

ВЛИЯНИЕ ДОБАВКИ ОКСИДА ТИТАНА НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ КАЛЬЦИЙ-ФОСФАТНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Л.П. Борило, Е.С. Лютова

Людмила Павловна Борило, Екатерина Сергеевна Лютова*

Кафедра неорганической химии, Химический факультет, Национальный исследовательский Томский государственный университет, пр. Ленина 36, Томск, Российская Федерация, 634050

E-mail: lyutova.tsu@mail.ru*

Золь-гель методом получены композиционные кальций – фосфатные покрытия на кремниевой подложке (модельная) и на оксидированной поверхности титана. Пленки получали с использованием золь-гель технологии, которая включает в себя следующие технологические операции: приготовление пленкообразующего раствора (включая операцию подготовки растворителя: очистку, осушку); выдержку пленкообразующего раствора для его созревания (образование в растворе золя); нанесение пленкообразующего раствора на подложку (покрываемое изделие), включая операцию подготовки поверхности изделия (очистку, обезжиривание); получение дисперсных материалов; термообработку изделия с покрытием (одновременно может осуществляться отжиг изделия для снятия внутренних напряжений). Пленки получали методом вытягивания и центрифугирования. При получении пленок различными методами меняется характер распределения друзовидных выступов по поверхности образца. Наиболее регулярный характер шероховатости (рельефа) имеют образцы, полученные методом вытягивания, что важно для практического применения покрытий. Рельеф поверхности ниже и наиболее развит с достаточно равномерно расположенными кристаллоидными образованиями для образцов, полученных методом вытягивания. Для оксидированной поверхности титана большую часть занимают выступы более 2 мкм и максимальная высота 6 мкм, при нанесении пленки на оксидированную поверхность титана доля выступов более 2 мкм уменьшается в два раза. Золь-гель покрытие изменяет морфологию оксидированной поверхности титана. Оксидированная поверхность титана имеет ярко выраженный массив выступов, при нанесении золь-гель покрытия происходит дополнение рельефа структурированной золь-гель пленкой. При введении оксида титана в кальций-фосфатную систему, происходит выравнивание и дополнение рельефа, усиление адгезионных свойств оксидированной поверхности титана.

Ключевые слова: композиционный материал, тонкая пленка, золь-гель технология, кальций – фосфатное покрытие

EFFECT OF ADDITION OF TITANIUM OXIDE ON TECHNOLOGY OF OBTAINING AND PROPERTIES OF THIN-FILM CALCIUM-PHOSPHATE MATERIALS

L.P. Borilo, E.S. Lyutova

Lyudmila P. Borilo, Ekaterina S. Lyutova *

Department of Inorganic Chemistry, Faculty of Chemistry, National Research Tomsk State University, Lenin ave., 36, Tomsk, 634050, Russia

e-mail: lyutova.tsu@mail.ru*

Composite calcium-phosphate coatings on a silicon substrate (model) and on the oxidized surface of titanium were produced with the sol-gel method. The films were prepared using sol-gel technology, which includes the following processing steps: preparation of the film-forming solution (including the solvent preparation step: purification, drying); aging of the film-forming solution

for its maturation (formation in sol solution); application of the film-forming solution to the substrate (the product to be coated), including the surface preparation of the product (cleaning, degreasing); reception of dispersed materials. The films were obtained by stretching and centrifugation; heat treatment of the coated product (at the same time, the product can be annealed to relieve internal stresses). In the production of films by various methods, the character of the distribution of drift-like protrusions along the surface of the sample is changed. The most regular character of roughness (relief) is the samples obtained by drawing, which is important for the practical application of coatings. The relief of the surface is lower and most developed with sufficiently uniformly arranged crystalline formations for samples obtained by drawing. For the oxidized surface of titanium, the protrusions of more than 2 μm and the maximum height of 6 μm occupy the most part, when the film is applied to the oxidized surface of titanium, the proportion of protrusions more than 2 μm decreases by half. The sol-gel coating alters the morphology of the oxidized surface of titanium. The oxidized surface of titanium has a pronounced array of protrusions, when the sol-gel coating is applied; the relief is supplemented with a structured sol-gel film. When titanium oxide is introduced into the calcium phosphate system, the relief is improved and complemented, and the adhesive properties of the oxidized titanium surface are enhanced.

