

# СТРУКТУРА ТА БІОМЕДИЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ КАЛЬЦІЙ-ФОСФАТНИХ МАТЕРІАЛІВ, ОТРИМАНИХ ЕЛЕКТРОННО-ПРОМЕНЕВИМ ОСАДЖЕННЯМ

Л.А. Крушинська<sup>1</sup>, Я.А. Стельмах<sup>1</sup>, І.М. Андрусішина<sup>2</sup>

<sup>1</sup>ІЕЗ ім. С.О. Патона НАН України. 03150. м. Київ, вул. Казимира Малевича, 11. E-mail: lkrushynska@gmail.com

<sup>2</sup>Інститут медицини праці ім. Ю.І. Кундієва НАМН України.

01033, м. Київ, вул. Саксаганського, 75. E-mail: andrusyshyna.in@gmail.com

Методом електронно-променевого осадження на титанових підкладках сформовані багатофазні, нанорозмірні кальцій-фосфатні матеріали з атомним співвідношенням Са/Р нижче стехіометричного. Розглянуто вплив температури підкладки на елементний і фазовий склад кальцій-фосфатних матеріалів. Показано, що структурою складових таких матеріалів можливо керувати технологічно, температурою осадження. Титанати кальцію, що утворюються в процесі осадження, перспективні для конструювання багатшарових композитних матеріалів або протезних виробів. Представлені результати дослідження резорбції кальцій-фосфатних матеріалів в біологічних та модельних розчинах різних рН. Загалом сформовані кальцій-фосфатні матеріали належать до біорезорбційних та можуть бути використані для підвищення біосумісності з кістковою тканиною. Бібліогр.13, табл. 2, рис. 6.

*Ключові слова:* EB PVD; структура; біорезорбція; кальцій-фосфатні матеріали; трифосфат кальцію; титан

**Вступ.** Як відомо, кісткова тканина людини складається з різноманітних неорганічних та органічних сполук, серед яких основними є різні фосфати кальцію [1]. Найперспективнішим матеріалом для використання в сучасній медицині є гідроксиапатит (ГА) — основний фосфат кальцію складу  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{OH}_2$  [2], унікальну біологічну сумісність якого та здатність активно стимулювати утворення й ріст кісткових клітин було виявлено ще в 70-х роках минулого століття [3]. Проте досі не вдалося знайти ключове поєднання структури, товщини, морфології поверхні та швидкості розчинення різних покриттів з кальцій-фосфатних матеріалів для реалізації успішної остеоінтеграції. Різні зразки кальцій-фосфатних матеріалів залежно від їхніх фізико-хімічних властивостей (елементний і фазовий склад, морфологія структури, розчинність тощо) мають різну здатність підтримувати кісткоутворення. Фізико-хімічні та біомедичні властивості таких матеріалів взаємопов'язані й перебувають у тісній залежності від способу їх формування.

Основними технологічними методами формування біосумісних покриттів є: плазмове напилення; метод лазерної абляції; методи, що базуються на кристалізації покриттів із різних розчинів; високочастотне магнетронне розпилення.

У роботі [4] методом електронно-променевого осадження (EB PVD) було сформовано композитний матеріал, який складався з основи (титану з пористою структурою), вкритої шаром кальцій-фосфату. Даний метод має низку переваг, серед яких

можливість варіювати елементний склад і структуру шляхом зміни параметрів процесу осадження.

Об'єктами дослідження цієї роботи були кальцій-фосфатні матеріали, сформовані методом EB PVD, а метою роботи було встановлення взаємозв'язку між структурними, деякими хімічними характеристиками отриманих матеріалів і режимами їх формування.

**Матеріали і методи досліджень.** Кальцій-фосфатні товсті плівки (шари), сформовані за температур підкладки ( $T_p$ ) 50/100/150 °С, для досліджень одержували електронно-променем випаровуванням трикальційфосфату (ТКФ)  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  чистотою 99,7 % на водоохолоджувальну підкладку, регулюючи її температуру інтенсивністю протоки води (рис. 1, а).

