

НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
«ХАРКІВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ»
МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ ТА НАУКИ УКРАЇНИ

Кваліфікаційна наукова праця
на правах рукопису

ФЕСЕНКО ОЛЕКСІЙ ІГОРОВИЧ

УДК 666.266.6 : 666.293

ДИСЕРТАЦІЯ

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

05.17.11 – технологія тугоплавких неметалічних матеріалів
161 – Хімічні технології та інженерія

Подається на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

_____ О.І. Фесенко

Науковий керівник Савцова Оксана Вікторівна, доктор технічних наук, доцент

Харків – 2018

АНОТАЦІЯ

Фесенко О.І. Склокристалічні покриття по сплавах титану для стоматологічного ендопротезування на основі кальційфосфатосилікатних стекел. – Кваліфікаційна наукова робота на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук (доктора філософії) за спеціальністю 05.17.11 «Технологія тугоплавких неметалічних матеріалів» (161 – Хімічні технології та інженерія). – 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.

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 покриттів по сплавах титану для стоматологічного ендопротезування.

Методи дослідження. Визначення радіологічних властивостей природної сировини, фізико-хімічних та експлуатаційних властивостей модельних стекел 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 «ХПІ», а також приладів та устаткування ПАТ «УкрНДІВ ім. А.С. Бережного», 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).

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 ≈ 15 об. %; формуванні зміцненої тонкодисперсної об'ємно-закристалізованої орієнтованої структури покриття, в умовах короткотривалої (1,0 ÷ 1,5 хв) низькотемпературної (780 °С) термічної обробки, 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;

- встановлено, що апатитоподібний шар на поверхні резорбційних кальційфосфатосилікатних склокристалічних покриттів формується шляхом розчинення матеріалу та виуговування 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 ≈ 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 (≈ 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^{1/2}) та електрофоретичною технологією для гвинтових ($H = 6,72$ ГПа, $K_{IC} = 3,0$ МПа·м^{1/2}) імплантатів, що дозволяє 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/м².

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 отримання бездефектних склокристалічних покриттів з високою міцністю зчеплення в системі метал-склокристалічне покриття відпрацьовані оптимальні технологічні параметри нанесення покриттів: на суцільноциліндричні імплантати – за шлікерною технологією та на гвинтові імплантати за електрофоретичною технологією.

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 біосумісні імплантати для кісткового ендопротезування.

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

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.

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

Третій розділ присвячений обґрунтуванню вибору базової системи, вибору критеріїв та синтезу складів модельних стекел; 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.

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

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

Таким чином, вирішено науково-практичну задачу, спрямовану на розробку біоактивних кальційфосфатосилікатних склокристалічних покриттів по сплавах титану для стоматологічного ендопротезування зі скороченими термінами зрощування.

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

СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА

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

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.

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.

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.

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.

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.

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.

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.

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.

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.

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.

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.

14. Фесенко О.І. Дослідження структуроутворення апатитвмісних 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.

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.

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.

17. Фесенко А.И. Нанесение гидроксиапатита на сплавы титана катафоретическим 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.

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.

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.

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: XIX Наукова міжнар. конф., 26-28 квітня 2017 р.: зб. тез доп. – Одеса, 2017. – С. 89.

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

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

ANNOTATION

Fesenko O.I. Glass-ceramic coatings for titanium alloys for dental endoprotezirovaniya based on calciumphosphatesilicate glasses. – Qualifying scientific work. On the manuscript.

The dissertation on completion of a scientific degree of the candidate of engineering science on a specialty 05.17.11 «Technology of refractory nonmetallic materials» (161 – Chemical technologies and engineering). – National Technical University "Kharkiv Polytechnic Institute", Kharkiv, 2018.

The dissertation is devoted to the development of glass-ceramic coatings on titanium alloys based on calcium phosphate silicate glass matrix for dental endoprosthetics and the choice of technological parameters for their obtaining.

The object of research – processes of structure and phase formation of ceramic titanium ceramic coatings based on calcium phosphate silicate system, mechanism of their solubility in physiological fluids, and technological parameters for obtaining glass-ceramic coatings.

The subject of research – calcium phosphate silicate glass- ceramic coatings on titanium alloys for dental endoprosthetics.

