

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

**ШАДРІНА ГАЛИНА МИКОЛАЇВНА**



УДК 666.293 : 669.295

**СКЛОКРИСТАЛІЧНІ ПОКРИТТЯ ПО СПЛАВАХ ТИТАНУ  
В СИСТЕМІ  $R_2O - RO - RO_2 - R_2O_3 - P_2O_5 - SiO_2$   
ДЛЯ КІСТКОВОГО ЕНДОПРОТЕЗУВАННЯ**

Спеціальність 05.17.11 – технологія тугоплавких неметалічних матеріалів

Автореферат дисертації на здобуття наукового ступеня  
кандидата технічних наук

Харків – 2016

Дисертацією є рукопис.

Роботу виконано 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»,  
старший науковий співробітник кафедри технології кераміки,  
вогнетривів, скла та емалей

**Офіційні опоненти:** доктор технічних наук, доцент  
**Зайчук Олександр Вікторович,**  
Український державний хіміко-технологічний університет,  
м. Дніпропетровськ,  
декан факультету обладнання і технології скла, кераміки, буді-  
вельних матеріалів та харчових виробництв,

кандидат технічних наук  
**Світличний Євгеній Олександрович,**  
Національний науковий центр «Харківський фізико-технічний  
інститут» НАН України, м. Харків,  
старший науковий співробітник Інституту фізики твердого  
тіла, матеріалознавства і технологій

Захист відбудеться «4» липня 2016 р. о 12<sup>00</sup> годині на засіданні спеціалізо-  
ваної вченої ради Д 64.050.03 в Національному технічному університеті  
“Харківський політехнічний інститут” за адресою: 61002, Харків, вул. Фрунзе, 21.

З дисертацією можна ознайомитися у бібліотеці Національного технічного  
університету “Харківський політехнічний інститут” за адресою: 61002, Харків,  
вул. Фрунзе, 21.

Автореферат розісланий «\_\_» \_\_\_\_\_ 2016 р.

Вчений секретар  
спеціалізованої вченої ради



Шабанова Г.М.

## ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

**Актуальність теми.** В теперішній час прагнення до зростання тривалості та якості життя людини потребує вирішення низки медико-матеріалознавчих проблем, зокрема створення матеріалів, призначених для тривалої роботи в контакті з біологічним середовищем. В цьому напрямку однією з найважливіших задач є розробка біоактивних покриттів по сплавах титану різного функціонального призначення у кістковому ендопротезуванні.

Умовою успішного та довготривалого застосування композиції «титановий сплав-біоактивне покриття» для імплантатів, що експлуатуються в умовах змінних динамічних навантажень, зокрема для ендопротезів кульшового суглобу та нижньої щелепи, є поєднання високої міцності металу та біосумісності покриття. Однак відомі керамічні, скловидні та композиційні покриття на основі скла та наповнювачів характеризуються нестабільним рівнем розчинності або тривалими строками зрощування з кісткою у фізіологічному середовищі організму людини, а їх використання обмежується складністю конструкцій вищезазначених імплантатів та зниженням адгезійної міцності покриття в процесі експлуатації ендопротезу. Рішенням цього питання є створення склокристалічних покриттів, які синтезовані на основі кальційсилікофосфатної системи, та володіють заданим рівнем механічних та хімічних властивостей, а також високою біосумісністю.

У зв'язку з цим розроблення основ технології одержання вітчизняних склокристалічних покриттів по сплавах титану для кісткового ендопротезування є актуальним науково-практичним завданням, на вирішення якого спрямована дана дисертаційна 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 універсальних склоемалей для одержання хімічно та зносостійких легкоочисних покриттів» (ДР № 0113U000441) та «Розробка складів композиційних склокристалічних матеріалів для елементів бронезахисту» (ДР № 0115U000538), де здобувач була виконавцем окремих етапів.

**Мета і задачі дослідження.** Метою роботи є розроблення складів та технологічних параметрів одержання біоактивних склокристалічних покриттів по сплавах титану для кісткового ендопротезування.

Для досягнення зазначеної мети поставлені задачі:

- вибір критеріїв синтезу біоактивних склокристалічних покриттів для кісткового ендопротезування;
- обґрунтування вибору склоутворюючої системи та розроблення складів модельних стекел для отримання на їх основі біоактивних склокристалічних покриттів по сплавах титану;
- експериментальне встановлення механізму структуро- і фазоутворення в модельних стеклах та особливостей формування на їх основі покриттів по сплавах титану під час термічної обробки;
- розроблення технологічних параметрів нанесення біоактивних склокристалічних покриттів на сплави титану за шлікерною технологією;

- експериментальне визначення умов формування апатитоподібного шару на поверхні склокристалічних покриттів *in vitro* (дослідження в умовах, що імітують середовище живого організму) та визначення їх фізико-хімічних та експлуатаційних показників;

- розроблення технології одержання біоактивних склокристалічних покриттів по сплавах титану та проведення їх дослідно-лабораторних і дослідно-промислових випробувань.

*Об'єкт дослідження:* фізико-хімічні та технологічні процеси формування біоактивних склокристалічних покриттів на сплавах титану.

*Предмет дослідження:* закономірності структуро- та фазоутворення біоактивних склокристалічних покриттів на основі кальційсилікофосфатної системи, технологічні параметри одержання покриттів, динаміка їх розчинності у фізіологічних середовищах та експлуатаційні властивості.

**Методи дослідження.** При виконанні дисертаційної роботи використані сучасні фізико-хімічні методи аналізу. Дослідження процесів структуроутворення модельних стекол і фазового складу розроблених покриттів здійснювалось з використанням взаємодоповнюючих методів аналізу: рентгенофазового (дифрактометр рентгенівський ДРОН-3М), диференційно-термічного (дериватограф Q-1500Д системи *Paulik-Paulik-Erday*), градієнтно-термічного (градієнтна трубчата піч), ІЧ-спектроскопічного (спектрофотометр *Specord M80*), електронно-мікроскопічного (мікроскоп ЕМБ-100 АК), петрографічного (оптичний мікроскоп *NU-2E*), електронно-зондового (скануючий електронний мікроскоп РЕМ *Tescan Mira 3 LMU*, енергодисперсійний спектрометр *Oxford X-max 80mm*), спектрофотометричного (фотоколориметр КФК-2), фотометричного (фотометр ПФМ-УЧ.І.). Визначення фізико-хімічних та експлуатаційних властивостей склокристалічних покриттів проводили з використанням стандартних та спеціальних методик згідно з вимогами діючих ДСТУ та ISO до силікатних матеріалів і покриттів та виробів медичного призначення.

Експериментальні дослідження здійснювались з використанням сучасного обладнання кафедри кераміки, вогнетривів, скла та емалей, кафедри матеріалознавства та кафедри інтегрованих технологій машинобудування ім. М.Ф. Семка НТУ «ХП», а також приладів і лабораторного устаткування ПАТ «УКРНДІВ ІМЕНІ А.С. БЕРЕЖНОГО» (м. Харків), НТК «Інститут монокристалів» НАН України (м. Харків), Харківського казенного експериментального протезно-ортопедичного підприємства (м. Харків), атестованої лабораторії ДЕТЦ ДП «Південна залізниця» (м. Харків). Медико-біологічні дослідження здійснені в умовах лабораторій Інституту проблем кріобіології та кріомедицини НАН України (м. Харків) та НДУ «Український науково-дослідний інститут екологічних проблем» (м. Харків).

**Наукова новизна одержаних результатів** полягає у тому, що вперше:

– науково обґрунтовано та експериментально отримано біоактивні склокристалічні покриття по сплавах титану в системі  $R_2O - RO - RO_2 - R_2O_3 - P_2O_5 - SiO_2$  для кісткового ендопротезування шляхом формування в структурі стекол після

варки кристалів гідроксиапатиту або карбонатфторгідроксиапатиту та  $\beta$ -кварцу у кількості 16 ÷ 17 об. % розміром 1 ÷ 3 мкм та наявності у покриттях після короткочасної термічної обробки при температурах 870 ÷ 930 °C впродовж 1,0 ÷ 1,5 хв зазначених кристалів у кількості 33 ÷ 42 об. % розміром 1 ÷ 3 мкм;

– встановлено, що забезпечення високоміцної об'ємно закристалізованої структури покриттів під час термічної обробки реалізується при масових співвідношеннях  $R_2O / P_2O_5 = 1,0 \div 4,0$  та  $CaO / P_2O_5 = 2,0 \div 2,6$  шляхом утворення в склорозплаві фосфатних сиботоксичних груп з наступним протіканням при охолодженні склорозплаву метастабільної ліквідації та формуванні в умовах в'язкості в межах  $10^7 \div 10^8$  Па · с зародків та кристалів фосфатів кальцію вже після варки;

– визначено, що швидке формування та стабільне існування в умовах живого організму апатитоподібного шару зі складом нестехіометричного кальцій-дефіцитного гідроксиапатиту з атомним співвідношенням  $Ca / P = 1,51 \div 1,53$  на поверхні біоактивних склокристалічних покриттів може бути реалізовано при співвідношенні  $Si : Ca : P = 1,00 : (4,00 \div 4,05) : (2,60 \div 2,68)$  та  $pH = 7,23 \div 7,40$ ;

– встановлено, що механічні та термічні властивості біоактивних склокристалічних покриттів товщиною 150 мкм, отриманих за шлікерною технологією із застосуванням методів мікродугового або електрохімічного оксидування (твердість за Віккерсом  $HV = 5440 \div 5660$  МПа, параметр тріщиностійкості  $K_{IC} = 2,01 \div 2,73$  МПа·м<sup>1/2</sup>, адгезійна міцність  $\sigma_{адг} = 16 \div 17$  МПа, температурний коефіцієнт лінійного розширення  $\alpha = (106,5 \div 130,0) \cdot 10^{-7}$  град<sup>-1</sup>), та властивості поверхні покриттів (параметр шорсткості  $R_a = 3,4 \div 10,0$  мкм, вільна енергія поверхні ВЕП = 50,936 ÷ 60,000 мДж/м<sup>2</sup>) дозволяють прискорити (від 3 місяців) зрощування з кісткою імплантатів, які працюють в умовах динамічних навантажень.