Композити системи  $\text{Ti}-\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  для досліджень отримували електронно-променем випаровуванням компонентів у вакуумі за два етапи з метою забезпечення якісного зчеплення компонент. На першому етапі електронним пучком виконували випаровування зливка титану чистотою не менше 99,9 %. Осадження парового потоку титану виконували на підкладку ВТ-0, прогріту електронним променем до температури приблизно 500 °С. На наступному етапі на поверхню сформованого покриття  $\text{Ti}$  виконували осадження ТКФ чистотою 99,7 %. Кальцій-фосфатні плівки одержували в стаціонарному режимі на підкладці  $\text{Ti}$ , прогрітій до фіксованої температури (рис. 1, б) та з заданим уздовж її осі градієнтом температур (рис. 1, в),

Я.А. Стельмах — <https://orcid.org/0000-0002-5238-2288>, І.М. Андрусішина — <https://orcid.org/0000-0001-5827-3384>

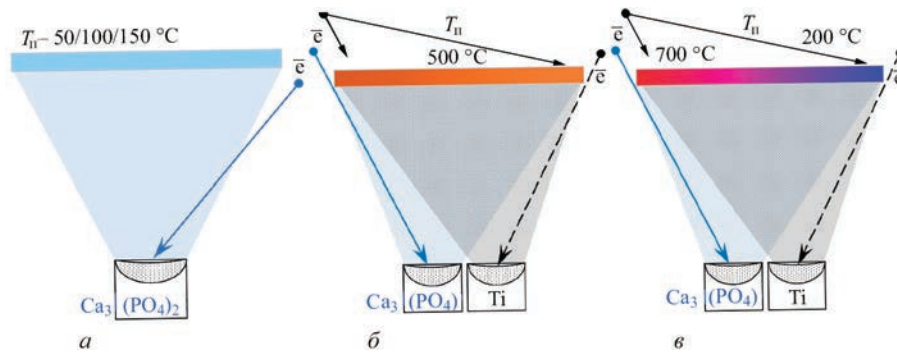


Рис. 1. Технологічна схема отримання кальцій-фосфатних матеріалів (товстих плівок) на водоохолоджувальній (а), титановій (б) та титановій з прикладеним градієнтом температури (в) підкладках

який забезпечували підігріванням одного краю та постійним тепловідведенням за допомогою водоохолоджувальної оснастки протилежного. Вимірювання температури виконували хромель-алюмелевими термопарами з точністю  $\pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Швидкість осадження в експериментах становила в середньому  $1\text{ мкм/хв}$  для титану і  $1\text{ мкм/хв}$  для ТКФ. Тиск залишкових газів у робочій камері під час процесу випаровування складав  $(1...2) \cdot 10^{-2}\text{ Па}$ . Товщина сформованого кальцій-фосфатного шару на титані становила  $20\text{ мкм}$ .

Структуру поверхні та в перерізі покриттів досліджували методом растрової електронної мікроскопії (РЕМ) на мікроскопі *Sam Scan 4D* у режимах вторинних і пружно-відбитих електронів.

Для визначення елементного складу отриманих кальцій-фосфатних плівок використовували рентгеноспектральний мікроаналізатор (приставка EDX до мікроскопа *Sam Scan 4D*). Програма обробки результатів — *INCA-200*. Похибка вимірювань становила  $\pm 0,3\%$ .

Дослідження фазового складу отриманих кальцій-фосфатних плівок і композитних зразків  $\text{Ti}-\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  проводили за допомогою рентгєнівського дифрактометра ДРОН-4-07 із застосуванням  $\text{CuK}_\alpha$ -випромінювання за геометрії зйомки за Бреггом–Брентано в кутовому інтервалі  $2\theta\ 10...80^{\circ}$  із кроком сканування  $0,05^{\circ}$  та експозицією в точці  $1\text{ с}$ . Для фазового аналізу використовували стандартні картки ASTM, напівкількісний фазовий аналіз виконували за допомогою програми «Match», оцінку середнього розміру кристалітів проводили відповідно до формули Шеррера.

Оцінку біологічної активності отриманих за різних режимів кальцій-фосфатних зразків виконували витримкою їх у модельному середовищі, що імітує плазму крові та слину людини при температурі  $37 \pm 0,5\text{ }^{\circ}\text{C}$ , з подальшим вимірюванням концентрації фосфору, кальцію і титану методом оптико-емісійної спектроскопії з індуктивно зв'язаною плазмою (ОЕС-ІЗП) на приладі *Optima 2100*

DV фірми «PerkinElmer» згідно з методом [5]. Для цього використовували модельні розчини, приготовані на основі сироватки крові людини і буферних систем: фосфатної, ацетатної, тетраоксалатної і татраборатної. Наважка досліджуваного матеріалу становила  $0,03\text{ г}$ , об'єм розчину —  $20\text{ мл}$ , час експозиції —  $1\text{ год}$ ,  $3$ ,  $12$  і  $18\text{ діб}$ . Вимірювали як загальний вміст досліджуваних елементів, що перейшов у розчин, так і кількість кальцію та фосфору в іонізованій формі, що є суттєвим для розуміння діючих механізмів адсорбції цих металів у формуванні кісткової тканини. Вміст елементів у розчині вимірювали методом ОЕС-ІЗП. Математичне опрацювання отриманих даних проводили з використанням методів варіаційної статистики за допомогою програми «Statistica-6». Статистичну значущість міжгрупових відмінностей оцінювали за  $t$ -критерієм Стьюдента [6].

