол.% характерним є більш інтенсивні максимуми $[\text{ZnO}_4]$ – тетраедру в області 450 cm^{-1} , аніж для матеріалів ЦФ-1, ЦФ-4 з вмістом ZnO 5 мол.%. Наявність цинку у чотирикоординатному стані у складі забезпечить високу структурну міцність скломатеріалів та зменшить його вилуговування з матеріалів *in vivo*.

Дослідження кристалізаційної здатності склокристалічних матеріалів після термооброблення довело, що збільшення вмісту та розміру основної кристалічної фази після термооброблення визначається фазовим складом після варіння. При співвідношенні $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5=4$ для склокристалічних матеріалів ЦФ-1, ЦФ-3 вміст Са-ГАП і Са-КАП з розміром кристалів до 1 мкм складає 50 об.%, а при співвідношенні $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5=1,5$ для ЦФ-2, ЦФ-4 вміст Са-ГАП і Са-КАП з розміром до 3 мкм – 40 об.%. Встановлено, що визначальний вплив на кількість кристалічної фази і розмір кристалів має співвідношення $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5$ та вміст ZnO.

Таким чином, встановлено, що при введенні до складу кальційсилікофосфатних скломатеріалів ZnO (5–8 мол.%) при співвідношенні $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5=4$ у склорозплаві спостерігається інтенсивний процес фазового розподілення, який виявляється в утворенні нано- і мікронеоднорідностей в структурі з подальшим формуванням нуклеаторів фосфатів кальцію при охолодженні. В умовах короткочасної термообробки формується структура з вмістом 50 об.% кристалічних фаз гідроксиапатиту кальцію і карбонатапатиту кальцію та розміром кристалів близько 1 мкм, що дозволяє одержати біоактивні склокристалічні матеріалів зі зміцненою структурою.

Можливість використання одержаних склокристалічних матеріалів як виробів медичного призначення підтверджено дослідженнями, здійсненими в агестованій лабораторії ДЕЦ ДП «Південна залізниця» (м. Харків). Визначено, що дослідні склокристалічні матеріали характеризуються низьким рівнем деструкції з втратами маси 0,4–1,2% після витримки у буферному розчині лимонної кислоти (ГОСТ ISO 10993-14-2011).

Механічні властивості розроблених карбонатапатитовмісних склокристалічних матеріалів визначено в умовах Харківського казенного експериментального протезно-ортопедично-

го підприємства. Встановлено, що дані матеріали характеризуються твердістю за Роквелом HRC=42–46, що відповідає вимогам до імплантатів для кісткового ендопротезування, які можуть використовуватися при змінних навантаженнях кістки.

На основі позитивних результатів клініко-біологічних випробувань, проведених державною установою «Інститут патології хребта та суглобів ім. проф. І.М. Ситенка Академії медичних наук України» (м. Харків), встановлено, що розроблений карбонатапатитвмісний склокристалічний матеріал ЦФ-1 є біосумісним, не виявляє токсичної дії, характеризується строком зрощування з кісткою 3 місяці і може бути використаний як імплантат для кісткового ендопротезування.

Заключення

Досліджено вплив структури карбонатапатитвмісних склокристалічних матеріалів на основі стекол системи $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{ZnO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5-\text{SiO}_2$ на їх експлуатаційні властивості. Визначено, що характер структуроутворення визначається співвідношенням $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5$, вмістом SiO_2 та наявністю RO , RO_2 та R_2O_3 . Встановлено механізм структуро- та фазоутворення одержаних матеріалів, який на першому етапі полягає в утворенні в склорозплаві сиботаксичних груп $[\text{PO}_4]^{3-}$ за умов додержання співвідношення $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5=4$. На наступному етапі при охолодженні утворюються зародкоутворювачі фосфатів кальцію за ліквідаційним механізмом. При подальшому термообробленні скломатеріалу забезпечується об'ємна тонкодисперсна кристалізація біоактивних фаз Са-ГАП і Са-КАП в структурі.