Key words: composite material, thin film, sol-gel technology, calcium-phosphate coating

Для цитирования:

Борило Л.П., Лютова Е.С. Влияние добавки оксида титана на структуру и свойства тонкопленочных кальций-фосфатных материалов. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2019. Т. 62. Вып. 3. С. 43–49

For citation:

Borilo L.P., Lyutova E.S. Effect of addition of titanium oxide on technology of obtaining and properties of thin-film calcium-phosphate materials. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2019. V. 62. N 3. P. 43–49

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы для лечения травм и дефектов костной ткани человека используют материалы на основе фосфатов кальция, т.к. они являются основной минеральной составляющей костной ткани человека [1-3]. Преимущество таких материалов в том, что они обладают высокой биологической совместимостью, не вызывают аллергических реакций и не обладают токсичностью. Для улучшения механических характеристик биоматериала используют титан в качестве подложки. Титан с кальций-фосфатным покрытием обеспечивает биологическую совместимость и способность к биоинтеграции имплантата в костную ткань [4-8]. Считается, что ключевым элементом, который обеспечивает высокую биоактивность указанных материалов, является кремний. Гидролиз биоматериала в межтканевой жидкости приводит к образованию тонкого желеобразного слоя (геля) кремниевой кислоты на поверхности [9, 10]. На стадии синтеза коллагеновых волокон и на начальных стадиях биоминерализации кости кремний ассоциируется с кальцием, инициируя процесс осаждения костных минералов, являясь важным «переходным» элементом в процессах формирования и развития хрящевых и костных структур [11].

Известно, что материалы системы $\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{SiO}_2$ [10, 12], используемые для замены поврежденной костной ткани, характеризуются биоактивностью (отличным срастанием с костью). В связи с этим актуальным является создание тонкопленочных материалов на основе малоизученной в тонкопленочном состоянии системы $\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{SiO}_2$. Для успешного применения новых функциональных материалов на основе этой системы и разработки технологии их изготовления необходимо установить взаимосвязь между технологическими и целевыми свойствами, составом, структурой и условиями их получения.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Синтез тонких пленок проводили золь-гель методом с использованием пленкообразующих растворов (ПОР), которые готовили на основе этилового спирта (96%-ный), тетраэтоксисилана (о.с.ч.), ортофосфорной кислоты (о.с.ч.), хлорида кальция (ч.д.а.) и тетрабутоксититана (о.с.ч.), предварительно растворенного в бутиловом спирте. Известно, что биологическая совместимость имплантата тем выше, чем ближе химический состав его поверхности к составу минеральной составляющей костной ткани. Поэтому состав пленок выбран при соотношении $\text{Ca/P} = 1,6$, что соответствует следу-

ющему массовому содержанию оксидов (%) в указанной системе:

состав I: 52SiO_2 ; $18\text{P}_2\text{O}_5$; 30CaO ;

состав II: 52SiO_2 ; $14\text{P}_2\text{O}_5$; 24CaO ; 10TiO_2 .

Пленки получали с использованием золь-гель технологии, которая включает в себя следующие технологические операции:

а) приготовление пленкообразующего раствора (включая операцию подготовки растворителя: очистку, осушку);

б) выдержку пленкообразующего раствора для его созревания (образование в растворе золь);

в) нанесение пленкообразующего раствора на подложку (покрываемое изделие), включая операцию подготовки поверхности изделия (очистку, обезжиривание); получение дисперсных материалов;

г) термообработку изделия с покрытием (одновременно может осуществляться отжиг изделия для снятия внутренних напряжений).

Каждая технологическая операция характеризуется протеканием определенных физико-химических процессов. Так, на стадии приготовления и выдержки ПОР протекают процессы сольватации, гидролиза, образования коллоидных частиц [12-16]. Последовательность, относительная скорость и глубина протекания этих процессов, в конечном счете, формируют химический состав, макроструктуру и определяют физико-химические характеристики получаемых пленок [13]. На стадии термообработки необходим ступенчатый режим нагрева для получения равномерной и сплошной пленки [16].

В качестве подложек, на которые наносили покрытия, использовали образцы из монокристаллического кремния (модельная подложка) и технически чистого титана марки ВТ1-0 (масс. %: Fe 0,25; Si 0,12; C 0,07; O 0,12; N 0,04; H 0,01, остальное Ti) с оксидным покрытием. Пленки получали методом центрифугирования и вытягивания со скоростью вращения центрифуги 3000 об/мин и со скоростью вытягивания 5 мм/с. Формирование пленок проводили в два этапа на воздухе при температуре 60 °С и в муфельной печи при температуре 600 °С.

ИК спектры высушенных ПОР сняты на ИК-Фурье спектрометре NICOLET 6700 в диапазоне частот 400-4000 см^{-1} . Изучение поверхности полученных пленок и их механических свойств проводили с использованием атомно-силового микроскопа (NT-MDT Ntegra Aura) с диаметрами кремниевой иглы 2-5 нм. Морфологию поверхности исследовали с применением бесконтактного 3D-профилометра MICRO MEASURE 3D station,

французской фирмы STIL и с использованием сканирующего электронного микроскопа HITACHI TM – 3000 с приставкой Quantax-70 для энергодисперсионного микроанализа.