**Результати досліджень та їх обговорення.** До матеріалів, які створюють і використовують у регенеративній медицині, висувають високі вимоги, вони повинні мати цілий набір необхідних характеристик. Для кальцій-фосфатних матеріалів основними, що мають практичне значення, є: елементний склад, стехіометрія, дисперсність і морфологія структури, фазовий склад, розчинність залежно від рН середовища, остеокондуктивні властивості.

У цій роботі наведено дослідження вище перерахованих характеристик кальцій-фосфатних матеріалів, отриманих методом ЕВ PVD і розглянуто вплив основного технологічного параметра осадження — температури підкладки ( $T_{II}$ ) на ці характеристики.

Результати досліджень елементного складу зразків свідчать, що у складі всіх отриманих за різних режимів плівок переважають кисень, фосфор і кальцій, домішок інших елементів, не властивих ТКФ, не виявлено. Дослідження 50-ти зразків, отриманих із 10-ти різних експериментів, свідчать, що вміст кисню, фосфору та кальцію перебуває в таких межах:  $43 \leq \text{O} \leq 51$ ,  $17 \leq \text{P} \leq 19$ ,

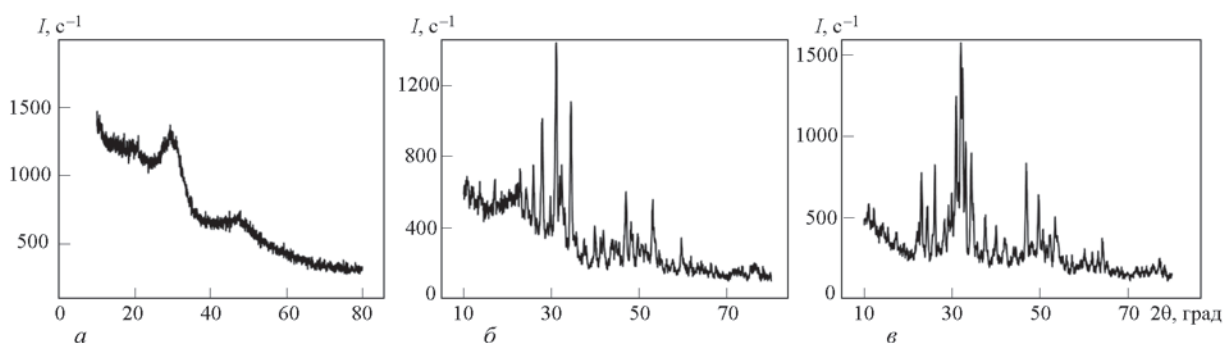


Рис. 2. Рентгенофазовий аналіз кальцій-фосфатних товстих плівок (шарів), отриманих при  $T_n = 50$  °C (а), і термооброблених при  $T = 700$  °C на протязі 24 (б) та 72 (в) годин

$32 \leq \text{Ca} \leq 38$  мас. % і відповідно  $63 \leq \text{O} \leq 70$ ,  $12 \leq \text{P} \leq 15$ ,  $18 \leq \text{Ca} \leq 22$  ат. %.

Дані елементного аналізу дозволяють оцінити ступінь стехіометричності отриманих кальцій-фосфатних плівок. Усі плівки мають близьке до стехіометричного співвідношення Ca/P (1,3...1,5). Однак це співвідношення є нижчим порівняно з істинною стехіометрією сполуки гідроксиапатиту (ГА)  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{OH}_2$  (за ідеального стехіометричного складу атомне співвідношення Ca/P становить 1,67 [7]), а також вмістом у кістковій тканині (атомне співвідношення Ca/P — 1,5...1,9).

Одна з основних вимог до ГА — наближеність до стехіометрії сполуки. Однак плівки з отриманим співвідношенням становлять практичний інтерес, оскільки відомо [8, 9], що фосфати кальцію зі співвідношенням Ca/P < 1,67 слід відносити до біорезорбційних матеріалів, які є більш ефективними під час фіксації матеріалів з кісткою. Такі матеріали здатні розчинятися в середовищі організму, воді, модельних рідинах. Тому інколи для підвищення біосумісності з кістковою тканиною застосовують ГА нестехіометричного складу, додаючи до нього більш розчинні фосфати кальцію, ТКФ  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  [9, 10].

Дослідження виявили, що структура отриманих зразків однорідна як за поверхнею, так і за перерізом і слабо роздільна електронною мікроскопією.

Методом рентгеноструктурного аналізу визначено фазовий склад отриманих і відокремлених від підкладки кальцій-фосфатних плівок і композитних матеріалів  $\text{Ti}-\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ .

З розшифровки наведених на рис. 2, а рентгенограм плівок, сформованих за описаною методикою за температур в інтервалі  $T_n = 50...150$  °C, виходить, що вони перебувають у рентгеноаморфному стані. На це вказує значне розширення дифракційних ліній. Встановити їх фазовий склад у такому стані не вдається.

З метою ідентифікації фаз було проведено відпал кальцій-фосфатних плівок за температури

700 °C протягом 24 і 84 год. Результати свідчать, що після термічної активації отриманий матеріал складається з кристалічної фази ГА  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{OH}_2$  (99 %) з домішкою аморфної фази (рис. 2, б). Збільшення часу відпалу не впливає на зміни у фазовому складі зразків. Розрахований за формулою Шеррера розмір кристалічної фази становить 35...55 нм (рис. 2, в).

Оскільки така характеристика матеріалу, як фазовий склад, є дуже важливою як для подальшого планування досліджень, так і перспективного практичного застосування, були проведені додаткові дослідження фазового складу композитних матеріалів  $\text{Ti}-\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ , сформованих на титановій підкладці за різних температур осадження в інтервалі  $T_n = 200...700$  °C. У даному випадку кристалізаційний відпал кальцій-фосфатних плівок відбувається вже в процесі формування композиту. Встановлено, що фазовий склад таких композитів подібний до складу відокремлених плівок і до температур  $T_n = 350...400$  °C включає тільки рентгеноаморфну фазу. Зі збільшенням температури осадження ступінь кристалічності збільшується. На рентгенограмах, знятих зі зразків, отриманих в інтервалі  $T_n = 440...575$  °C (рис. 3), з'являються піки, відповідні до ТКФ  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ , кількість аморфної фази зменшується, проте сліди її зберігаються до  $T_n = 700$  °C. У зразках, отриманих за  $T_n > 500$  °C, основною фазою є вітлокит — фосфат кальцію  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  з недосконалою кристалічною структурою. Також на рентгенограмах виявлено рефлекси, що відповідають  $\text{CaTi}_2\text{O}_4$ ,  $\text{CaTiO}_3$  та іншим титанатам кальцію, поява яких вочевидь є наслідком взаємодії осаджуваного ТКФ з титаном підкладки. Розмір усіх структурних складових перебуває в нанорозмірній ділянці і становить 30...60 нм.

Таким чином, за будь-яких технологічних параметрів отримані матеріали мають нанорозмірну структуру.

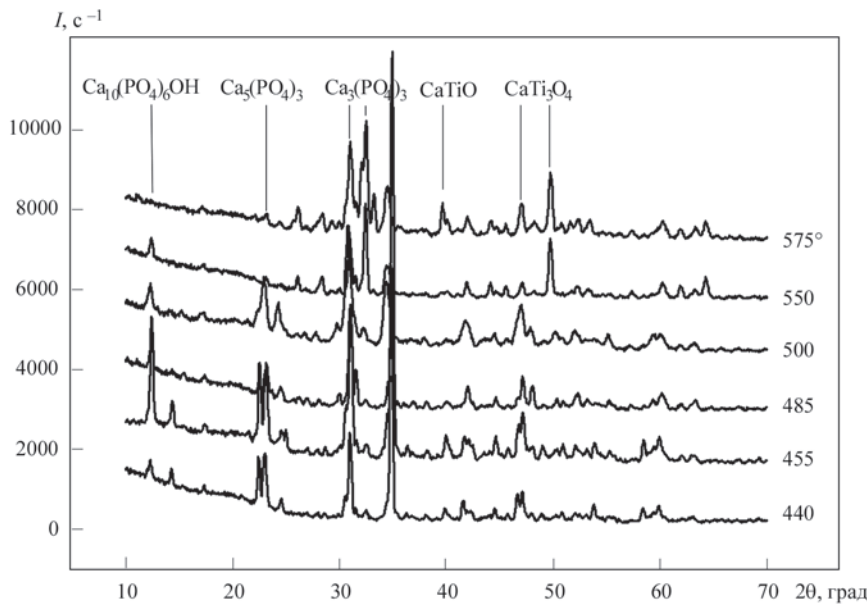


Рис. 3. Рентгенофазовий аналіз кальцій-фосфатних композитів, отриманих при  $T_n = 440...575\text{ }^\circ\text{C}$

Утворені в процесі осадження титанати кальцію можуть відігравати важливу роль при формуванні (конструюванні) багатошарового композитного матеріалу або протезного виробу [10]. Так, зокрема, титанат кальцію, про формування якого в режимі іскріння повідомляли автори роботи [11], підвищує адгезійну міцність між титаном і гідроксиапатитом, а перовскіт  $\text{CaTiO}_3$  має високу біорезорбованість.