**Практичне значення одержаних результатів** для технології склокристалічних матеріалів полягає в розробці нових біоактивних склокристалічних покриттів на основі системи  $R_2O - RO - RO_2 - R_2O_3 - P_2O_5 - SiO_2$ , призначених для виготовлення титанових імплантатів ніжки протезу кульшового суглобу та нижньої щелепи (Патент України на винахід № 105992 «Біоактивне склокристалічне покриття»).

Для практичного впровадження визначені режими попередньої підготовки поверхні титанових сплавів за методами мікродугового або електрохімічного оксидування, які забезпечують високу міцність зчеплення між металом і покриттям, та встановлені оптимальні робочі параметри нанесення покриттів за шлікерною технологією.

Дослідно-промислові випробування розроблених склокристалічних покриттів проведені на Харківському казенному експериментальному протезно-ортопедичному підприємстві довели, що за механічними властивостями покриття відповідають світовим стандартам до імплантатів для кісткового ендпротезування. Позитивні рішення дослідно-лабораторних випробувань, отримані при тестуванні розроблених склокристалічних покриттів в умовах атестованої лабораторії ДЕЦ ДП «Південна залізниця», в Інституті проблем кріобіології та кріомедицини НАН України та НДУ «Український науково-дослідний інститут екологічних проблем», свідчать про низький рівень деструкції, нетоксичність та біосумісність покриттів і можливість їх використання як медичних виробів.

Результати дисертаційної роботи впроваджені в навчальний процес кафедри технології кераміки, вогнетривів, скла та емалей НТУ «ХП» в курсах «Скло-матеріали і покриття технічного та біомедичного призначення», «Емалі», «Спеціальні склоемалеві та склокомпозиційні покриття».

**Особистий внесок здобувача.** Всі положення і результати дисертації, що виносяться на захист, отримані здобувачем особисто. Серед них: систематизація даних щодо складів і технологій одержання біоактивних керамічних, скловидних, склокомпозиційних та склокристалічних кальційсилікофосфатних покриттів для кісткового ендопротезування; визначення мети досліджень та участь в постановці задач, що вирішуються в дисертаційній роботі; вибір критеріїв синтезу скломатриці – основи біоактивних склокристалічних покриттів; встановлення особливостей фазо- та структуроутворення склокристалічних покриттів в умовах швидкісної термічної обробки; визначення комплексу фізико-хімічних, технологічних та експлуатаційних властивостей покриттів; підготовка зразків покриттів для проведення дослідно-лабораторних та дослідно-промислових випробувань.

**Апробація результатів дисертації.** Загальні положення дисертаційної роботи доповідались та обговорювались на: VI Всеукраїнській науковій конференції студентів, аспірантів і молодих учених з міжнародною участю «Хімічні проблеми сьогодення» (м. Донецьк, 2012); Міжнародній науково-технічній конференції «Технология и применение огнеупоров и технической керамики в промышленности» (м. Харків, 2012); XX Міжнародній науково-практичній конференції «Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров'я» (м. Харків, 2012); Всеросійській молодіжній науковій школі «Химия и технология полимерных и композиционных материалов» (м. Москва, Росія, 2012); Міжнародній науково-технічній інтернет-конференції «Фундаментальные и прикладные аспекты создания биосферосовместимых систем» (м. Орел, Росія, 2013); XIV науковій конференції «Львівські хімічні читання – 2013» (м. Львів, 2013); Міжнародній науково-технічній конференції «Фізико-хімічні проблеми в технології тугоплавких неметалевих та силікатних матеріалів» (м. Дніпропетровськ, 2013); V Міжнародній конференції студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології (м. Київ, 2014); Міжвузівській конференції молодих вчених та студентів «Медицина третього тисячоліття» (м. Харків, 2015).

**Публікації.** Основні положення і наукові результати дисертаційної роботи опубліковано у 22 наукових працях, з них: 11 статей у наукових фахових виданнях України (2 – у виданнях, включених до міжнародних наукометричних баз), 1 стаття у закордонному періодичному фаховому виданні, 1 патент України на винахід, 9 – у матеріалах наукових конференцій.

**Структура дисертації.** Дисертаційна робота складається зі вступу, 5 розділів, висновків, списку використаних джерел, додатків. Загальний обсяг дисертації становить 195 сторінок, з них: 22 рисунки по тексту, 12 рисунків на 10 сторінках, 34 таблиці по тексту, 6 таблиць на 6 окремих сторінках, список використаних джерел з 202 найменувань на 24 сторінках, 6 додатків на 7 сторінках.

## ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

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

**Перший розділ** присвячено аналізу проблеми синтезу біоактивних покриттів по металах, зокрема по титану та титанових сплавах для кісткового ендопротезування. З урахуванням даних Саркісова П.Д., Петровської Т.С., Барінова С.М. та Дорожкіна С.В. наведено класифікацію біоактивних покриттів за їх складом та видом металу-підкладки, вимоги до таких покриттів, методи та особливості їх одержання і області використання. Наведено порівняльний аналіз хімічного складу, фізико-механічних і експлуатаційних характеристик біоактивних керамічних, скловидних, склокомпозиційних та склокристалічних покриттів (СКП) по титану та титанових сплавах. Встановлено, що відомі скловидні та склокомпозиційні покриття характеризуються низькою міцністю зчеплення з титаном та нестабільними хімічними характеристиками. Показано вплив властивостей титану та його сплавів на вибір режиму термічної обробки біоактивних СКП при емалюванні.

Підтверджено доцільність використання СКП на основі кальційсилікофосфатної системи, нанесених за традиційною шлікерною технологією. Виділені пріоритетні області в галузі розробки зазначених СКП, направлені на створення біосумісних імплантатів з контрольованою швидкістю розчинності та безстроковим терміном експлуатації. Визначено напрямки досліджень, спрямовані на розроблення технології одержання біоактивних склокристалічних покриттів по сплавах титану для кісткового ендопротезування.

У **другому розділі** обґрунтовано вибір напрямків і методик досліджень комплексу властивостей біоактивних СКП: фізико-хімічних, експлуатаційних, медико-біологічних та властивостей поверхні. Обрано розрахункові та експериментальні методи досліджень, які застосовані в роботі. Охарактеризовано сировинні матеріали та сформульовано робочу гіпотезу.

Кристалізаційну здатність та структуру модельних стекел і покриттів на їх основі, а також фазовий склад покриттів визначали з використанням комплексу сучасних фізико-хімічних методів аналізу (рентгенофазового, петрографічного, диференційно- та градієнтно-термічного, ІЧ-спектроскопічного та електронно-мікроскопічного). Температурний коефіцієнт лінійного розширення (ТКЛР) стекел досліджували на кварцовому дилатометрі ДКВ-5А (ASTM C 372-94 (2007)), змочувальну здатність розплавів стекел – на приладі конструкції Новочеркаського політехнічного інституту. Технологічні та реологічні властивості шлікерів визначали за технологічною інструкцією И.245.1–Ц–8.2.03–2003 (ТОВ «Новомосковський посуд»). Товщину покриттів вимірювали за допомогою гладкого мікрометра МК25-1, мікротвердість, твердість за Віккерсом та тріщностійкість покриттів – на ПМТ-3 і ТП-2 (ГОСТ 9450-76), твердість за Роквеллом – згідно з ГОСТ 9013-59, міцність зчеплення покриття з металом – на розривній машині типу *TIRA test* 2300 згідно з ГОСТ Р 52641-2006 та за

ГОСТ 24405-80. Мікрорельєф поверхні покриттів вивчали за допомогою профілографа типу *Surtronic 3+ profilometer* (ГОСТ 2789-73), вільну енергію поверхні (ВЕР) покриттів – за методом Оуенса – Вендта – Рабеля – Каелбле. Розчинність покриттів у дистильованій воді (ДВ) з  $pH_0 = 6,6$  визначали за гравіметричним методом (ГОСТ Р 52770-2007), вміст іонів натрію  $Na^+$ , калію  $K^+$  та кальцію  $Ca^{2+}$  у розчинах – на полум'яному фотометрі ПФМ-УЧ.І., іонів фосфору  $P^{5+}$  – на фотоколориметрі КФК-2, рівень  $pH$  розчинів – на універсальному іонімірі ЕВ-74. Оцінку біологічної дії покриттів проведено за методом екстремального та моделюючого розчинів (ГОСТ ISO 10993-14-2011) та у модельній рідині організму (МРО) за ISO/FDIS 23317:2014. Морфологію поверхні та елементний склад покриттів вивчали на скануючому електронному мікроскопі РЕМ *Tescan Mira 3 LMU* з використанням енергодисперсійного спектрометра *Oxford X-max 80mm*. Оцінку токсичності покриттів проводили за модифікованою методикою для визначення дегідрогеназної активності при технологічному контролі за роботою аеротенків. Біологічну сумісність встановлено за адгезивними характеристиками поверхні покриттів відносно мезенхімальних стовбурових клітин згідно з ДСТУ ISO 10993-5:2004.

При складанні шихт для варки модельних стекол використовували природні сировинні збагачені матеріали, технічні продукти та промислові реактиви класифікації не нижче «х.ч.».

**Третій розділ** присвячено теоретичному обґрунтуванню вибору вихідної системи, розробленню складів модельних стекол та одержанню на їх основі СКП по сплавах титану.

На основі аналізу даних науково-технічної та патентної літератури встановлено комплекс вимог до властивостей біоактивних склокристалічних покриттів по сплавах титану та обрано систему структурних критеріїв скломатриці, які обумовлюють рівень приживлення та функціонування імплантату в умовах живого організму (*in vivo*). На підставі цих положень визначено, що біосумісні СКП для ніжки ендопротезу кульшового суглобу повинні характеризуватися як відносно високими механічними властивостями, так і достатнім рівнем розчинності шляхом забезпечення тонкодисперсної кристалізації біоактивних хімічно стійких фаз фосфатів кальцію в їх структурі. Разом з тим, для біосумісних СКП для нижньої щелепи, що піддається впливу помірного динамічного навантаження, можливим є досягнення середнього рівня механічних властивостей, створення розвинутої поверхні та збільшення розчинності за рахунок формування ситалізованої структури з вмістом розчинних фаз фосфатів кальцію.