Адгезионные свойства поверхности образцов определяли с помощью измерительной установки CSEM Micro Scratch Tester.

Рентгенофазовый анализ (РФА) проведен на дифрактометрах Rigaku MiniFlex 600 и Shimadzu XRD – 6000 (CuK α – излучение) с использованием баз данных PCPDFWIN и JSPDS и программы полнопрофильного анализа POWDER CELL 2.4.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Строение поверхности пленок обусловлено результатами физико-химических процессов при созревании и хранении пленкообразующего раствора [10]. При формировании и закреплении пленки на поверхности подложки происходят как физические, так и химические процессы [17-19]. Для исследования большой интерес представляют составы высушенных ПОР, так как они соответствуют составу закрепляемых на поверхности подложки пленкообразующих веществ, дальнейшая термическая обработка которых приводит к формированию пленок. Молекулы растворителя (этилового спирта) удаляются из растворов при температуре 60 °С, поэтому состав высушенных ПОР соответствует составу исследуемых растворов до термической обработки (высушивания).

Высушенные при 60 °С ПОР исследованы методом ИК спектроскопии (табл. 1). В сформированных образцах (60 °С) присутствуют адсорбированная вода и органический растворитель. При температуре 500 °С и выше структура материала формируется кремнийкислородными и фосфоркислородными атомными группами. Фиксируются в образцах химические связи, характеризующие валентные колебания P=O, PO $_4^{3-}$ групп с максимумом поглощения при 1108,2; 1069,4; 1063,4; 960,8; 947,1; 952,0 см^{-1} . Частоты 790,1; 789,4; 790,1; 738,7; 680,7 см^{-1} соответствуют колебаниям цепочек силоксанов $\delta(\text{Si-O-Si})$. Колебания связи Si-O-Si указывают на формирование молекулярного каркаса, который, согласно литературным данным [12, 20, 21], образуется в результате гидролиза и поликонденсации тетраэтоксисилана.

Валентные колебания связей кальция с кислородом фиксируются только в образце без оксида титана и соответствуют частотам 445,5 см^{-1} . Связи Ti-O фиксируются только при температуре 800 °С.

Таблица 1
Результаты ИК-спектроскопии пленок, полученных из ПОР при различных температурах отжига
Table 1. The results of IR spectroscopy of films obtained from POR at various annealing temperatures

Состав I			Состав II			Колебания (тип)
Наличие полос в ИК спектрах, см ⁻¹ (при различных температурах, °С)						
60	500	800	60	500	800	
1634,0	-	-	1628,2	1624,8	1636,6	Деф. колебания воды
1467,9	-	-	1398,3	1392,7	1411,2	Деф. CH ₂ , CH ₃
1069,4 947,1	1040,7 929,4	1078,0 965,5	1063,4 952,0	1028,6 833,6	1020,4	Валентные колебания P=O, -PO ₄ ³⁻ группа
789,4 680,7	776,4 680,9	788,5 681,3	790,1	-	-	δ(Si-O-Si)
-	622,3 592,3	619,3 610,2	-	-	-	[SiO ₄]
-	584,1 547,7 501,8	566,6 516,2 502,0	527,5	524,6	524,9	Деф. SiO-колебания
445,5	472,9 458,3	472,9 457,8	-	-	-	[CaO ₆]
-	-	-	-	-	601,84	Ti-O

Структурирование раствора в процессе увеличения срока созревания приводит к укрупнению частиц дисперсной фазы. В процессе нанесения пленок и обжига при 600 °С происходит разделение дисперсной фазы и дисперсионной среды. На

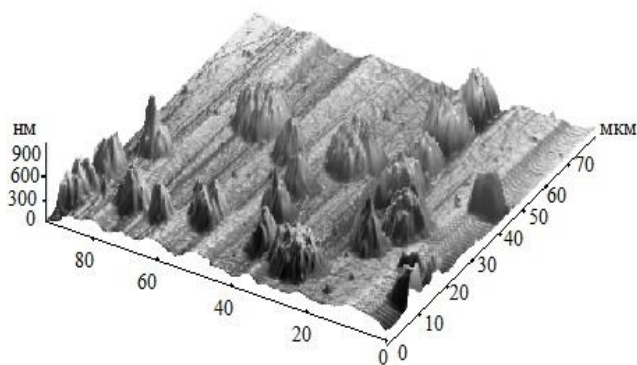
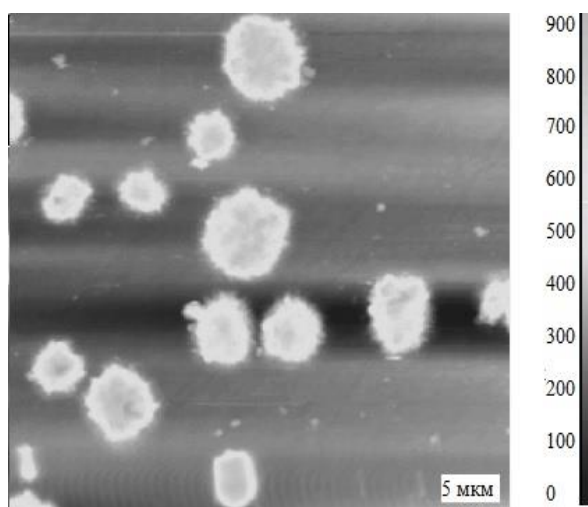