Згідно з сучасними вимогами, матеріали, які створюють і використовують у регенеративній медицині, крім відповідної мікроструктури та біосумісності, повинні мати ще й біоактивність, заданий рівень стійкості або здатність резорбуватися.

Розчинність кальцій-фосфатів є важливою функціональною характеристикою, що визначає їхню біологічну активність. Локалізація протезних виробів в організмі людини передбачає їхній контакт найчастіше з кров'ю або слиною. Тому в роботі для оцінки біоактивності отриманих нестехіометричних наноструктурних кальцій-фосфатних матеріалів використовували модельні розчини, приготовані на основі сироватки крові людини, а також буферних систем.

У процесі життєдіяльності в організмі людини, наприклад під час фізичного навантаження, у кров надходять кислоти (соляна, піровиноградна, молочна та ін. кислоти) або лужні продукти. Буферні системи забезпечують постійне значення рН в організмі доти, доки продукти, що надійшли, не виведуться за допомогою дихальної та сечовидільної систем або не будуть використані в процесах метаболізму. Основних систем чотири [12]: гемоглобінова (на її частку припадає близько 75 % усієї буферної ємності), бікарбонатна (до 10 %), білкова (близько

7 %), фосфатна (близько 2 %). За норму в людини прийнято діапазон коливань рН крові 7,37...7,44 із середньою величиною 7,4.

Слина є важливим біологічним середовищем порожнини рота. Буферна функція слини зумовлена наявністю фосфатного буфера і білків. З її допомогою підтримується слаболужна реакція ротової рідини, у нормі рН слини коливається від 6,4 до 7,8.

Тому в цій роботі досліджували можливість резорбції зразків у сироватці крові людини (рН 7,0), а також для досліджень використовували такі буферні розчини: фосфатний (рН 6,80), тетраоксалатний (рН 1,68) і тетраборатний (рН 9,18). У складі останнього присутній бор, який поряд із такими елементами як Al, Ca, P, Mg необхідний для формування міцної кісткової системи.

Для оцінки в лабораторних умовах біологічної активності отриманих кальцій-фосфатних матеріалів було відібрано три зразки, що відрізняються фазовим складом і в невеликій мірі атомним співвідношенням Ca/P (табл. 1).

Результати досліджень розчинності обраних трьох зразків кальцій-фосфатних матеріалів у сироватці крові людини (рН 7,0) подано в табл. 2.

Перехід елементів Ca і P в іонізовану форму забезпечує можливість реалізації найбільш ефективного механізму резорбції кальцій-фосфатного матеріалу. Безперервне зростання концентрації іонів  $\text{Ca}^{2+}$  і  $\text{P}^{3-}$  у сироватці крові, що спостерігається протягом 3 діб, експериментально підтверджує біологічну активність отриманого матеріалу.

Функціонально оптимальним прототипом сироватки крові та близьким до ротової рідини є фосфатний буфер з рН 6,80. Тому подальші до-



**Таблиця 1.** Характеристики досліджених зразків кальцій-фосфатних матеріалів

Номер п/п	Елемент	Концентрація в порошку, %	EDX, мас. %	Ca/P, ат. %	Фазовий склад
1	Ca	65,57	37,8	1,52	Ca <sub>5</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> (OH) — 60 % Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> — 40 %
	P	16,26	19,2		
2	Ca	37,98	35,2	1,51	аморф
	P	10,27	18,1		
3	Ca	44,62	36,2	1,52	→→
	P	10,98	18,5		

**Таблиця 2.** Концентрація кальцію і фосфору в сироватці крові людини (рН 7,0), мг/л

Номер п/п	Ca <sup>2+</sup> 1 год	Ca <sup>2+</sup> 3 доби	Ca + Ca <sup>2+</sup> 1 год	P <sup>3-</sup>		P + P <sup>3-</sup> 1 год
				1 год	3 доби	
1	6,54	12,36	360,5	10,56	18,49	146,50
2	6,20	14,39	291,10	9,51	22,08	134,0
3	6,71	11,54	335,10	19,0	20,73	177,0

слідження з уточнення отриманих результатів, а також для оцінки динаміки переходу елементів в іонізовану форму проводили на цьому буферному розчині та за більш тривалої витримки (до 18 діб) отриманого матеріалу в модельному середовищі. Залежності зміни концентрації іонів Ca та P для обраних зразків кальцій-фосфатних матеріалів, що були пронормовані для наочності та визначення характеру динаміки вмісту іонізованої форми та відносного порівняння, представлено на рис. 4.