Як базову обрано склоутворюючу систему  $R_2O-RO-RO_2-CaF_2-R_2O_3-P_2O_5-SiO_2$ , де  $R_2O - Na_2O, K_2O$ ;  $RO - CaO, ZnO, MgO, SrO$ ;  $RO_2 - TiO_2, ZrO_2$ ;  $R_2O_3 - Al_2O_3, V_2O_5$ . Саме в даній системі можливе формування зміцненого кальційсилікофосфатного склокристалічного покриття по титану та його сплавах в умовах низькотемпературної короткочасної термічної обробки. В наведеній системі на базі аналізу складів відомих біоактивних СКП для кісткового ендопротезування обмежено області та обрано склади стекол серії АП та Т для одержання СКП як біоактивних компонентів імплантатів для нижньої щелепи (табл. 1) та для ніжки ендопротезів кульшового суглобу (табл. 2) відповідно.

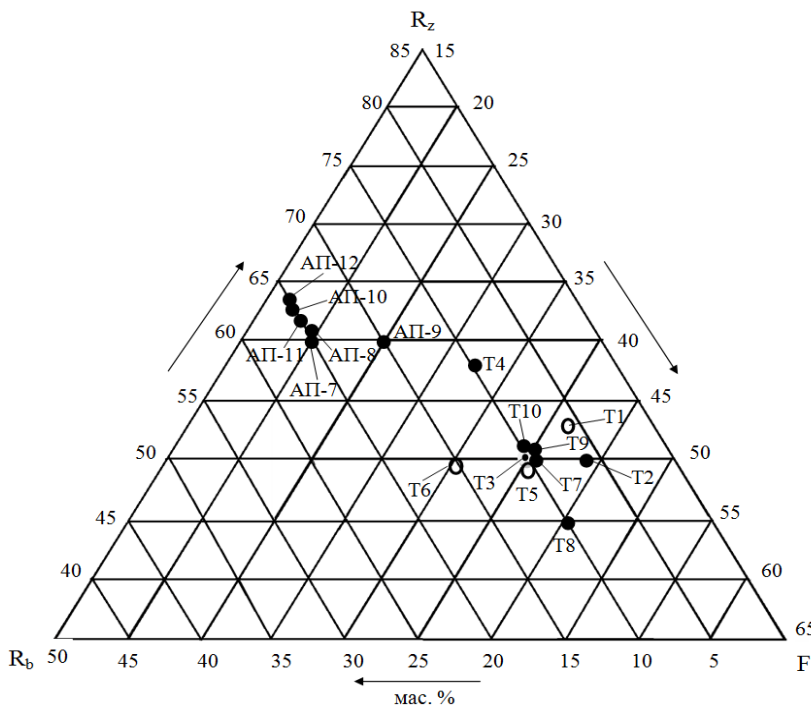


Таблиця 1 - Вміст компонентів та їх співвідношення в стеклах серії АП

| Компоненти та їх співвідношення                                    | Вміст компонентів в стеклах, мас.% |      |      |       |       |       |
|--|------------------------------------|------|------|-------|-------|-------|
|  | АП-7                               | АП-8 | АП-9 | АП-10 | АП-11 | АП-12 |
| CaO / P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>                                | 3,0                                | 2,0  | 3,0  | 2,6   | 2,6   | 2,4   |
| CaO  | 15,0                               | 12,0 | 15,0 | 13,0  | 13,0  | 12,0  |
| SiO <sub>2</sub>   | 50,0                               | 50,0 | 50,0 | 50,0  | 50,0  | 50,0  |
| Σ(Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) | 10,0                               | 10,0 | 10,0 | 12,0  | 11,0  | 13,0  |
| TiO <sub>2</sub>   | –                                  | 2,0  | 5,0  | –     | –     | –     |
| CaF <sub>2</sub> (понад 100 мас.%)                                 | 6,0                                | 6,0  | 6,0  | 6,0   | 6,0   | 6,0   |
| Σ (Na <sub>2</sub> O, K <sub>2</sub> O)                            | 20,0                               | 20,0 | 15,0 | 20,0  | 20,0  | 20,0  |
| ZnO  | –                                  | –    | –    | –     | 1,0   | –     |

Таблиця 2 - Вміст компонентів та їх співвідношення в стеклах серії Т

| Компоненти та їх співвідношення                                    | Вміст компонентів в стеклах, мас.% |      |      |      |      |      |      |      |      |      |
|--|------------------------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
|  | T1                                 | T2   | T3   | T4   | T5   | T6   | T7   | T8   | T9   | T10  |
| CaO / P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>                                | 3,3                                | 2,5  | 2,0  | 2,0  | 2,0  | 1,5  | 2,0  | 2,0  | 2,0  | 2,0  |
| CaO  | 10,0                               | 10,0 | 20,0 | 16,0 | 20,0 | 15,0 | 20,0 | 20,0 | 20,0 | 20,0 |
| SiO <sub>2</sub>   | 49,6                               | 50,0 | 45,0 | 45,0 | 45,0 | 45,0 | 45,0 | 45,0 | 50,0 | 45,0 |
| Σ(Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) | 2,0                                | –    | 5,0  | 12,0 | 5,0  | 5,0  | 5,0  | –    | –    | 5,0  |
| Σ (TiO <sub>2</sub> , ZrO <sub>2</sub> )                           | –                                  | –    | 5,0  | 5,0  | 5,0  | 5,0  | 5,0  | –    | –    | 2,0  |
| CaF <sub>2</sub>   | 4,0                                | 6,0  | 5,0  | 4,0  | 5,0  | 5,0  | 5,0  | 5,0  | 5,0  | 5,0  |
| Σ (Na <sub>2</sub> O, K <sub>2</sub> O)                            | 6,6                                | 6,6  | 10,0 | 10,0 | 10,0 | 15,0 | 10,0 | 10,0 | 10,0 | 10,0 |
| Σ (ZnO, MgO, SrO)  | 24,8                               | 23,4 | –    | –    | –    | –    | –    | 10,0 | 5,0  | 3,0  |

Рисунок 1 - Дослідна псевдопотрійна система R<sub>b</sub> – R<sub>z</sub> – F

- – знепрозорені стекла; ○ – опалесцентні стекла;
- – опалесцентне скло з макроліквіацією

стійкої фази гідроксиапатиту (ГАП) у кількості 11 ÷ 20 об. % розміром кристалів 1 ÷ 3 мкм. Для стекел серії АП при забезпеченні співвідношення CaO / P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> = 2 ÷ 3 та одночасному вмісті CaF<sub>2</sub> та Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> у кількості 5 ÷ 6 мас. % ідентифіковано хімічно стійкі фази ГАП та фторапатит (ФАП), а також розчинну фазу карбонат-

Для оцінки здатності стекел до кристалізації та рівня біоактивності враховані наступні значення розрахункових показників: коефіцієнт кристалічності  $K_{кр} \geq 3,5$ ; коефіцієнт прозорості  $K_{пр} \geq 2,1$ ; структурні фактори  $\Psi_B$  та  $\Psi_{Al} > 1$ ; ступінь зв'язаності кремнекисневого каркасу скла  $f_{Si} < 0,32$ . Такому обмеженню відповідають всі обрані склади стекел.

З врахуванням одержаних розрахункових даних досліджено область склоутворення в псевдопотрійній системі R<sub>b</sub> – R<sub>z</sub> – F, де R<sub>b</sub> – компонент, що сприяє розчиненню (Σ (R<sub>2</sub>O)), R<sub>z</sub> – компонент, який підвищує хімічну стійкість (Σ (SiO<sub>2</sub>, R<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)), F – компонент, що сприяє фазоутворенню (Σ (P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, RO, RO<sub>2</sub>, CaF<sub>2</sub>)), та синтезовано 16 складів модельних стекел при температурах 1300 ÷ 1480 °C (рис. 1).

За результатами рентгенофазового та петрографічного аналізів встановлено, що особливістю складів модельних стекел серії Т при забезпеченні співвідношення CaO / P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> = 1,5 ÷ 3,3 та вмісті TiO<sub>2</sub> 5 мас. % є протікання об'ємної тонкодисперсної кристалізації з наявністю в них після варки хімічно

фторгидроксиапатиту (КФГАП) загальною кількістю кристалів  $15 \div 25$  об. % розміром  $1 \div 3$  мкм за рахунок вмісту у складі шихти крейди в межах  $15 \div 20$  мас. %.

Встановлено, що введення  $ZrO_2$  до складу модельних стекол обумовлює виділення кристалів фосфатів кальцію розміром  $3 \div 5$  мкм, тоді як додавання  $ZnO$  зменшує розмір новоутворених кристалів.

Результати ІЧ-спектроскопії модельних стекол обох серій підтвердили наявність фосфатів (структурні групи  $[PO_3]^{n-}$ ,  $[PO_4]^{3-n}$ ) в їх структурі та формування зміцненої сітки скла (структурні групи  $[SiO_4]^{4-}$ ,  $[AlO_4]^{5-}$ ,  $[BO_4]^{5-}$ ). Одночасна наявність груп  $[OH]^-$ ,  $[PO_4]^{3-}$  та  $[CO_3]^{2-}$  у структурі стекол серії АП свідчить про неповне заміщення структурних груп  $[PO_4]^{3-}$  на групи  $[CO_3]^{2-}$  та кристалізацію фази КФГАП змішаного А-Б типу.

Для отримання бездефектного біоактивного СКП на сплавах титану необхідним є забезпечення наступних його властивостей: ТКЛР  $\alpha = (90 \div 130) \cdot 10^{-7}$  град $^{-1}$ , товщини покриття  $h = 100 \div 200$  мкм, адгезійної міцності  $\sigma_{адг} \geq 15$  МПа згідно з ISO 13779-2, параметру тріщиностійкості  $K_{IC} = 2,0 \div 4,6$  МПа $\cdot$ м $^{1/2}$ , міцності на згин  $\sigma_{зг} \geq 50$  МПа за ГОСТ Р 51736-2001.