Research methods. Determination of radiological properties of natural raw materials, physicochemical and operational properties of model glasses and glass-ceramic coatings (GCC) was carried out using standard and special methods indicated in the relevant section, in accordance with the requirements of the current normative documents for silicate products and medical products.

The researches were carried out using the equipment of the Chair of technology of ceramics, refractories, glass and enamels of NTU "KhPI", as well as devices and equipment of PJSC "UkrSRIR them. A.S. Berezhnoy ", the Institute of Monocrystals of the National Academy of Sciences of Ukraine (Kharkiv), the laboratories of NanoMedTech LLC (Kiev), EmoFrite (Tselje, Slovenia). Microbiological investigations were carried out at the Institute of Problems of Cryobiology and Cryomedicine of the

National Academy of Sciences of Ukraine (Kharkiv) at the Institute of Environmental Problems of Environmental Problems.

Composition have been developed and optimal technological parameters for obtaining bioactive glass-ceramic coatings on the basis of calcium phosphate silicate glass, providing formation of an oriented fine-volume crystalline structure under conditions of short-term low temperature thermal treatment due to directional crystallization by the mechanism of phase distribution has been determined.

For the first time:

- peculiarities of the formation of the structure and phase composition of glass crystalline materials and coatings in the system $R_2O-RO-CaF_2-R_2O_3-P_2O_5-SiO_2$, which are: formation in the melt in the sibotaxy groups $[PO_4]^{3-}$ and $[OH]^-$; the phase distribution of the glass matrix when the melt is cooled with the formation of secondary bundle along the spinodal mechanism, which leads to the growth of nucleators and the appearance of crystals of calcium phosphate in the amount of ≈ 15 vol. %; the formation of a strengthened finely divided volume crystallized oriented coating structure, in conditions of short-term (1,0 ÷ 1,5 min) low temperature (780 °C) thermal treatment, with the content of the crystalline phases of hydroxyapatite (37 vol. %) and fluorapatite (3 vol. %), which provides a shear adhesion > 15 MPa and a Vickers $HV \geq 6.64$ GPa microhardness has been experimentally established;

- that the apatite-like layer on the surface of resorptive calcium phosphatosilicate glass-crystalline coatings is formed by dissolving the material and leaching Ca^{2+} ions = 0.126 mass. %, Na^+ = 0.456 mass. % and P^{5+} = 0.162 mass. % at a *pH* of 7.3. This contributes to the accelerated formation of a layer of silica gel and amorphous phosphate calcium phosphate in the size of ≈ 50 nm and the formation of a layered structure characteristic of non-stoichiometric GAP (nGAP) with the ratio $Ca : P = 1.64$ necessary for the crystallization of apatite layer on the surface in vivo in the short term (≈ 1 month);

- that the mechanical properties of the received titanium glass-ceramic coatings according to the filtration application technology for solid-cylindrical ($H = 6.64$ GPa, $K_{IC} = 2,8$ MPa \cdot m^{1/2}) and electrophoretic technology for screw ($H = 6.72$ GPa, $K_{IC} = 3,0$ MPa \cdot m^{1/2}) implants, which allows them to be used at long cyclic loads on the

composite has been established. In this case, the necessary condition for the adhesion of bone cells to the surface is the value of the parameter of its roughness $R_a = 2.86 \div 3.52 \mu\text{m}$ and the free energy of $52.4 \div 62.1 \text{ mJ/m}^2$.

The practical value of the results obtained for composite materials technology is to develop new non-toxic, bioactive, reinforced glass-ceramic titanium-based coatings based on calcium phosphate silicate glass for dental endoprosthetics with shortened merging times.

For the practical reception of defect-free ceramic coatings with high bond strength in the metal-glass-ceramic coating system, optimal technological parameters of the application of coatings have been worked out: on solid cylindrical implants - on a slippery technology and on screw implants by electrophoretic technology.

The socio-economic effect of introducing developed bioactive coatings is to increase social standards and reduce the cost of treatment by reducing the rehabilitation of patients by one month and increasing the life of the product.

Microbiological tests at the Institute of Problems of Cryobiology and Cryomedicine of the National Academy of Sciences and Ukrainian Research Institute of Environmental Problems (Kharkiv) showed that the glass-ceramic coatings developed do not exhibit toxic effects, are characterized by osteoconductive properties and can be used as biocompatible implants for bone endoprosthetics.