Згідно з представленими даними, концентрація іонів Ca<sup>2+</sup> і P<sup>3-</sup> у фосфатному буфері з плином часу змінюється не монотонно. Спостерігається зростання концентрації обох іонів після витримки матеріалу до 3 діб, це узгоджується з отриманими раніше результатами в плазмі крові. Подальша витримка призводить до зниження концентрації цих іонів, після 12 діб швидкість цього процесу сповільнюється. Подібне зниження концентрації спостерігали також автори роботи [13] при моделюванні осадження ГА на поверхню досліджуваного матеріалу з розчину SBF (Simulated Body

Fluid — розчин, що імітує сольовий склад плазми крові) і пов'язували це з мінералізацією кісткового матриксу, що полягає в осадженні кристалів ГА з розчину, який омиває матеріал.

Різниця в динаміці та характері переходу Ca і P в іонізовану форму для різних зразків не помічено.

Для отримання відомостей про розчинність кальцію і фосфору залежно від рН розчину було обрано тетраоксалатний (рН 1,68) і тетраборно-кислий (рН 9,18) буфери.

Зміна концентрації іонів Ca<sup>2+</sup> у тетраоксалатному буфері (рН 1,68) упродовж 18 діб має немонотонний характер і дещо відрізняється для різних зразків (рис. 5, а). Для аморфних зразків № 2 і 3 концентрація Ca<sup>2+</sup> збільшується до 3 діб, надалі практично не змінюється і має тенденцію до зниження після 12 діб. Швидкість розчинення кристалічного зразка № 1 нижча, ніж попередніх, практично не змінюється до 12 діб, а потім також падає. Концентрація іонів P<sup>3-</sup> (рис. 5, б) під час розчинення всіх зразків зростає до 3 діб, а потім падає, при цьому більш активно для зразків № 1 і 2.

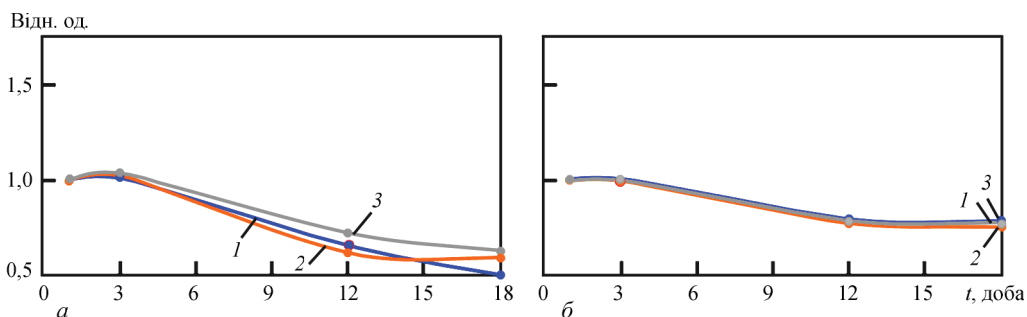


Рис. 4. Відносна зміна концентрації іонів кальцію (а) і фосфору (б) зразків кальцій-фосфорних матеріалів в часі у фосфатному буфері (рН 6,8): 1 — 1; 2 — 2; 3 — 3 (див. табл. 2)

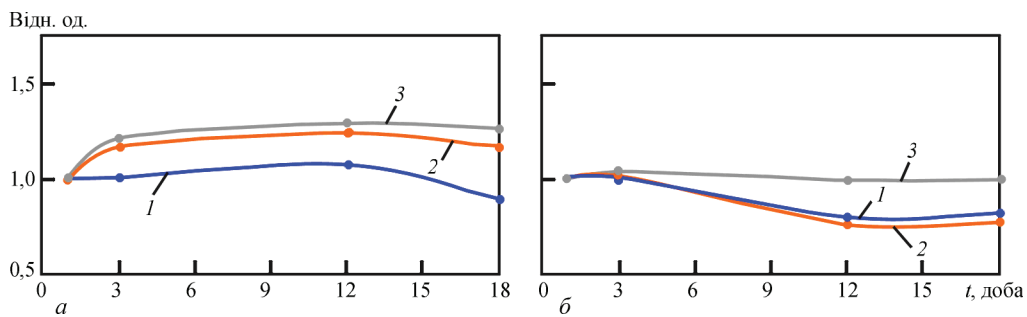


Рис. 5. Відносна зміна концентрації іонної форми кальцію (а) і фосфору (б) зразків кальцій-фосфорних матеріалів в часі у тетраоксалатному буфері (рН 1,68): 1 — 1; 2 — 2; 3 — 3 (див. табл. 2)