Рис. 1. Результаты атомно-силовой микроскопии для пленки
 Fig. 1. Results of atomic force microscopy for a film

рис. 1 приведены изображения поверхности пленки на кремниевой подложке, полученной методом вытягивания для системы SiO₂-P₂O₅-CaO с содержанием оксидов 52 – 18 – 30 масс.% соответственно.

Результаты атомно-силовой микроскопии показали, что формируется покрытие с достаточно равномерно расположенными кристаллоподобными образованиями диаметром до 10...11 мкм и высотой до 1 мкм, отдельные образования достигают высоты до 2 мкм. На разном расстоянии формируются области, оконтуренные друзовидными образованиями на расстояниях 10-30 мкм, 20-40 мкм, 70-100 мкм и более.

Результаты, полученные с помощью атомно-силовой микроскопии, дополняются и уточняются при исследовании поверхности с применением бесконтактного 3D-профилометра MICRO MEASURE 3D station.

Шероховатость поверхности представляет собой одну из основных геометрических характеристик, определяющих качество поверхности изделий, и оказывает влияние на эксплуатационные показатели. Шероховатость поверхности – совокупность неровностей поверхности с относительно малыми шагами, выделенная с помощью базовой линии. Шероховатость поверхности измерялась для золь-гель пленок, полученных на кремниевых подложках. Пленки получали методом центрифугирования и вытягивания. Золь-гель покрытие на кремниевой подложке было получено в качестве эталона.

На рис. 2 представлены 3 D изображения и профиль поверхности золь-гель покрытий на кремниевых подложках, полученных методом вытягивания и центрифугирования.

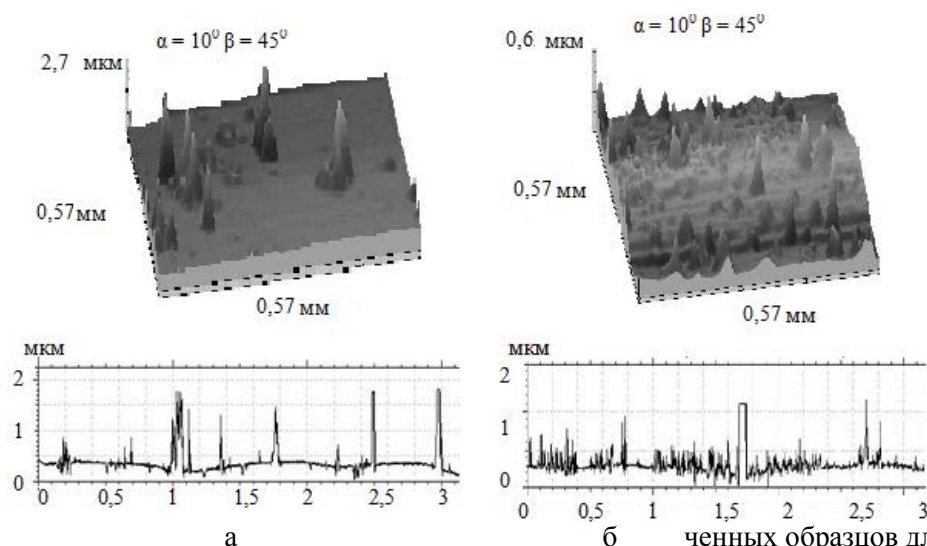


Рис. 2. 3D изображения и профиль поверхности золь-гель покрытий на кремниевых подложках, где: а – золь-гель покрытия, полученные методом центрифугирования; б – золь-гель покрытия, полученные методом вытягивания

Fig. 2. 3D images and surface profile of sol-gel coatings on silica substrates, where: a - sol-gel coating obtained by centrifugation; b - sol-gel coating obtained by stretching

Как видно из рис. 2, поверхность образцов имеет выраженную шероховатость, количество выступов при получении пленок методом вытягивания больше, чем при получении центрифугированием. Для оценки шероховатости поверхности используются высотные параметры измерения R_a и R_z . Параметр R_a для центрифугирования составляет 0,12 мкм, а при получении пленок вытягиванием 0,08 мкм. Высота максимальных и минимальных неровностей профиля по десяти точкам характеризуется параметром R_z и для метода вытягивания имеет значение 0,86, а при центрифугировании увеличивается до 1,5 мкм.