The results of the dissertation work are introduced into the educational process of the department of technology of ceramics, refractories, glass and enamels of NTU "KhPI" in the preparation of specialists and masters in the specialty 161 "Chemical technologies and engineering".

The introduction substantiates the relevance of the problem, shows the connection of work with scientific programs, plans and themes, formulates the purpose and tasks, object, subject and methods of research, determines the scientific novelty and practical value of the work, characterizes the personal contribution of the applicant and approbation of the work.

The first section is devoted to the analysis of issues that determine the solution of the problem of creating glass-ceramic coatings for titanium dental purposes. An analysis

of the information base on promising directions of development of innovative dental implants allowed to establish the efficiency of the use of titanium implants of solid cylindrical and screw forms and requirements to them.

In the second section the choice of directions, problems and methods of researches of formation processes and properties of developed model glasses and glass-ceramic coatings on their basis is substantiated. The characteristic of raw materials is given and the working hypothesis is formulated.

The third section is devoted to substantiation of the choice of the base system, selection of criteria and synthesis of the warehouses of the model glass, the establishment of the mechanism of structure and phase formation in the model glasses and the peculiarities of the formation of defect-free glass-ceramic coatings on the basis of their basis on titanium alloys under conditions of low-temperature short-term thermal treatment in relation to their physical, chemical and operational properties.

The fourth section presents the results of the development of bioactive glass-ceramic coatings on titanium alloys for dental endoprosthetics based on selected model glasses.

The fifth section presents the technology for the development of titanium bioactive GCC for dental endoprosthetics, based on slip and electrophoretic technologies. The results of bactericidal and microbiological studies are presented. The comparison of technological and operational properties of the developed and known GCC has made it possible to establish the promising use of them in connection with the shortening of its time of joining with bone tissue, in comparison with known ceramic and composite coatings.

Thus, the scientific and practical task aimed at the development of bioactive calcium phosphate silicate glass-ceramic coatings on titanium alloys for dental endoprosthetics with shortened terms of adhesion has been solved.

Keywords: glass-ceramic coating technology, sitalized structure, titanium coating, structure formation, dental endoprosthetics.

LIST OF PUBLICATIONS OF THE APPLICANT

1. Fesenko O.I. Suchasni tekhnolohiyi biosumisnykh materialiv dlya kistkovoho endoprotezuvannya / O.V. Savvova, O.V. Babich, O.I. Fesenko, H.K. Voronov: monohrafiya. – Kharkiv: NTU «KhPI», 2017. – 280 p.
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.
3. Fesenko O.I. Aktual'ni napryamky rozrobok bioaktyvnykh kompozytsiynykh pokryttiv po tytanu dlya dental'noyi implantolohiyi / O.V. Savvova, O.I. Fesenko, O.V. Babich // Visnyk NTU «KhPI». – Kharkiv: NTU «KhPI», 2015. – № 44 (1153). – P. 89-93.
4. Fesenko O.I. Doslidzhennya krystalizatsiynoyi zdatnosti stekol na osnovi vitchyznyanoyi polevoshpatovoyi syrovyny / O.I. Fesenko // Visnyk NTU «KhPI». – Kharkiv: NTU «KhPI», 2016. – № 22 (1194). – P. 209-213.
5. Fesenko O.I. Doslidzhennya kharakteru fazoutvorennya pry termichnomu obroblenni kal'tsiyfosfatosylikatnykh stekol yak osnovy sklokrystalichnykh pokryttiv po tytanu / O.V. Savvova, H.M. Shadrina, O.I. Fesenko // Pytannya khimiyi ta khimichnoyi tekhnolohiyi. – 2016. – T. 5-6 (109). – P. 97-103.
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.
7. Fesenko O.I. Doslidzhennya vplyvu ioniv vazhkykh metaliv u skladi sklokompozytsiynykh pokryttiv na patohenni mikroorhanizmy / O.V. Savvova, O.I. Fesenko // Visnyk NTU «KhPI». – Kharkiv: NTU «KhPI», 2017. – № 18 (1240). – P. 57-61.
8. Fesenko O.I. Formuvannya apatytopodibnoho sharu na poverkhni nanostrukturovanykh kal'tsiyfosfatosylikatnykh sklokrystalichnykh pokryttiv po splavakh tytanu / O.V. Savvova, O.I. Fesenko // Nanosystemy, nanomaterialy, nanotekhnolohiyi. – 2017. – T.15, № 4. – P. 649-661.