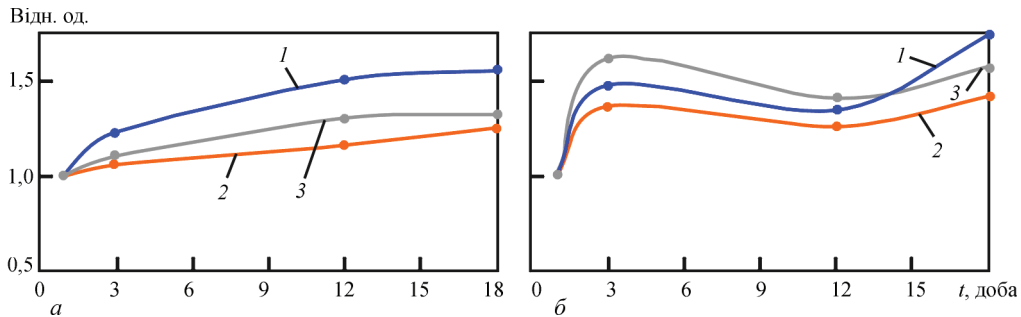


Рис. 6. Відносна зміна концентрації іонів кальцію (а) і фосфору (б) зразків кальцій-фосфорних матеріалів в часі у тетраборно-кислому буфері (рН 9,18): 1 — 1; 2 — 2; 3 — 3 (див. табл. 2)

У тетраборнокислому буфері (рН 9,18) концентрація іонів  $\text{Ca}^{2+}$  впродовж 18 діб для всіх зразків підвищується безперервно (рис. 6, а), а підвищення концентрації іонів  $\text{P}^{3-}$  між 3 і 12 добами має зону гальмування (рис. 6, б).

Таким чином, отриманий нестехіометричний наноструктурний кальцій-фосфатний матеріал у часовому інтервалі до 18 діб однозначно має резорбуючі властивості в нейтральних (рН 7,0) і слабкокислих (рН 6,8) біологічних рідинах. У кислому середовищі (рН 1,68) отриманий кальцій-фосфатний матеріал практично стабільний у досліджуваному часовому інтервалі. Найбільша швидкість резорбції в лужному тетраборнокислому буфері (рН 9,18).

### Висновки

1. Методом електронно-променевого осадження на титанових підкладках сформовані багатофазні (що містять гідроксиапатит, трикальційфосфат та титанати кальцію) нанорозмірні (від рентгеноаморфної фази до 60 нм) кальцій-фосфатні композити з атомним співвідношенням Са/Р (1,3...1,5) нижче стехіометричного. Фазовим складом, а також розмірністю структурних складових у названих інтервалах можливо керувати контролюючи температуру осадження.

2. Отримані кальцій-фосфатні матеріали становлять практичний інтерес, належать до біорезорбційних матеріалів та можуть бути використані для підвищення біосумісності з кістковою тканиною.

3. Титанати кальцію, що утворюються в процесі осадження, представляють перспективні можливості застосування у якості перехідного слою при конструюванні багатошарових композитних матеріалів або протезних виробів на основі титану та ТКФ.

### Список літератури

1. Эппле М. (2007) *Биоматериалы и биоминерализация*. Пер. с нем., ред. В.Ф. Пичугина, Ю.П. Шаркеева, И.А. Хлусова. Томск, Ветер.
2. Ratner B.D., Hoffman A.S., Schoen F.J., Lemons J.E. (2004) *Biomaterials science: An introduction to materials in medicine*. 2<sup>nd</sup> Ed. Elsevier Inc.
3. Jarho M., Kay J., Gumaer K., Doremus R., Drobeck H. (1977) Tissue, cellular and subcellular events at a bone-ceramic hydroxylapatite interface. *J. Bioengineering*, **1**, 79–92.
4. Крушинская Л.А., Стельмах Я.А. (2019) Композитный материал на основе пористого титана, полученного осаждением из паровой фазы. *Современная электрометаллургия*, **4**, 51–57. DOI: <https://doi.org/10.15407/sem2019.04.08>
5. ДСТУ ISO 11885:2019: *Визначення 33 елементів методом атомно-емісійної спектроскопії з індуктивно-зв'язаною плазмою у воді*. Київ, Держспоживстандарт України.
6. Антомонов М.Ю. (2006) *Математическая обработка и анализ медико-биологических данных*. Киев, МДК.
7. Вересов А.Г., Путляев В.И., Третьяков Ю.Д. (2004) Химия неорганических биоматериалов на основе фосфатов кальция. *Журнал Российского химического общества им. Д.И. Менделеева*, **48**, 52–64.
8. Gnezdenkov S.V., Sharkeev Yu.P., Sinebryukhov S.L. et al. (2012) Functional coatings for implants. *Pacific Medical J.*, **1**, 12–19.
9. Putljaev V.I. (2004) Modern bio-ceramic materials. *Sorosovskij Obrazovatelnyj Zhurnal*, **8(1)**, 44–50.