При получении пленок методом центрифугирования рельеф поверхности образцов неравномерен, а метод вытягивания позволяет получить пленочное покрытие на седьмые сутки созревания ПОР с более однородной шероховатостью (рельефом). Причем, как видно на рис. 2 б, на поверхности имеются характерные области понижения рельефа между наиболее высокими выступами размером 200-400 мкм. Для этого образца характерен двухуровневый рельеф, о чем свидетельствуют высотные параметры, а именно R_a в десять раз меньше R_z .

При сопоставлении полученных результатов исследования можно сделать вывод, что при получении пленок различными методами меняется характер распределения друзовидных выступов по

поверхности образца. Наиболее регулярный характер шероховатости (рельефа) имеют образцы, полученные методом вытягивания, что важно для практического применения покрытий. Рельеф поверхности ниже и наиболее развит для образцов, полученных таким методом. Поэтому на оксидированной поверхности титана (ОТП) были получены пленки методом вытягивания и исследована шероховатость поверхности полученных образцов для состава I состава II.

На рис. 3. представлены 3 D изображения и профиль оксидированной поверхности титана с золь-гель покрытием.

Из рисунка видно, что оксидированная поверхность титана характеризуется выраженным рельефом. При нанесении золь-гель пленки происходит усиление рельефа.

По результатам статистической обработки данных для оксидированной поверхности титана большую часть занимают выступы более 2 мкм и максимальная высота 6 мкм, при нанесении пленки на оксидированную поверхность титана доля выступов более 2 мкм уменьшается в два раза.

Таким образом, золь-гель покрытие изменяет морфологию оксидированной поверхности титана. Оксидированная поверхность титана имеет ярко выраженный массив выступов, при нанесении золь-гель покрытия происходит дополнение рельефа структурированной золь-гель пленкой. Можно говорить об усилении рельефа оксидированной поверхности титана при нанесении золь-гель пленки.

Для оценки прочности сцепления покрытия с подложкой была исследована адгезионная прочность, с использованием увеличивающейся нагрузки величиной от 0 до 3 Н и алмазного наконечника радиусом 20 мкм. Исследования проводились для покрытий на оксидированной поверхности титана для состава I и состава II.

Для пленки, полученной из раствора I на оксидированной поверхности титана, значение критической нагрузки увеличивается на 9%, а для образца II увеличивается на 50% по сравнению с оксидированной поверхностью титана без покрытия. Сила трения для образца I увеличивается на 72%, а для образца II на 96% по сравнению с оксидированной поверхностью титана без покрытия.

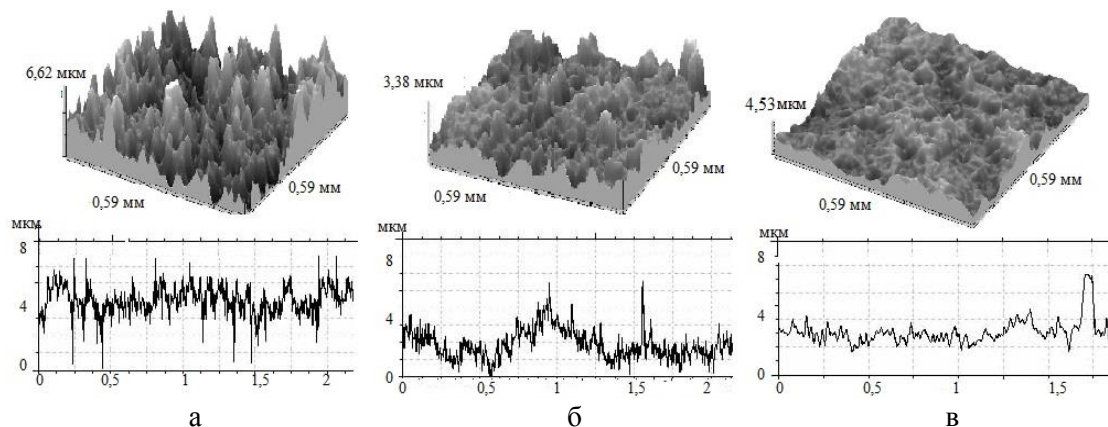


Рис. 3. 3D изображения и профиль оксидированной поверхности титана и оксидированной поверхности титана с золь-гель покрытием, где: а – оксидированная поверхность титана (ОПТ); б – оксидированная поверхность титана с золь-гель покрытием (состав I); в – оксидированная поверхность титана с золь-гель покрытием (состав II)