Результати досліджень структури та термічних властивостей модельних стекол свідчать, що для одержання бездефектного СКП на ортопедичних литих металевих ендопротезах, виготовлених з титанового сплаву ВТ5(Л), оптимальним є скло ТЗ з наявністю кристалів ГАП у кількості 16 об. % розміром 1 мкм та ТКЛР  $\alpha = 106,5 \cdot 10^{-7}$  град $^{-1}$ . Для нанесення покриттів на штамповані імпланти нижньої щелепи, виготовлені з титанового сплаву ОТ4-1, доцільним є використання як основи скла АП-10 з вмістом кристалів КФГАП та  $\beta$ -кварцу у кількості 16 об. % та 1 об. % відповідно розміром  $1 \div 3$  мкм та ТКЛР  $\alpha = 130 \cdot 10^{-7}$  град $^{-1}$ .

За результатами вивчення мікроструктурних змін при ситалізації стекол (рис. 2 I) АП-10 (рис. 2а) та ТЗ (рис. 2б) і даних диференційно-термічного (рис. 2 II) та петрографічного (рис. 2 III) аналізів встановлено, що сформована при охолодженні даних стекол після варки мікролікваційна структура з рівномірним розподілом у маточному склі АП-10 чисельних овальних часток розміром  $0,2 \div 0,5$  мкм (рис. 2а I) та злиття для скла ТЗ чисельних замкнутих краплевидних утворень розміром 0,01 мкм у лабіринти (рис. 2б I) змінює свій характер. Так, на першому етапі термічна обробка стекол АП-10 та ТЗ поблизу характеристичної температури  $T_g = 450$  °С (рис. 2а II) або 660 °С (рис. 2б II) відповідно призводить до виникнення чисельної кількості флуктуацій складу АП-10 (рис. 2а I) та формування двокаркасної структури у склі ТЗ, яка проявляється у злитті сферичних нанонеоднорідностей в окремі взаємопроникні фази розміром  $0,5 \div 1,0$  мкм (рис. 2б I). Новоутворення скла АП-10 мають більші розміри (рис. 2а I) ніж у склі ТЗ (рис. 2б I) за рахунок сприятливих умов для виникнення чисельної кількості флуктуацій складу при вмісті  $R_2O$  20 мас. %, що в наступному призводить до появи значної кількості зародків та кристалів у даному склі та їх росту.

При подальшій термічній обробці скла АП-10 при характеристичній температурі  $T_f = 500$  °С (рис. 2а II) спостерігається підвищення інтенсивності протікання процесу фазового розподілення з утворенням чисельної кількості зародків кристалічної фази при значеннях в'язкості до  $10^7$  Па $\cdot$ с та, як наслідок формування кристалів КФГАП (рис. 2а I) вже при температурі 700 °С (рис. 2а II).

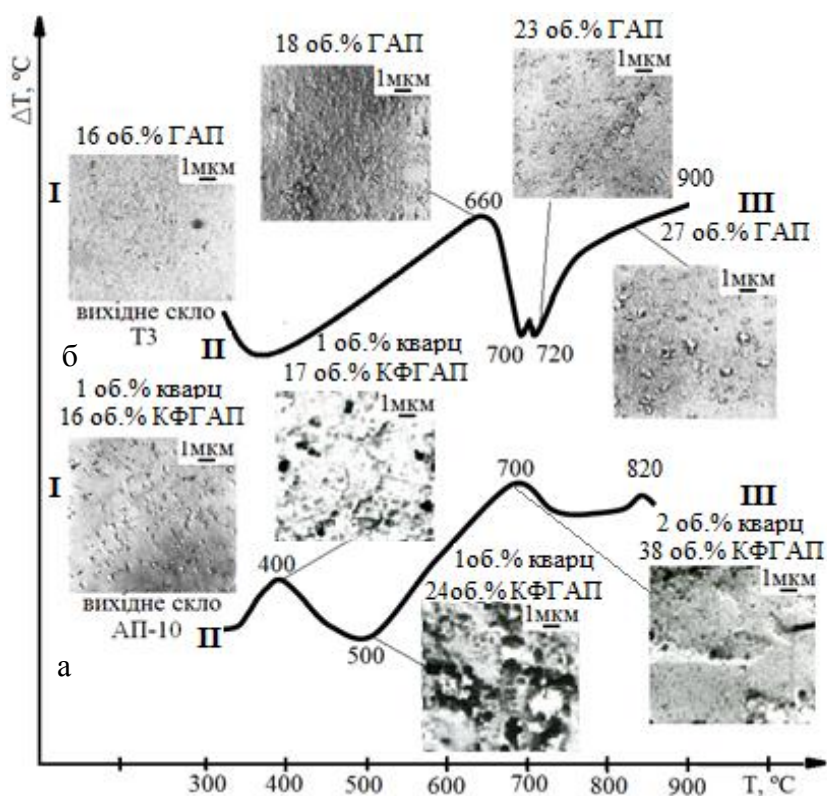


Рисунок 2 - Структурна перебудова (I), термічні ефекти (II) та петрографічний аналіз (III) стекел після термічної обробки

утворення кристалів ГАП (рис. 2б I). При термічній обробці скла при температурі вище  $T_f$  (820 °C) спостерігається поступова зміна структури на більш дрібну та поступове вирівнювання поверхні при досягненні рівноваги за складом крапель (рис. 2б I), що свідчить про формування зміцненої структури. Термічна обробка скла ТЗ за температури 900 ÷ 930 °C призводить до утворення кристалів ГАП розміром 1 ÷ 3 мкм у кількості близько 33 об. %.

Наявність після термічної обробки в стеклах АП-10 та ТЗ вище наведених кристалічних фаз зазначених розміру та кількості дозволяє сформувати покриття з кутом змочування розплавами стекел поверхні титанових сплавів в межах 30 ÷ 50 ° при температурах 860 ÷ 930 °C.

Встановлено ефективний метод підготовки поверхні титанового сплаву ОТ4-1, який полягає в попередньому формуванні на поверхні металу анодного шару за методом мікродугового оксидування (МДО), та отримано на ньому за шлікерною технологією СКП АП-10 з температурою випалу 870 °C, товщиною  $h = 150$  мкм, параметром шорсткості поверхні  $R_a = 10$  мкм та адгезійною міцністю  $\sigma_{адг} = 17$  МПа. Визначено, що поряд з високими значеннями адгезійної міцності покриття, при застосуванні МДО титанових сплавів температура випалу СКП підвищувалась на 50 ÷ 60 °C. Це є припустимим для СКП АП-10 по сплаву ОТ4-1, так як дозволяє сформувати покриття до температури повного фазового перетворення та активного високотемпературного окиснення даного сплаву, та, навпаки, недопустимим для СКП складу ТЗ по сплаву ВТ5. Як альтернативний метод підвищення адгезійної міцності використано електрохімічне оксидування (ЕХО) сплаву ВТ5 та сформовано на ньому зазначеним методом бездефектне СКП ТЗ з температурою випалу 930 °C,  $h = 150$  мкм,  $R_a = 3,4$  мкм та  $\sigma_{адг} = 16$  МПа. Процес

Термічна обробка скла АП-10 при температурах 820 ÷ 870 °C призводить до його об'ємної кристалізації з наявністю кристалів КФГАП та  $\alpha$ -кварцу розміром 1 ÷ 3 мкм у кількості близько 42 об. %.

Для скла ТЗ протікання фазового розподілення (рис. 2б I) в області температур 700 ÷ 720 °C (рис. 2б II) та безперервний ріст кристалічної фази в даному інтервалі (рис. 2б III) в умовах підвищеної в'язкості до  $9,5 \cdot 10^8$  Па · с призводить до появи при термічній обробці зразку даного скла поблизу температури  $T_f = 730$  °C новоутворень, які є потенційними нуклеаторами

ЕХО титанових сплавів проводили згідно з ГОСТ 9.305-84, режим та електроліт для МДО підбирали, базуючись на даних стосовно досягнення максимальної швидкості оксидування та формування шару анатазу стехіометричного складу:  $\text{H}_3\text{PO}_4$  170 ÷ 180 г/л, температура 20 ÷ 25 °С, початкова щільність струму  $j = 100 \text{ А/дм}^2$ , кінцева напруга  $U = 140 \text{ В}$ , частота струму  $f = 50 \text{ Гц}$ , час процесу 2 хв.

Встановлені робочі параметри шлікерів на основі обраного дисперсійного середовища (0,2 мас. % водного розчину ксантанової каміди): тонина помелу дисперсної склофази на тестовому ситі Байера з 10000 отв./см<sup>2</sup> складає 3,0 ÷ 3,5, співвідношення дисперсної фази (ДФ) та дисперсійного середовища (ДС) – ДФ : ДС = 60 мас. ч. : 40 мас. ч., щільність – 1,65 ÷ 1,70 г/см<sup>3</sup>, криюча здатність – 7,75 ÷ 8,00 г/дм<sup>2</sup>.

Для оцінки механізму зчеплення металу-основи з покриттям та можливості формування на поверхні СКП апатитоподібного шару досліджено зовнішній та внутрішній шари покриття з наявністю розчинної фази КФГАП, а також шар на межі контакту покриття з титановим сплавом (рис. 3). Отримані енергодисперсійні спектри в області перерізу СКП АП-10 та на його поверхні свідчать про нерівномірний розподіл основних елементів при скануванні від поверхні вглиб покриття (спектр 1 – спектр 3). Основними елементами, які складають шар покриття на межі контакту з титановим сплавом, є кисень, титан та силіцій, що свідчить про протікання відновних реакцій з можливим утворенням силіцидів титану  $\text{Ti}_5\text{Si}_3$  при атомному співвідношенні  $\text{Ti} / \text{Si} = 1,67$  та оксидів титану змінної валентності (IV, III) при значенні  $\text{Ti} / \text{O} = 0,70$ , які разом зі склофазою утворюють міцний шар зчеплення (спектр 3). Підвищена концентрація основних елементів апатитоподібного шару (кальцій, силіцій та фосфор) на зовнішній поверхні покриття (спектр 1) вказує, що структурна організація СКП наближає його склад до мінеральної складової кістки.