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.
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.
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.
12. Pat. 105992 Ukrayina, MPK S03S8/12, S03S 3/093, A61L 27/10. Bioaktyvne sklokrystalichne pokryttya: Pat. 105992 Ukrayina, MPK S03S8/12, S03S 3/093, A61L 27/10., zayavnyk i patentovlasnyk NTU «KhPI». – a 2013 05714; Zayavl. 30.04.2013; opubl. 10.07.2014, Byul. № 13. – 5 p.
13. Fesenko O.I. Bioaktyvni apatytovmisni sklokrystalichni pokryttya po tytanu dlya stomatolohiyi / O.V. Savvova, O.I. Fesenko // «Medytsyna 3-ho tysyacholittya». Mizhvuzivs'ka konferentsiya molodykh vchenykh ta studentiv, 20 sichnya 2015 r.: zbirnyk tez dopovidey. – Kharkiv: Vydavnychyy tsestr KhNMU, 2015. – P. 434-435.
14. Fesenko O.I. Doslidzhennya strukturoutvorennya apatytovmisnykh sklokrystalichnykh pokryttiv dlya stomatolohiyi / O.V. Savvova, O.I. Fesenko // «Khimiya i suchasni tekhnolohiyi». VII Mizhnarodna nauk.-tekhn. konferentsiya studentiv aspirantiv ta molodykh vchenykh, 27-29 kvitnya 2015 r.: zbirnyk tez dopovidey. – Dnipropetrovs'k: Vydavnycho-polihrafichnyy kompleks DNVZ «UDKhTU», 2015. – T.5 – P. 32-34.
15. Fesenko O.I. Aktual'ni napryamky stvorennya materialiv dlya dental'noyi implantolohiyi / O.V. Savvova, O.I. Fesenko, H.M. Shadrina, Yu.M. Kalyuka // «Science and caientists». Mizhnar. mizhdysts. nauk. konf. stud., aspir. ta mol. vchenykh, 21-22 hrud. 2015 r. zbir. mat. – Dnipropetrovs'k: Global Nauka, 2015. – P. 314-317.
16. Fesenko O.I. Osoblyvosti nanesennya sklokrystalichnykh pokryttiv po splavakh tytanu metodom elektroforezu / O.V. Savvova, O.I. Fesenko, O.V. Babich, N.M. Shadrina // «Suchasni tendentsiyi rozvytku i vyrobnytstva sylikatnykh materialiv».

III Vseukrayins'ka nauk.-tekhn. konf., 05-08 ver. 2016 r.: tezy dopovidey. – L'viv: Rastr-7, 2016. – P. 35-37.

17. Fesenko A.I. Nanesenie gidroksiapatita na splavy titana kataforeticheskim metodom // A.Yu. Brovin, A.I. Fesenko, V.I. Tychina // *Sovremennye elektrokhimicheskie tekhnologii i oborudovaniya: materialy mezhdunar. nauch.-tekhn. konf., Minsk, 24-25 noyabrya 2016 g. / BGTU.* – Minsk: BGTU, 2017. – P. 282-285.

18. Fesenko A.I. Primeneniya polevogo shpata dlya polucheniya steklokristallicheskih pokrytiy dlya dental'nogo endoprotezirovaniya / O.V. Savvova, A.I. Fesenko // «Fundamental'nye i prikladnye aspektysozdaniya biosferosovmestimyykh sistem». 1-ya Mezhdunar. nauch.-tekhn. internet-konfer., dekabr' 2016 g.: materialy. – Orel: PGU, 2016. – P. 28-34.

19. Fesenko O.I. Osoblyvosti zminy khimichnoho skladu poverkhnevoho sharu kal'tsiyfosfatosylikatnykh pokryttiv pislya vytrymky v SBF / O.I. Fesenko, O.V. Savvova, O.V. Babich // *Khimichni Karazins'ki chytannya – 2017: IKh Vseukr. nauk. konf. stud. ta aspir., 18-20 kvitnya 2017 r.: tezy dop.* – Kharkiv, 2017. – P. 37-38.