Fig. 3. 3D images and the profile of the oxidized surface of titanium and the oxidized surface of titanium with a sol-gel coating, where: a – oxidized surface of titanium (OPT); б – oxidized surface of titanium with sol-gel coating (composition I); в – oxidized surface of titanium with sol-gel coating (composition II)

Таблица 2

Адгезионные свойства поверхности образцов на оксидированной поверхности титана
Table 2. Adhesive properties of the surface of samples on the oxidized surface of titanium

Образец	F _{кp2} , Н			F _{тp2} , Н
	1,51	1,51	1,50	0,29
ОПТ	1,51	1,51	1,50	0,29
ОПТ + золь-гель пленка состава I	1,64	1,64	1,65	0,50
ОПТ + золь-гель пленка состава II	2,28	2,29	2,28	0,57

Приведенные данные позволяют сделать вывод о том, что адгезия покрытия значительно

увеличивается при нанесении золь-гель пленки состава II на оксидированную поверхность титана.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При получении пленок на кремниевой подложке методом центрифугирования рельеф поверхности образцов неравномерен, а метод вытягивания позволяет получить пленочное покрытие с более однородной шероховатостью (рельефом). При нанесении пленки на оксидированную поверхность титана происходит дополнение рельефа. Нанесение золь-гель пленки состава II на оксидированную поверхность титана приводит к усилению адгезионных свойств поверхности.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Jmal N., Bouaziz J.** Synthesis, characterization and bioactivity of a calcium-phosphate glass-ceramics obtained by the sol-gel processing method. *Mater. Sci. Eng.* 2017. V. 71. P. 279-288. DOI: 10.1016/j.msec.2016.09.058.
2. **Li H., Chang J.** Stimulation of proangiogenesis by calcium silicate bioactive ceramic. *Acta Biomaterialia*. 2013. N 9. P. 5379-5389. DOI: 10.1016/j.actbio.2012.10.019.
3. **Sadat-Shojai M., Khorasani M., Dinpanah-Khoshdargi E., Jamshidi A.** Synthesis methods for nanosized hydroxyapatite indiverse structures. *Acta Biomaterialia*. 2013. V. 9. P. 7591-7621. DOI: 10.1016/j.actbio.2013.04.012.
4. **Yamaguchi S., Nath S., Matsushita T., Kokubo T.** Controlled release of strontium ions from a bioactive Ti metal with a Ca-enriched surface layer. *Acta Biomaterialia*. 2014. V. 10. P. 2282-2289.
5. **Jonauskė V., Prichodko A., Skaudžius R., Kareiva A.** Sol-gel derived calcium hydroxyapatite thin films on 316L stainless steel substrate: Comparison of spin-coating and dip-coating techniques. *Chemija*. 2016. V. 27(4). P. 192-201. DOI: 10.1016/j.matlet.2015.11.070.
6. **Dikić B., Niinomi M., Topuz M., Koc S., Nakai M.** Synthesis of biphasic calcium phosphate (BCP) coatings on β-type titanium alloys reinforced with rutile-TiO₂ compounds: adhesion resistance and in-vitro corrosion. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 2018. V. 87(3). P. 713-724. DOI: 10.1007/s10971-018-4755-2.

REFERENCES

1. **Jmal N., Bouaziz J.** Synthesis, characterization and bioactivity of a calcium-phosphate glass-ceramics obtained by the sol-gel processing method. *Mater. Sci. Eng.* 2017. V. 71. P. 279-288. DOI: 10.1016/j.msec.2016.09.058.
2. **Li H., Chang J.** Stimulation of proangiogenesis by calcium silicate bioactive ceramic. *Acta Biomaterialia*. 2013. N 9. P. 5379-5389. DOI: 10.1016/j.actbio.2012.10.019.
3. **Sadat-Shojai M., Khorasani M., Dinpanah-Khoshdargi E., Jamshidi A.** Synthesis methods for nanosized hydroxyapatite indiverse structures. *Acta Biomaterialia*. 2013. V. 9. P. 7591-7621. DOI: 10.1016/j.actbio.2013.04.012.
4. **Yamaguchi S., Nath S., Matsushita T., Kokubo T.** Controlled release of strontium ions from a bioactive Ti metal with a Ca-enriched surface layer. *Acta Biomaterialia*. 2014. V. 10. P. 2282-2289.
5. **Jonauskė V., Prichodko A., Skaudžius R., Kareiva A.** Sol-gel derived calcium hydroxyapatite thin films on 316L stainless steel substrate: Comparison of spin-coating and dip-coating techniques. *Chemija*. 2016. V. 27(4). P. 192-201. DOI: 10.1016/j.matlet.2015.11.070.
6. **Dikić B., Niinomi M., Topuz M., Koc S., Nakai M.** Synthesis of biphasic calcium phosphate (BCP) coatings on β-type titanium alloys reinforced with rutile-TiO₂ compounds: adhesion resistance and in-vitro corrosion. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 2018. V. 87(3). P. 713-724. DOI: 10.1007/s10971-018-4755-2.