Встановлено, що розроблені СКП ТЗ та АП-10 з визначеними експлуатаційними властивостями доцільно використовувати при одержанні біоактивних компонентів кісткових імплантатів.

**Четвертий розділ** містить результати дослідження поведінки розроблених покриттів у фізіологічних середовищах *in vitro* та визначення їх механічних властивостей. Для оцінки біологічної дії розроблених СКП АП-10 та ТЗ згідно з ГОСТ ISO 10993-14-2011 проведені випробування в атестованій лабораторії ДЕТЦ ДП «Південна залізниця» (м. Харків), які показали, що покриття характеризуються низьким рівнем деструкції з втратами маси після витримки в буферному розчині лимонної кислоти в межах 0,689 ÷ 1,250 мас. % та можуть бути використані як основа для одержання медичних виробів. Для встановлення впливу вилуговування на показник *pH* як необхідного фактору утворення апатитоподібного шару досліджено *in vitro* розчинність розроблених СКП у ДВ впродовж 30 діб витримки та визначено вихід іонів  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{P}^{5+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ . Встановлено, що втрати маси ( $V_{\text{ДВ}}$ ) СКП АП-10 та вихід іонів  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$  та  $\text{K}^+$  у ДВ є більшими у порівнянні з відповідними значеннями для СКП ТЗ. Загальне підвищення показнику  $V_{\text{ДВ}}$  для СКП АП-10 та виходу вищезазначених іонів у ДВ пояснюється наявністю розчинної фази КФГАП та підвищеною кількістю  $\text{R}_2\text{O}$  (20 мас. %) у складі покриття.

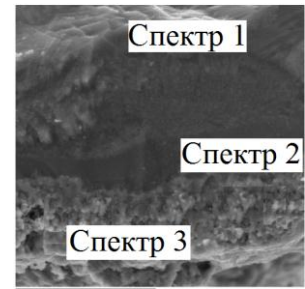


Рисунок 3 -Енергодисперсійні спектри СКП АП-10 на сплаві титану ОТ4-1 після МДО

Вихід у ДВ для обох покриттів іонів  $\text{Ca}^{2+}$   $0,020 \div 0,145$  мас. %,  $\text{P}^{5+}$   $0,120 \div 0,230$  мас. %,  $\text{Na}^+$   $0,06 \div 0,130$  мас. % та  $\text{K}^+$   $0,020 \div 0,030$  мас. % забезпечує  $pH = 7,23 \div 7,40$ , що створює сприятливі умови для швидкого формування та стабільного існування апатитоподібного шару.

Дослідження процесу формування апатитоподібного шару на поверхні розроблених СКП *in vitro* встановили, що за три доби витримки в МРО втрати маси, що характеризують процес розчинності покриттів, є найбільшими для СКП АП-10 та складають 0,11 мас. % (рис. 4).

Особливістю СКП Т3 є різкий приріст маси близько 1,30 мас. % за період витримки 3 ÷ 30 діб, що свідчить про початок інтенсивного формування апатитоподібного шару на його поверхні за рахунок переважного розчинення склофазы з наступним поступовим перебігом процесу впродовж 90 ÷ 180 діб. Саме це дозволить в процесі експлуатації імплантатів кульшового суглобу утворити початковий шар зчеплення ендопротезів з кісткою вже в період до одного місяця, що є важливим в умовах дії значних динамічних навантажень.

Для СКП АП-10 динаміка формування шару апатиту суттєво відрізняється від СКП Т3 і характеризується інтенсифікацією процесу осадження компонентів середовища в період 30 ÷ 90 діб та значним приростом маси впродовж 90 ÷ 180 діб витримки, що пов'язано з поступовим розчиненням фази КФГАП. Це дозволить в період реабілітації пацієнтів сформувати шар близький за стехіометрією до біологічного апатиту за більш короткий термін та, як результат, виключити довготривале зрощування імплантату з кісткою.

Дослідження структури поверхні дозволили встановити поступове зниження вмісту елементу Si та підвищення вміс-

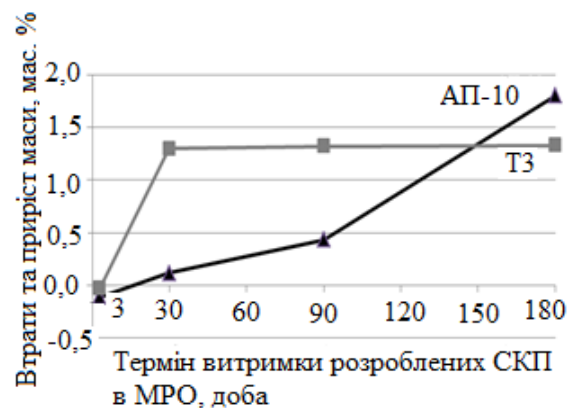


Рисунок 4 - Кінетика осадження компонентів МРО на поверхні розроблених СКП при витримці впродовж 180 діб

Таблиця 3 - Морфологія розроблених СКП та співвідношення елементів на їх поверхні

| Спів-відношення | Морфологія поверхні СКП      |                |
|-----------------|------------------------------|----------------|
|                 | АП-10<br>Вихідне             | Т3<br>Вихідне  |
|                 |                              |                |
| Ca/P            | 2,55                         | 2,10           |
| Si:Ca:P         | 1,00:0,63:0,25               | 1,00:1,10:0,53 |
|                 | Після витримки в МРО 30 діб  |                |
|                 |                              |                |
| Ca/P            | 1,20                         | 1,33           |
| Si:Ca:P         | 1,00:0,75:0,63               | 1,00:3,21:2,36 |
|                 | Після витримки в МРО 90 діб  |                |
|                 |                              |                |
| Ca/P            | 1,33                         | 1,50           |
| Si:Ca:P         | 1,00:1,09:0,82               | 1,00:4,05:2,70 |
|                 | Після витримки в МРО 180 діб |                |
|                 |                              |                |
| Ca/P            | 1,53                         | 1,51           |
| Si:Ca:P         | 1,00:4,00:2,60               | 1,00:4,05:2,68 |

ту елементів Ca та P на поверхні розроблених СКП з атомним співвідношенням  $Si : Ca : P = 1,00 : (4,00 \div 4,05) : (2,60 \div 2,68)$  після витримки в МРО впродовж 180 діб (табл. 3). Значення даного співвідношення є наближеним до концентрацій компонентів на межі розподілу біоскло-кістка згідно з даними П.Д. Саркісова. Зміна атомного співвідношення апатитоутворюючих елементів Ca та P від 1,20 до 1,53 для СКП АП-10 та від 1,33 до 1,51 для СКП Т3 свідчить про постійну перебудову фосфатів кальцію на поверхні дослідних зразків *in vitro*. Так, вихідні СКП Т3 та АП-10 представляють собою систему, яка складається зі склофази та окремих неоднорідностей розміром  $10 \div 50$  мкм та їх скупченнями близько 100 мкм (табл. 3). Після витримки в МРО впродовж 30 діб для СКП АП-10 спостерігається утворення сферичних часток діаметром близько 50 нм, що свідчить про формування на поверхні покриття аморфного фосфату кальцію (АФК) з  $Ca / P = 1,20$ .

Для СКП Т3 після витримки в МРО в зазначений термін характерним є утворення гребнів, які є результатом скупчення сферолітів та структурної перебудови АФК в октакальцієвий фосфат (ОКФ) з  $Ca / P = 1,33$ . Після 90 діб витримки для розроблених СКП спостерігається вирівнювання поверхні внаслідок структурної перебудови АФК та ОКФ в нестехіометричний ГАП зі співвідношенням  $Ca / P = 1,50$ .

Основними елементами структури СКП Т3 після витримки в МРО впродовж 180 діб є елементи у вигляді луски, які складають пошарову структуру покриття та можуть бути свідченням наявності карбонат-іонів при формуванні початкової структури стехіометричного ГАП. Структура поверхні СКП АП-10 після зазначеного терміну витримки в МРО суттєво відрізняється від відповідної для Т3 та характеризується наявністю наряду зі скупченнями сферолітів стовпчастих кристалів гексагональної форми, що може бути свідченням дії фторіонів на структуру ГАП. Подібна динаміка формування апатитоподібного шару на поверхні розроблених СКП узгоджується з результатами приросту їх маси в МРО (рис. 4).

За результатами оцінки ВЕП розроблених СКП встановлено, що значення даного показнику в межах  $50,936 \div 60,000$  мДж/м<sup>2</sup> є додатковим чинником для стимуляції адсорбції протеїнових молекул на їх поверхні при витримці зразків в 10 мас. % розчині альбуміну та, як результат, швидкого зрощування з кісткою на ранніх етапах кісткоутворення. Можливість росту ВЕП до значення  $62,992$  мДж/м<sup>2</sup> після витримки СКП Т3 впродовж 14 діб реалізується за рахунок підвищення частки електростатичного компоненту хімічного зв'язку у склі при  $f_{Si} = 0,28$  та значення параметру шорсткості  $R_a = 3,40$  мкм.

Механічні властивості розроблених СКП знаходяться в межах: мікротвердість  $H = 6620 \div 7050$  МПа, твердість за Віккерсом  $HV = 5440 \div 5660$  МПа, міцність на згин  $\sigma_{зг} = 100 \div 120$  МПа, параметр тріщиностійкості  $K_{IC} = 2,01 \div 2,73$  МПа·м<sup>1/2</sup> та відповідають значенням зазначених властивостей біоактивних матеріалів, які експлуатуються в умовах динамічних навантажень.

У **п'ятому розділі** наведено послідовність технологічних операцій при одержанні розроблених біоактивних СКП на сплавах титану (рис. 5).

Характеристика відомого і розроблених біоактивних кальційфосфатних покриттів представлена в табл. 4.