20. Fesenko O.I. Doslidzhennya bakterytsydneykh vlastyvostryey leytsyvtvmisnykh sklokrystalichnykh pokryttiv dlya vyhotovlennya metalokeramichnykh koronok / O.I. Fesenko, O.V. Savvova, O.V. Babich // *Problemy ta dosyahnennya suchasnoyi khimiyi: KhIKh Naukova mizhnar. konf., 26-28 kvitnya 2017 r.: zb. tez dop.* – Odesa, 2017. – P. 89.

21. Fesenko O.I. Vyznachennya tekhnolohichnykh parametriv shlikeriv dlya oderzhannya bezdefektnykh sklokrystalichnykh pokryttiv po tytanu dlya dental'nykh implantativ / O.V. Savvova, O.I. Fesenko, O.V. Babich, A.M. Umanets' // *L'vivs'ki khimichni chytannya - 2017: KhVI nauk. konf., 28-31 travnya 2017 r.: zb. nauk. prats'.* – L'viv, 2017. – P. U32.

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

ЗМІСТ

Перелік позначень та скорочень	7
Вступ	8
1 Сучасний стан проблеми створення композиційних матеріалів для стоматологічного ендопротезування	14
1.1. Сучасний стан розробки матеріалів для кісткового ендопротезування	14
1.2 Основні види матеріалів для кісткових імплантатів	19
1.2.1 Біоінертні матеріали	20
1.2.2 Біотолерантні матеріали	26
1.2.3 Біоактивні матеріали	26
1.2.3.1 Кераміка на основі фосфатів кальцію	26
1.2.3.2 Біоактивні стекла	27
1.3 Склокомпозиційні матеріали для дентальної імплантології	28
1.3.1 Склокомпозиційні матеріали на основі дисилікату літію та лейциту	28
1.3.2 Склокристалічні матеріали на основі фосфатів кальцію	30
1.3.3. Покриття на основі біоактивних матеріалів: кераміки, ситалів та стекл	32
1.3.4. Склокомпозиційні кальційфосфатні покриття для дентального ендопротезування	36
1.4 Висновки за розділом	38
2 Вибір напрямків та методик досліджень	40
2.1 Вибір напрямків досліджень	40
2.2. Методики дослідження фізико-хімічних та мікробіологічних властивостей скломатеріалів	42
2.2.1 Визначення структурних критеріїв скломатриці	45
2.2.2 Гамма-спектрометричний метод дослідження	46
2.2.3 Методики дослідження поведінки дослідних склокристалічних покриттів <i>in vitro</i>	46

2.2.4	Визначення твердості та мікротвердості покриттів	47
2.2.5	Визначення вільної енергії поверхні	48
2.2.6	Методики визначення біоцидних властивостей склоемалей	49
2.2.6.1	Вибір біотестових культур мікроорганізмів	50
2.2.6.2	Приготування інокуляту	50
2.2.6.3	Дослідження біоцидних властивостей склоемалей дифузійним методом	50
2.2.7	Методика визначення токсичності дослідних матеріалів	51
2.2.8	Мікробіологічні випробування	53
2.3	Характеристика сировинних матеріалів	53
2.4	Варка модельних стекол та їх помел	54
2.5	Методика електрофоретичного осадження	54
2.6	Сушка та випал покриттів	56
3	Розробка модельних стекол та дослідження процесів їх структуро- та фазоутворення	57
3.1	Комплекс вимог до фізико-хімічних та експлуатаційних властивостей склокристалічних покриттів по титану для ендопротезування	57
3.2	Розробка скломатриці – основи для синтезу біоактивних резорбційних склокристалічних покриттів	58
3.2.1	Вибір систем для синтезу біоактивних резорбційних склокристалічних покриттів	60
3.2.1.1	Вибір систем $K_2O-Al_2O_3-SiO_2$	60
3.2.1.2	Вибір систем для отримання кальційфосфатосилікатного скла	62
3.2.1.3	Вибір вихідної системи	64
3.2.1.4	Вибір металу-основи	65
3.2.2	Вибір критеріїв та технологічних параметрів для одержання біосумісних склокристалічних покриттів по титану	67
3.2.3	Розрахунок термодинамічних процесів	69
3.2.4	Обґрунтування можливості використання природньої мінеральної	