7. **Castro Y., Mosa J., Aparicio M.** Sol-gel hybrid membranes loaded with meso/macroporous SiO₂, TiO₂-P₂O₅ and SiO₂-TiO₂-P₂O₅ materials with high proton conductivity. *Mater. Chem. Phys.* 2015. N 149-150. P. 686-694. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2014.11.028.
8. **Zhao S., Li Y., Li D.** Synthesis and in vitro bioactivity of CaO-SiO₂-P₂O₅ mesoporous microspheres. *Micropor. Mesopor. Mater.* 2010. N 135. P. 67-78. DOI: 10.1016/j.micromeso.2010.06.012.
9. **Sibte S., Abidi A., Murtaza Q.** Synthesis and characterization of nano-hydroxyapatite powder using wet chemical precipitation reaction. *J. Mat. Sci. Technol.* 2014. N 30. P. 307-310. DOI: 10.1016/j.jmst.2013.10.011.
10. **Zhang J., Liu W., Schnitzler V., Tancret F.** Calcium phosphate cements for bone substitution: Chemistry, handling and mechanical properties. *Acta Biomaterialia.* 2014. V. 10. P. 1035-1039. DOI: 10.1016/j.actbio.2013.11.001.
11. **Popa, A.C., Husanu, M.A., Mercioniu I., Santos L.F. Fernandes H.R., Ferreira J.M.F.** Bioglass implant-coating interactions in synthetic physiological fluids with varying degrees of biomimicry. *Internat. J. Nanomed.* 2017. V. 12. P. 683-707. DOI: 10.2147/IJN.S123236.
12. **Баринов С.М.** Керамические и композиционные материалы на основе фосфатов кальция для медицины. *Усп. химии.* 2010. № 79. С. 15-31. DOI: 10.1070/RC2010v079n01ABEH004098.
13. **Ramos A.P., Ybarra G.O., Pazos L.M., Parodi M.B., Rodriguez L., Hernández M.L.** Manufacture of nanosized apatite coatings on titanium with different surface treatments using a supersaturated calcification solution. *Química Nova.* 2016. V. 39. P. 1159-1164. DOI: 10.21577/0100-4042.20160161.
14. **Tagaya M., Kobayashi K., Nishikawa M.** Additive effect of phosphoric acid on phosphorus-containing mesoporous silica film formation. *Mater. Lett.* 2016. V. 164. P. 651-654. DOI: 10.1016/j.matlet.2015.11.070.
15. **Matsumoto N., Sato K., Yoshida K., Hashimoto K., Toda Y.** Preparation and characterization of β -tricalcium phosphate co-doped with monovalent and divalent antibacterial metal ions. *Acta Biomater.* 2009. V. 5. P. 3157-3164. DOI: 10.1016/j.actbio.2009.04.010.
16. **Borilo L.P., Lyutova E.S., Spivakova L.N.** Study of biological properties of thin-film materials on the basis of the CaO-P₂O₅-SiO₂ system. *Key Eng. Mater.* 2016. V. 683. P. 427-432. DOI: 10.4028/www.scientific.net/KEM.683.427.
17. **Xynos I.D., Hukkanen M.V.J.** Bioglass 45S5 stimulates osteoblast turnover and enhances bone formation in vitro: Implications and applications for bone tissue engineering. *Calcified Tissue Internat.* 2000. P. 67321-67329. DOI: 10.1007/s002230001134.
18. **Borilo L.P., Lyutova E.S.** The properties of materials based on the system SiO₂-CaO-P₂O₅-TiO₂ obtained by the sol-gel method. *Glass and Ceramics.* 2017. N 9. P. 39-44. DOI: 10.1007/s10717-017-9887-2.
19. **Borilo L., Lyutova E., Spivakova L., Izosimova E.** Properties of calcium phosphate thin film biomaterials with the addition of titanium oxide. *AIP Conference Proceedings.* 2016. P. 0200002. DOI: 10.1063/1.4964524.
20. **Mezahi F.Z., Lucas- Girot A., Oudadesse H., Harabi A.** Reactivity features of original sol-gel-derived 52S4 glass versus heat treatment temperature. *J. Austral. Ceramic Soc.* 2018. V. 54. P. 609-619. DOI: 10.1007/s41779-018-0189-0.
21. **Кукуева Е.В., Путляев В.И., Тихонов А.А., Сафронова Т.В.** Октакальциевый фосфат как прекурсор для синтеза композитной биокерамики. *Неорг. материалы.* 2017. Т. 53. № 2. С. 198-205. DOI: 10.1134/S0020168517020066.