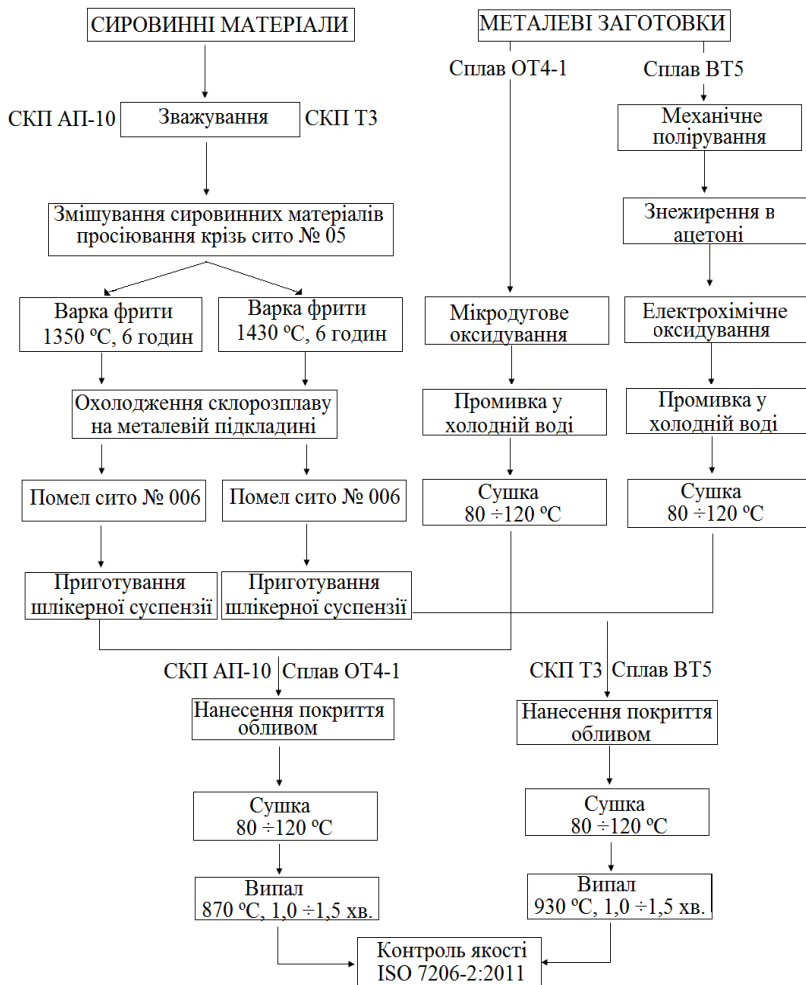


Рисунок 5 - Послідовність технологічних операцій при одержанні біоактивних СКП на сплавах титану

Результати дослідно-промислових випробувань, проведених на Харківському казенному експериментальному протезно-ортопедичному підприємстві свідчать про доцільність створення імплантатів для значних динамічних навантажень на основі розробленого СКП ТЗ з високими механічними властивостями ( $HRC = 50$ ).

Дослідно-лабораторні випробування розроблених СКП щодо біосумісності та токсичної дії, проведені в Інституті проблем кріобіології та кріомедицини НАН України та в НДУ «Український науково-дослідний інститут екологічних проблем», довели їх нетоксичність та можливість використання як біосумісних матеріалів для створення біоінженерних конструкцій.

У додатках наведено акти дослідно-лабораторних і дослідно-промислових випробувань покриттів, розроблених у дисертаційній роботі, та довідка про впровадження результатів роботи у навчальний процес кафедри технології кераміки, вогнетривів, скла та емалей НТУ «ХП».

Таблиця 4 - Характеристика відомого і розроблених біоактивних кальційфосфатних покриттів

| Параметр  | Відоме СКП «КФ»                           | Розроблені СКП                |                                  |
|---|---|-------------------------------|----------------------------------|
|   |   | ТЗ                            | АП-10                            |
| Вид кристалічної фази                                 | фосфати кальцію, титану та цирконію       | фосфати кальцію               | фосфати кальцію, $\alpha$ -кварц |
| Дисперсність порошку скломатеріалу, мкм               | 40 ÷ 60                                   | ~ 60                          | ~ 60                             |
| Товщина одношарового покриття, мкм                    | 30 ÷ 50 (2 ÷ 3 шари)                      | 150 (1 шар)                   | 150 (1 шар)                      |
| Метод нанесення покриття                              | плазмовий                                 | шлікерний                     | шлікерний                        |
| ТКЛР (в інтервалі 25 ÷ 600 °С), 1/°С                  | $102 \cdot 10^{-7}$                       | $106,5 \cdot 10^{-7}$         | $130 \cdot 10^{-7}$              |
| Коефіцієнт інтенсивності напруг, МПа·м <sup>1/2</sup> | –   | 2,73                          | 2,01                             |
| Міцність на згин, МПа                                 | 100 ÷ 120                                 | 120                           | 100                              |
| Адгезійна міцність, МПа                               | 3 ÷ 15                                    | 16                            | 17                               |
| Біосумісність   | проявляє                                  | проявляє                      | проявляє                         |
| Призначення   | щелепно-лицева хірургія, ортопедія        | ортопедія                     | щелепно-лицева хірургія          |
| Документ на право інтелектуальної власності           | 2157245 (РХТУ ім. Д.І. Менделєєва, Росія) | 105992 С2 (НТУ «ХП», Україна) |                                  |

## ВИСНОВКИ

У результаті виконання дисертаційної роботи на основі теоретичних і експериментальних досліджень вирішено науково-практичну задачу розроблення основ технології одержання склокристалічних покриттів по сплавах титану для кісткового ендопротезування. Основні висновки роботи:

1. Обрано критерії синтезу біоактивних склокристалічних покриттів по сплавах титану OT4-1 та BT5, що визначають їх біосумісність та задані хімічні і експлуатаційні властивості, та полягають в забезпеченні формування склокристалічної структури за рахунок протікання процесу тонкодисперсної об'ємної кристалізації з наявністю біоактивних фаз гідроксиапатиту або карбонатфторгідроксиапатиту та  $\alpha$ -кварцу з розміром кристалів  $1 \div 3$  мкм та їх кількістю в межах  $33 \div 42$  об. % в умовах короткочасної термічної обробки.

2. Обґрунтовано вибір склоутворюючої системи  $\text{Na}_2\text{O} - \text{K}_2\text{O} - \text{CaO} - \text{ZnO} - \text{MgO} - \text{SrO} - \text{TiO}_2 - \text{ZrO}_2 - \text{CaF}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{SiO}_2$  для отримання біоактивних склокристалічних покриттів по сплавах титану та на її основі розроблено склади модельних стекол, що характеризуються масовим співвідношенням  $\text{CaO} / \text{P}_2\text{O}_5 = 1,5 \div 3,3$  та наступними значеннями розрахункових показників:  $\Psi_{\text{B}} > 1$ ,  $\Psi_{\text{Al}} > 1$ ,  $f_{\text{Si}} = 0,270 \div 0,316$ ,  $K_{\text{кр}} = 3,50 \div 15,64$ ,  $K_{\text{пр}} = 2,40 \div 2,98$ .

3. Встановлено механізм структуро- і фазоутворення в модельних кальцій-силікофосфатних стеклах, який полягає у формуванні в склорозплаві сиботаксичних груп, таких як  $[\text{PO}_4]_n^{3-}$  при  $\text{R}_2\text{O} / \text{P}_2\text{O}_5 = 1 \div 4$  та груп  $[\text{OH}]^-$ ,  $[\text{CO}_3]^{2-}$  та  $[\text{F}]^-$ , з наступним протіканням при охолодженні склорозплаву метастабільної ліквідації та подальшим формуванням зародків і ростом кристалів в умовах в'язкості в межах  $10^7 \div 10^8$  Па · с. Досліджено особливості формування на основі модельних стекол склокристалічних покриттів по сплавах титану BT5 та OT4-1, які полягають у попередній підготовці поверхні металу за методом електрохімічного або мікродугового оксидування з наступним нанесенням покриттів товщиною 150 мкм за шлікерною технологією та випалом за температур  $870 \div 930$  °C впродовж  $1,0 \div 1,5$  хв. Проведення низькотемпературної термічної обробки дозволяє уникнути активного окиснення металу та утворитися силіцидам титану  $\text{Ti}_5\text{Si}_3$  при атомному співвідношенні  $\text{Ti} / \text{Si} = 1,67$  та оксидам титану змінної валентності (IV, III) при значенні  $\text{Ti} / \text{O} = 0,70$  на межі контакту «покриття-титановий сплав», які разом зі склофазою утворюють шар зчеплення з високою адгезійною міцністю  $\sigma_{\text{адг}} = 16 \div 17$  МПа.

4. Розроблено технологічні параметри нанесення біоактивних склокристалічних покриттів на сплави титану за шлікерною технологією: тонина помелу дисперсної склофази в межах  $3,0 \div 3,5$  °BS ( $10000$  отв./ $\text{cm}^2$ ), дисперсійне середовище – 0,2 мас. % водний розчин ксантанової каміди, співвідношення дисперсної фази (ДФ) та дисперсійного середовища (ДС) – ДФ : ДС = 60 мас. ч. : 40 мас. ч., густина та криюча здатність шлікерів –  $1,65 \div 1,70$  г/ $\text{cm}^3$  та  $7,75 \div 8,0$  г/ $\text{dm}^2$  відповідно. Це дозволить отримати бездефектне покриття з товщиною близько 150 мкм.