Таким чином, на основі здійснених досліджень встановлено, що одержані карбонатапатитовмісні склокристалічні матеріали характеризуються високою біосумісністю та механічними властивостями, які відповідають таким для кісткової тканини, і є перспективними для використання як імплантатів для кісткового ендопротезування.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Путиляев В.Н. Современные керамические материалы // Соросовский образовательный журнал. – 2004. – Т.8. – № 1. – С.44–50.
2. Каназава Т.К. Неорганические фосфатные материалы. – К.: Наукова думка, 1998. – 298 с.
3. Торопов Н.А., Порай-Кошиц Е.А. Структурные превращения в стеклах при повышенных температурах. – Москва, Ленинград : Наука, 1965. – С. 49 – 58.
4. Суздальев И.П. Физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов. – М.: Книга, 2006. – 592 с.
5. Климашина В.С. Синтез, структура и свойства карбонатзамещенных гидроксипатитов для создания резорби-

руемых биоматериалов: Автореф. дис...канд. техн. наук: 02.00.01 / Моск. гос. ун-т. им. М.И. Ломоносова. – М., 2011. – 23 с.

6. Петровская Т.С. Силикофосфатные стекла как компонент биоактивных покрытий // Стекло и керамика. – 2002. – № 12. – С.34–37.

Надійшла до редакції 20.05.2015

EFFECT OF CARBONATE-APATITE-CONTAINING GLASS-CERAMIC COATINGS ON THEIR PERFORMANCE PROPERTIES

O.V. Savvova, O.V. Babich

National Technical University “Kharkiv Polytechnic Institute”, Kharkiv, Ukraine

The mechanism of structure and phase formation of carbonate-apatite-containing glass-ceramic materials has been studied in this article, the performance properties of these materials have been determined. The system $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{ZnO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5-\text{SiO}_2$ was chosen as an initial one in which the compositions of model glasses with $\text{CaO}:\text{P}_2\text{O}_5$ ratio of 1:4 have been synthesized for obtaining carbonate-apatite-containing glass ceramic materials. The introduction of zinc oxide in an amount of 5 to 8 mol.% into the composition of calcium-silico-phosphate materials results in an intensive process of phase segregation. The phase segregation firstly exhibits the formation of nano- and micro- inhomogeneities in the structure; then formation of calcium phosphate nucleation is observed under cooling. Under the conditions of short-term thermal treatment, the fine structure is formed with a content of 50 vol.% of crystalline phases of calcium hydroxyapatite and calcium carbonate-apatite. According to the results of pilot tests, we have established that the mechanical properties of the obtained glass-ceramic materials meet the requirements of implants that can be used under variable loads of bone. The prospect of using the obtained bioactive glass-ceramic carbonate-apatite-containing calcium silicate materials as implants for bone endoprosthesis is confirmed on the basis of positive results of the clinical and biological tests.

Keywords: bioactive glass-ceramic materials; structure formation; phase distribution; hydroxyapatite; bone implants.

REFERENCES

1. Putljaev V.N. Sovremennye keramicheskie materialy [Modern ceramic materials]. Sorosovskii Obrazovatel'nyi Zhurnal, 2004, vol. 8, no. 1, pp. 44–50. (in Russian).
2. Kanazava T.K., Neorganicheskie fosfatnye materialy [Inorganic phosphate materials]. Naukova dumka, Kiev, 1998. 298 p. (in Russian).
3. Toropov N.A., Poraj-Koshic E.A., Strukturnye prevrashcheniya v steklakh pri povyshennykh temperaturakh [Structural transformations in glasses at elevated temperatures]. Nauka, Moscow&Leningrad, 1965. 350 p. (in Russian).
4. Suzdalev I.P., Fiziko-khimiya nanoklastеров, nanostruktur i nanomaterialov [Physical chemistry of nano-clusters, nanostructures and nano-materials]. Kniga, Moscow, 2006. 592 p. (in Russian).
5. Klimashina V.S., Sintez, struktura i svoystva karbonat-zameshchennykh gidroksiapatitov dlya sozdaniya rezorbiruemykh biomaterialov [Synthesis, structure and properties of carbonate-substituted hydroxyapatite to create resorbable biomaterials]: thesis for the degree of candidate of technical sciences, Moscow State University named after Lomonosov, 2011. (in Russian).
6. Petrovskaya T.S. Silikofosfatnye stekla kak komponent bioaktivnykh pokritii [Silico-phosphate glasses as components of bioactive coatings]. Steklo i Keramika, 2002, no. 12, pp. 34–37. (in Russian).