7. **Castro Y., Mosa J., Aparicio M.** Sol-gel hybrid membranes loaded with meso/macroporous SiO₂, TiO₂-P₂O₅ and SiO₂-TiO₂-P₂O₅ materials with high proton conductivity. *Mater. Chem. Phys.* 2015. N 149-150. P. 686-694. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2014.11.028.
8. **Zhao S., Li Y., Li D.** Synthesis and in vitro bioactivity of CaO-SiO₂-P₂O₅ mesoporous microspheres. *Micropor. Mesopor. Mater.* 2010. N 135. P. 67-78. DOI: 10.1016/j.micromeso.2010.06.012.
9. **Sibte S., Abidi A., Murtaza Q.** Synthesis and characterization of nano-hydroxyapatite powder using wet chemical precipitation reaction. *J. Mat. Sci. Technol.* 2014. N 30. P. 307-310. DOI: 10.1016/j.jmst.2013.10.011.
10. **Zhang J., Liu W., Schnitzler V., Tancret F.** Calcium phosphate cements for bone substitution: Chemistry, handling and mechanical properties. *Acta Biomaterialia.* 2014. V. 10. P. 1035-1039. DOI: 10.1016/j.actbio.2013.11.001.
11. **Popa, A.C., Husanu, M.A., Mercioniu I., Santos L.F. Fernandes H.R., Ferreira J.M.F.** Bioglass implant-coating interactions in synthetic physiological fluids with varying degrees of biomimicry. *Internat. J. Nanomed.* 2017. V. 12. P. 683-707. DOI: 10.2147/IJN.S123236.
12. **Barinov S.M.** Calcium phosphate-based ceramic and composite materials for medicine. *Russ. Chem. Rev.* 2010. V. 79. N 1. P. 13-29. DOI: 10.1070/RC2010v079n01ABEH004098.
13. **Ramos A.P., Ybarra G.O., Pazos L.M., Parodi M.B., Rodriguez L., Hernández M.L.** Manufacture of nanosized apatite coatings on titanium with different surface treatments using a supersaturated calcification solution. *Química Nova.* 2016. V. 39. P. 1159-1164. DOI: 10.21577/0100-4042.20160161.
14. **Tagaya M., Kobayashi K., Nishikawa M.** Additive effect of phosphoric acid on phosphorus-containing mesoporous silica film formation. *Mater. Lett.* 2016. V. 164. P. 651-654. DOI: 10.1016/j.matlet.2015.11.070.
15. **Matsumoto N., Sato K., Yoshida K., Hashimoto K., Toda Y.** Preparation and characterization of β -tricalcium phosphate co-doped with monovalent and divalent antibacterial metal ions. *Acta Biomater.* 2009. V. 5. P. 3157-3164. DOI: 10.1016/j.actbio.2009.04.010.
16. **Borilo L.P., Lyutova E.S., Spivakova L.N.** Study of biological properties of thin-film materials on the basis of the CaO-P₂O₅-SiO₂ system. *Key Eng. Mater.* 2016. V. 683. P. 427-432. DOI: 10.4028/www.scientific.net/KEM.683.427.
17. **Xynos I.D., Hukkanen M.V.J.** Bioglass 45S5 stimulates osteoblast turnover and enhances bone formation in vitro: Implications and applications for bone tissue engineering. *Calcified Tissue Internat.* 2000. P. 67321-67329. DOI: 10.1007/s002230001134.
18. **Borilo L.P., Lyutova E.S.** The properties of materials based on the system SiO₂-CaO-P₂O₅-TiO₂ obtained by the sol-gel method. *Glass and Ceramics.* 2017. N 9. P. 39-44. DOI: 10.1007/s10717-017-9887-2.
19. **Borilo L., Lyutova E., Spivakova L., Izosimova E.** Properties of calcium phosphate thin film biomaterials with the addition of titanium oxide. *AIP Conference Proceedings.* 2016. P. 0200002. DOI: 10.1063/1.4964524.
20. **Mezahi F.Z., Lucas- Girot A., Oudadesse H., Harabi A.** Reactivity features of original sol-gel-derived 52S4 glass versus heat treatment temperature. *J. Austral. Ceramic Soc.* 2018. V. 54. P. 609-619. DOI: 10.1007/s41779-018-0189-0.
21. **Kukueva E.V., Putlyaev V.I., Tikhonov A.A., Safronova T.V.** Octacalcium phosphate as a precursor for the fabrication of composite bioceramics. *Inorg. Materials.* 2017. V. 53. N 2. P. 212-219. DOI: 10.1134/S0020168517020066.

Поступила в редакцию (Received) 07.05.2018

Принята к опубликованию (Accepted) 24.01.2019