сировини при одержанні медичних виробів	71
3.2.5 Синтез модельних стекол та дослідження області склоутворення стекел в системі $R_2O-RO-CaF_2-R_2O_3-P_2O_5-SiO_2$	72
3.3. Дослідження процесів структуроутворення в скломатеріалах	73
3.3.1. Дослідження кристалізаційної здатності скломатеріалів	73
3.3.2 Дослідження кінетики кристалізації скломатеріалів в процесі термічної обробки	75
3.3.3. Дослідження формування структури модельних стекол при термічній обробці	78
3.4. Дослідження технологічних властивостей скломатеріалів	78
3.4.1 Дослідження температурного коефіцієнту лінійного розширення модельних стекол	83
3.4.2 Дослідження в'язкості кальційсилікофосфатних стекол	86
3.5. Дослідження розчинності склокристалічних матеріалів	87
3.6 Вибір оптимального складу модельного скла для одержання склокристалічного покриття	90
3.6.1 Дослідження кристалізаційної здатності скорегованих стекол та їх розчинності	90
3.6.2 Дослідження технологічних властивостей скла FAR-5.3 у взаємозв'язку з його структурою	93
3.7 Висновки за розділом	96
4. Розробка склокристалічних покриттів по сплавах титану для стоматологічного ендопротезування та дослідження їх фізико-хімічних властивостей	99
4.1 Синтез склокристалічних покриттів по титану для стоматологічного ендопротезування	99
4.1.1 Вибір факторів забезпечення біосумісності склокристалічних покриттів по титану зі скороченими строками резорбції	99
4.1.2 Підготовка поверхні титану перед емалюванням	101

4.1.3 Помел стекол	101
4.1.4 Одержання склокристалічних покриттів по титану	102
4.1.4.1 Синтез бездефектних СКП за шлікерною технологією	103
4.1.4.2 Синтез покриттів за електрофоретичною технологією	106
4.2 Дослідження механічних властивостей склокристалічних покриттів	115
4.3 Дослідження хімічних властивостей покриттів	119
4.3.1 Загальні положення теорії розчинності склокристалічних покриттів та їх взаємодії з живим організмом	119
4.3.2 Дослідження розчинності дослідних СКП у модельних розчинах	123
4.3.3 Дослідження вільної енергії поверхні СКП при взаємодії з альбуміном	128
4.3.4 Дослідження розчинності та механізму формування апатитоподібного шару на поверхні склокристалічних покриттів у модельному розчині організму	130
4.3.4.1 Дослідження розчинності СКП у модельному розчині організму	130
4.3.4.2 Дослідження концентрації елементів на поверхні СКП впродовж витримки в МРО	132
4.3.4.3 Дослідження зміни структури та хімічного складу при поверхневих шарів СКП FAR-5.3/Ш впродовж витримки в МРО	135
4.4 Висновки за розділом	141
5. Технологія синтезу біоактивних кальційфосфатосилікатних склокристалічних покриттів та їх дослідно-промислові випробування	144
5.1 Розробка технології одержання біоактивних кальційфосфатосилікатних склокристалічних покриттів	144
5.2 Визначення токсикологічних властивостей розробленого склокристалічного покриття	146
5.2.1 Вибір бактерицидного наповнювача та підготовка покриття	146
5.2.2 Дослідження токсичності покриття	146

5.2.2.1	Визначення дегідрогеназної активності в умовах помірною та жорсткого бактеріального зараження	146
5.2.2.2	Дослідження бактерицидних властивостей дифузійним методом на щільному живильному середовищі	150
5.3	Дослідження взаємодії розробленого склокристалічного покриття зі стовбуровими клітинами	152
5.4	Висновки за розділом	156
	Висновки	158
	Список використаних джерел	159
	Додатки	179
	Додаток А. Характеристики існуючих компонентів та методи синтезу композиційних матеріалів та покриттів для ендопротезування	180
	Додаток Б. Характеристика сировинних матеріалів та розрахунок складу шихти на ЕОМ за допомогою програми MathCad14	184
	Додаток В. Протокол досліджень за результатами біотестування щодо бактерицидності склокристалічних покриттів по сплавах титану	186
	Додаток Г. Експертне заключення про біологічну сумісність склокристалічного матеріалу FAR-5.3 для створення біоінженерної конструкції з стовбуровими клітинами	187
	Додаток Д. Експертний висновок про застосування склокристалічного кальційфосфатосилікатного покриття по титану в стоматологічній практиці	188
	Додаток Е. Акт впровадження в навчальний процес кафедри ТКВСЕ НТУ «ХП»	189
	Додаток З. Перелік публікацій здобувача	190