5. Визначені умови формування апатитоподібного шару з наявністю нестехіометричного кальційдефіцитного гідроксиапатиту при атомному співвідношенні  $\text{Si} : \text{Ca} : \text{P} = 1,00 : (4,00 \div 4,05) : (2,60 \div 2,68)$  на поверхні розроблених



покриттів *in vitro*. Для покриття з хімічно стійкою фазою гідроксиапатиту необхідним є забезпечення розчинності з втратами маси 0,420 мас. % у дистильованій воді після 30 діб витримки та *pH* середовища близько 7,23, що відповідає вилугованню іонів  $\text{Ca}^{2+}$  – 0,08 мас. %,  $\text{P}^{5+}$  – 0,230 мас. %,  $\text{Na}^+$  – 0,06 мас. %,  $\text{K}^+$  – 0,02 мас. %. Для покриття з вмістом розчинної фази карбонатфторгідроксиапатиту втрати маси у дистильовану воду повинні складати 0,850 мас. %, а *pH* середовища – 7,40, що відповідає вилугованню іонів  $\text{Ca}^{2+}$  – 0,145 мас. %,  $\text{P}^{5+}$  – 0,120 мас. %,  $\text{Na}^+$  – 0,130 мас. %,  $\text{K}^+$  – 0,03 мас. %. Механічні властивості розроблених склокристалічних покриттів ( $H = 6620 \div 7050$  МПа,  $K_{IC} = 2,01 \div 2,73$  МПа·м<sup>1/2</sup>,  $HV = 5440 \div 5660$  МПа,  $HRC = 50$  та  $\sigma_{3г} = 100 \div 120$  МПа) та властивості їх поверхні ( $R_a = 3,4 \div 10,0$  мкм, ВЕП = 50,936  $\div$  60,000 мДж/м<sup>2</sup>) дозволяють використовувати одержані покриття як біосумісні компоненти ендопротезів кульшового суглобу та імплантатів нижньої щелепи, що працюють в умовах динамічних навантажень.

6. Розроблено технологію одержання біоактивних склокристалічних покриттів по сплавах титану і проведено їх дослідно-лабораторні випробування в Інституті проблем кріобіології та кріомедицини НАН України та у НДУ «Український науково-дослідний інститут екологічних проблем», а також дослідно-промислові випробування в атестованій лабораторії ДЕЦ ДП «Південна залізниця» та на Харківському казенному експериментальному протезно-ортопедичному підприємстві. Одержані експертні висновки підтвердили нетоксичність, біосумісність і можливість використання розроблених покриттів у кістковому ендопротезуванні. Результати роботи впроваджені в навчальний процес кафедри технології кераміки, вогнетривів, скла та емалей НТУ «ХП» в курсах «Скломатеріали і покриття технічного та біомедичного призначення», «Емалі», «Спеціальні склоемалеві та склокомпозиційні покриття».

## СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Шадріна Г.М. Апатитові покривні склоемалеві покриття архітектурно-будівельного призначення / О.В. Саввова, О.В. Бабіч, Д.Є. Пантус, Г.М. Шадріна // Вісник Національного технічного університету «ХП». – Харків: НТУ «ХП», 2011. – №27. – С. 3 – 6.

*Здобувачем проаналізовано проблеми синтезу кальційсилікофосфатних склокристалічних покриттів.*

2. Шадріна Г.М. Особливості підготовки поверхні металу при отриманні склокристалічних покриттів по титану для кісткового ендопротезування / О.В. Саввова, Г.М. Шадріна // Вісник Національного технічного університету «ХП». – Харків: НТУ «ХП», 2012. – №9. – С. 101 – 105.

*Здобувачем досліджено методи підготовки поверхні титанових сплавів при отриманні на них кальційсилікофосфатних склокристалічних покриттів.*

3. Шадріна Г.М. Дослідження впливу кристалізаційної здатності на ТКЛР кальційсилікофосфатних склокристалічних матеріалів для захисту титану / О.В. Саввова, Г.М. Шадріна // Вісник Національного технічного університету «ХП». – Харків: НТУ «ХП», 2013. – №16(989). – С. 152 – 156.

*Здобувачем визначено відносно подовження кальційсилікофосфатних склокристалічних матеріалів при нагріванні та розраховано їх ТКЛР.*

4. Шадріна Г.М. Механічні властивості склокристалічних кальційсилікофосфатних покриттів по титану / О.В. Саввова, Г.М. Шадріна // Керамика: наука и жизнь. – Киев: Укрпринтком, 2013. – №2(20). – С. 4 – 11.

*Здобувачем зроблена порівняльна оцінка механічних властивостей існуючих покриттів по титану для кісткового ендопротезування.*

5. Шадріна Г.М. Особливості структуроутворення кальційсилікофосфатних склокристалічних матеріалів для захисту сплавів титану / О.В. Саввова, Г.М. Шадріна, Д.Є. Пантус // Вопросы химии и химической технологии. – Днепропетровск: Новая идеология, 2013. – №5. – С. 166 – 171.

*Здобувачем досліджено особливості структуроутворення склокристалічних матеріалів на основі системи  $R_2O - RO - RO_2 - R_2O_3 - P_2O_5 - SiO_2$ .*

6. Шадріна Г.М. Вплив фазового складу на резорбцію кальційсилікофосфатних склокристалічних покриттів по титану / О.В. Саввова, Г.М. Шадріна, Д.Ю. Шемет // Восточно-европейский журнал передовых технологий. – Харьков: Технологический центр, 2014. – №1/6(67). – С. 49 – 53.

*Здобувачем визначено розчинність кальційсилікофосфатних склокристалічних покриттів по титану в модельній рідині організму.*

7. Шадріна Г.М. Дослідження методів підвищення адгезійної міцності склокристалічних кальційсилікофосфатних покриттів по сплавам титану / О.В. Саввова, Г.М. Шадріна // Керамика: наука и жизнь. – Киев: Укрпринтком, 2014. – №3(24). – С. 65 – 73.

*Здобувачем досліджено методи підвищення адгезійної міцності склокристалічних кальційсилікофосфатних покриттів по сплавах титану.*

8. Shadrina G.N. Effect of nucleation mechanism on the structure of polyfunctional calcium phosphate glass materials / O.V. Savvova, O.V. Babich, G.N. Shadrina // Functional Materials. – Kharkiv: Institute for Single Crystals, 2014. – Vol. 21. – No 4. – P. 421 – 426.

*Здобувачем встановлено механізм нуклеації в кальційсилікофосфатних стеклах в умовах термічної обробки.*

9. Шадріна Г.М. Сучасні рішення при створенні біоактивних склокристалічних покриттів по титану медичного призначення / Г.М. Шадріна // Вісник Національного технічного університету «ХПІ». – Харків: НТУ «ХПІ», 2014. – №49(1091). – С. 150 – 156.

*Здобувачем розроблено склади біоактивних склокристалічних покриттів та технологічні параметри їх нанесення на сплави титану.*

10. Шадріна Г.М. Зв'язок в'язкості з формуванням структури кальційсилікофосфатних стекол в умовах термообробки / О.В. Саввова, Г.М. Шадріна // Вопросы химии и химической технологии. – Днепропетровск: Новая идеология, 2015. – Т1(99). – С. 72 – 77.

*Здобувачем досліджено температурну залежність в'язкості для кальційсилікофосфатних стекол.*

11. Shadrina G. N. Properties of bioactive glass ceramic coatings on titanium alloys obtained by slip technology / O.V. Savvova, L.L. Bragina, G. N. Shadrina // Glass and Ceramics. – New York: Springer. – 2015. – Vol. 72. – No 3 – 4. – P. 145 – 149.

*Здобувачем встановлено робочі параметри нанесення біоактивних склокристалічних покриттів по сплавах титану за шлікерною технологією.*

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

*Здобувачем визначено вільну енергію поверхні біоактивних склокристалічних покриттів по сплавах титану до та після витримки у розчині альбуміну.*

13. Пат. 105992 Україна, МПК C03C 8/12, C03C 3/093, A61L 27/10. Біоактивне склокристалічне покриття / О.В. Саввова, Г.М. Шадріна, О.І. Фесенко; заявник та патентовласник НТУ «ХПІ». – № а 201305714; заявл. 30.04.2013, опубл. 10.07.2014, Бюл. № 13.

*Здобувачем досліджено механічні властивості біоактивних склокристалічних покриттів по сплавах титану.*

14. Шадріна Г.М. Дослідження впливу кристалізаційної здатності на ТКЛР кальційсилікофосфатних склокристалічних покриттів по титану / Г.М. Шадріна, О.В. Саввова, О.М. Коник // Хімічні проблеми сьогодення: IV Всеукраїнська наукова конференція студентів, аспірантів і молодих учених з міжнарод. участю, 12 – 15 березня 2012 р.: тези доповідей. – Донецьк: Ноулідж, 2012. – С. 138.

*Здобувачем встановлено вплив кристалізаційної здатності на ТКЛР кальційсилікофосфатних склокристалічних покриттів по сплавах титану.*

15. Шадріна Г.М. Актуальність розробки біоактивних склокерамічних покриттів по титану / О.В. Саввова, Г.М. Шадріна // Технология и применение огнеупоров и технической керамики в промышленности: Международная научно-техническая конференция, 24 – 25 апреля 2012 г.: тезисы докладов. – Харьков: ПАО «УкрНИИО им. А.С. Бережного», 2012. – С. 86.

*Здобувачем визначено напрямки розробки біоактивних композиційних покриттів по титану та його сплавах.*

16. Шадріна Г.М. Особливості нанесення кальційсилікофосфатних склокристалічних покриттів по титану за шлікерною технологією / Г.М. Шадріна, О.В. Саввова // Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров'я: XX Міжнародна науково-практична конференція, 15 – 17 травня 2012 р.: тези доповідей. – Харків: НТУ «ХПІ», 2012. – С. 52.

*Здобувачем встановлено перспективність використання шлікерної технології при одержанні біоактивних покриттів по сплавах титану.*

17. Шадріна Г.Н. Биоактивные покрытия по титану на основе кальцийсилікофосфатных стекол / Г.Н. Шадріна, О.В. Саввова, Д.Ю. Шемет // Химия и технология полимерных и композиционных материалов: Всероссийская молодежная научная школа, 26 – 28 ноября 2012 г.: сборник материалов. – Москва: ИМЕТ РАН, 2012. – С. 316.

*Здобувачем досліджено розчинність біоактивних покриттів по сплавах титану у дистильованій воді.*

18. Шадріна Г.Н. Биоактивные кальцийсилікофосфатные покрытия по титану / Саввова О.В., Брагіна Л.Л., Шадріна Г.Н. // Фундаментальные и прикладные аспекты создания биосферосовместимых систем: Научно-техническая

інтернет-конференція, декабрь 2012 г.: збірник матеріалів. – Орел: Госуниверситет УНПК, 2013. – С. 139 – 144.

*Здобувачем досліджено кристалізаційну здатність кальційсилікофосфатних стекел.*

19. Шадріна Г.М. Особливості синтезу кальційсилікофосфатних склокристалічних покриттів для захисту титану / Г.М. Шадріна, О.В. Саввова // Львівські хімічні читання – 2013: XIV Наукова конференція, 26 – 29 травня 2013 р.: збірник наукових праць. – Львів: ЛНУ ім. І. Франка, 2013. – С. У37.

*Здобувачем обґрунтовано напрямки розробки біоактивних покриттів по титану для кісткового ендопротезування.*

20. Шадріна Г.М. Вплив структури поверхні на значення її вільної енергії кальційсилікофосфатних склокристалічних покриттів для захисту титану / Г.М. Шадріна, О.В. Саввова // Фізико-хімічні проблеми в технології тугоплавких неметалевих та силікатних матеріалів: Міжнародна науково-технічна конференція, 8 – 9 жовтня 2013 р.: тези доповідей. – Дніпропетровськ: Макротек. – 2013. – С. 95.

*Здобувачем досліджено вплив структури поверхні кальційсилікофосфатних склокристалічних покриттів на вільну енергію їх поверхні.*

21. Шадріна Г.М. Дослідження змочувальної здатності біосумісних склокристалічних покриттів по титану / Г.М. Шадріна, О.В. Саввова // V Міжнар. конференція студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології, 9 – 11 квітня 2014 р.: збірка тез доповідей. – Київ: НТУ «КПІ» ВПІ ВПК «Політехніка», 2014. – С. 17.

*Здобувачем досліджено змочувальну здатність біосумісних склокристалічних покриттів по сплавах титану.*

22. Шадріна Г.М. Біосумісні склокристалічні покриття по титану / Г.М. Шадріна, О.В. Саввова // Медицина третього тисячоліття: Міжвузівська конференція молодих вчених та студентів, 20 січня 2015 р.: збірник тез. – Харків: ФЛП Андреев К.В. – 2015. – С. 436.

*Здобувачем узагальнено результати медико-біологічних випробувань біосумісних склокристалічних покриттів по сплавах титану.*

## АНОТАЦІЇ

**Шадріна Г.М. Склокристалічні покриття по сплавах титану в системі  $R_2O - RO - RO_2 - R_2O_3 - P_2O_5 - SiO_2$  для кісткового ендопротезування.** На правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.17.11 – технологія тугоплавких неметалічних матеріалів. – Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», Харків, 2016 р.

Дисертацію присвячено розробленню основ технології одержання склокристалічних покриттів по сплавах титану на основі системи  $R_2O - RO - RO_2 - R_2O_3 - P_2O_5 - SiO_2$  для кісткового ендопротезування. Сформульовано наукові положення одержання кальційсилікофосфатних склокристалічних покриттів як біоактивних компонентів ендопротезів кульшового суглобу та нижньої щелепи. Обрано вихідну склоутворюючу систему та встановлено меха-

нізм структуро- і фазоутворення в модельних стеклах та особливості формування на їх основі покриттів по сплавах титану під час термічної обробки. Розроблено технологію одержання біоактивних склокристалічних покриттів з мікротвердістю  $H = 6620 \div 7050$  МПа, параметром тріщиностійкості  $K_{IC} = 2,01 \div 2,73$  МПа·м<sup>1/2</sup>, твердістю за Віккерсом  $HV = 5440 \div 5660$  МПа, адгезійною міцністю  $\sigma_{адг} = 16 \div 17$  МПа та підтверджено формування апатитоподібного шару на поверхні розроблених покриттів *in vitro*, що дозволяє використовувати їх в умовах змінних динамічних навантажень.

*Ключові слова:* технологія, біоактивність, склокристалічні покриття, фазове розподілення, механізм структуроутворення, титанові сплави, кісткові ендопротези.

**Шадрина Г.Н. Стеклокристаллические покрытия по сплавам титана в системе  $R_2O - RO - RO_2 - R_2O_3 - P_2O_5 - SiO_2$  для костного эндопротезирования.** На правах рукописи.

Диссертация на соискание научной степени кандидата технических наук по специальности 05.17.11 – технология тугоплавких неметаллических материалов. – Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт», Харьков, 2016 г.

Диссертация посвящена разработке основ технологии получения стеклокристаллических покрытий по сплавам титана на основе системы  $R_2O - RO - RO_2 - R_2O_3 - P_2O_5 - SiO_2$  для костного эндопротезирования. Сформулированы научные положения синтеза кальцийсиликофосфатных стеклокристаллических покрытий как биоактивных компонентов эндопротезов тазобедренного сустава и нижней челюсти и выбрана система критериев, которые обуславливают уровень приживления и функционирования имплантата *in vivo*. Обоснован выбор исходной стеклообразующей системы и экспериментально доказана возможность получения бездефектных покрытий заданого типа по титановым сплавам на основе модельных стекол, которые характеризуются массовым соотношением  $CaO / P_2O_5 = 2,0 \div 2,6$  и  $f_{Si} = 0,27 \div 0,28$ ,  $\Psi_{Al} > 1$ ,  $\Psi_B > 1$ ,  $K_{кр} = 5,68 \div 8,40$ ,  $K_{np} = 2,53 \div 2,87$ . Установлен механизм структуро- и фазообразования в модельных кальцийсиликофосфатных стеклах, который состоит в формировании в стеклорасплаве сиботаксических групп будущих кристаллических фаз с последующим протеканием при охлаждении стеклорасплава метастабильной ликвации и дальнейшего образования зародышей и роста кристаллов фосфатов кальция при значениях вязкости  $10^7 \div 10^8$  Па·с. Разработана технология получения биоактивных стеклокристаллических покрытий со значениями микротвердости  $H = 6620 \div 7050$  МПа, параметра трещиностойкости  $K_{IC} = 2,01 \div 2,73$  МПа·м<sup>1/2</sup>, твердости по Виккерсу  $HV = 5440 \div 5660$  МПа и адгезионной прочности  $\sigma_{адг} = 16 \div 17$  МПа с применением микродугового или электрохимического оксидирования поверхности титановых сплавов типа ВТ5 и ОТ4-1, последующего нанесения покрытия по шликерной технологии с использованием в качестве дисперсионной среды 0,2 мас. % водного раствора ксантановой камеди и кратковременного обжига при температурах  $870 \div 930$  °С. Подтверждено формирование апатитоподобного слоя состава нестехиометрического гидроксипатита с

атомным соотношением  $\text{Si} : \text{Ca} : \text{P} = 1,00 : (4,00 \div 4,05) : (2,60 \div 2,68)$  на поверхности разработанных покрытий *in vitro*.

Проведены опытно-лабораторные исследования впервые разработанных в Украине стеклокристаллических покрытий заданого типа в условиях аттестованной лаборатории ДЕТЦ ДП «Южная дорога», в Институте проблем криобиологии и криомедицины НАН Украины и НИУ «Украинский научно-исследовательский институт экологических проблем», а также опытно-промышленные испытания на Харьковском казенном экспериментально протезно-ортопедическом предприятии, которые подтвердили возможность использования данных нетоксичных и биосовместимых покрытий как компонентов динамически нагружаемых костных эндопротезов.

Результаты исследований используются в учебном процессе кафедры технологии керамики, огнеупоров, стекла и эмалей НТУ «ХПИ» в курсах «Стекломатериалы и покрытия технического и биомедицинского назначения», «Эмали», «Специальные стеклокерамические и стеклокомпозиционные покрытия».

*Ключевые слова:* технология, биоактивность, стеклокристаллические покрытия, фазовое разделение, механизм структурообразования, титановые сплавы, костные эндопротезы.

**Shadrina G.M. Glass-ceramic coatings on titanium alloys in the  $\text{R}_2\text{O} - \text{RO} - \text{RO}_2 - \text{R}_2\text{O}_3 - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{SiO}_2$  system for bone endoprostheses.** Manuscript.

Thesis for the Candidate of Technical Sciences Degree in specialty 05.17.11 – Technology of refractory nonmetallic materials. – National Technical University «Kharkiv Polytechnical Institute», Kharkiv, 2016.

The thesis is dedicated to development of technological bases of obtaining glass-ceramic coatings on titanium alloys in the  $\text{R}_2\text{O} - \text{RO} - \text{RO}_2 - \text{R}_2\text{O}_3 - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{SiO}_2$  system for bone endoprostheses. Scientific provisions of obtaining calcium silicophosphate glass-ceramic coatings as bioactive components of endoprostheses of coxofemoral joint and lower jaw bone were defined. Initial glass-forming system was chosen, mechanism of structure- and phase-formation in model glasses and characteristics of coatings formation on their base on titanium alloys during thermal treatment has been established. Technology of bioactive glass-ceramic coatings with microhardness of  $H = 6620 \div 7050$  MPa, crack toughness parameter  $K_{IC} = 2,01 \div 2,73$  MPa·m<sup>1/2</sup>, Vickers hardness  $HV = 5440 \div 5660$  MPa, adhesive strength  $\sigma_{adh} = 16 \div 17$  MPa has been developed, formation of apatite-like layer on the surface of developed coatings *in vitro* has been confirmed which allows their use in conditions of conditions of variable dynamic loads.

*Keywords:* technology, bioactivity, glass-ceramic coating, phase separation, structure formation mechanism, titanium alloys, bone endoprostheses.

Підписано до друку 30.05.2016 р.  
Формат 60 x 84 1/16. Папір офсетний.  
Друк на різнографі. Умовн. друк. арк. 0,9. Тираж 100 прим. Зам. № 218

---

Надруковано у копі-центрі «МОДЕЛІСТ»  
(ФО-П Миронов М.В., Свідоцтво ВО4№022953)  
м. Харків, вул. Мистецтв, 3 літер Б-1  
Тел. 7-170-354  
[www.modelist.in.ua](http://www.modelist.in.ua)