10. Шашкина Г.А., Иванов М.Б., Легостаева Е.В. и др. (2004) Биокерамические покрытия с высоким содержанием кальция для медицины. *Физическая мезомеханика*, 7, Ч. 2, 123–126.
11. Zhao Z., Wen S. (2007) Direct preparation of  $\text{CaTi}_4(\text{PO}_4)_6$  coatings on the surface of titanium substrate by micro arc oxidation. *J. Mater. Sci. Mater. Med.*, 18(12), 2275–2281.
12. Камышников В.С. (2009) Клинические лабораторные тесты от А до Я и их диагностическое значение. 4-е изд. Москва, МЕДпресс-информ.
13. Xiao Bai, Stefan Sandukas, Mark R. et al. (2009) Deposition and investigation of functionally graded calcium phosphate coating on titanium. *Acta Biomaterialia*, 5, 3567–6572.
5. DSTU EN ISO 11885:2019: *Determination of 33 elements by atomic emission spectrometry method with inductively coupled plasma in water*. Kyiv, Derzhspozhyvstandart Ukrainy [in Ukrainian].
6. Antomonov, M.Yu. (2006) *Mathematical processing and analysis of medicobiological data*. Kyiv, MDK [in Russian].
7. Veresov, A.G., Putlyaev, V.I., Tretiyakov, Yu.D. (2004) Chemistry of inorganic biomaterials based on calcium phosphate. *J. of the D.I. Mendeleev Russian Chemical Society*, 48, 52–64 [in Russian].
8. Gnezdenkov, S.V., Sharkeev, Yu.P., Sinebryukhov, S.L. et al. (2012) Functional coatings for implants. *Pacific Medical J.*, 1, 12–19.
9. Putljaev, V.I. (2004) Modern bio-ceramic materials. *Sorosovskij Obrazovatelnyj Zhurnal*, 8(1), 44–50.
10. Shashkina, G.A., Ivanov, M.B., Legostaeva, E.V. et al. (2004) Bioceramic coatings with high calcium content for medicine. *Fizicheskaya Mezomekhanika*, 7(2), 123–126 [in Russian].
11. Zhao, Z., Wen, S. (2007) Direct preparation of  $\text{CaTi}_4(\text{PO}_4)_6$  coatings on the surface of titanium substrate by micro arc oxidation. *J. Mater. Sci. Mater. Med.*, 18(12), 2275–2281.
12. Kamysnikov, V.S. (2009) *Clinical laboratory tests from A to Z and their diagnostic meaning*. 4th Ed. Moscow, MEDpress-inform [in Russian].
13. Xiao Bai, Stefan Sandukas, Mark, R. et al. (2009) Deposition and investigation of functionally graded calcium phosphate coating on titanium. *Acta Biomaterialia*, 5, 3567–6572.

## References

1. Epple, M. (2007) *Biomaterials and biomineralization*. Ed. by V.F. Pichugin et al. Tomsk, Veter [in Russian].
2. Ratner, B.D., Hoffman, A.S., Schoen, F.J., Lemons, J.E. (2004) *Biomaterials science: An introduction to materials in medicine*. 2nd Ed. Elsevier Inc.
3. Jarho, M., Kay, J., Gumaer, K., Doremus, R., Drobeck, H. (1977) Tissue, cellular and subcellular events at a bone-ceramic hydroxylapatite interface. *J. Bioengineering*, 1, 79–92.
4. Krushinskaya, L.A., Stelmakh, Ya.A. (2019) Composite material based on porous titanium, produced by vapour-phase deposition. *Suchasna Elektrometal.*, 4, 51–57 [in Russian]. DOI: <https://doi.org/10.15407/sem2019.04.08>

## STRUCTURE AND BIOMEDICAL CHARACTERISTICS OF CALCIUM-PHOSPHATE MATERIALS, PRODUCED BY ELECTRON BEAM DEPOSITION

L.A. Krushynska<sup>1</sup>, Ya.A. Stelmakh<sup>1</sup>, I.M. Andrusyshyna<sup>2</sup>

<sup>1</sup>E.O. Paton Electric Welding Institute of the NAS of Ukraine.

11 Kazymyr Malevych Str., 03150, Kyiv, Ukraine. E-mail: [lkrushynska@gmail.com](mailto:lkrushynska@gmail.com)

<sup>2</sup>Kundiev Institute of Occupational Medicine of the NAMS of Ukraine.

75 Saksaganskogo Str., 01033, Kyiv, Ukraine. E-mail: [andrusyshyna.in@gmail.com](mailto:andrusyshyna.in@gmail.com)

The method of electron beam deposition on titanium substrates was used to produce multiphase nanosized calcium-phosphate materials with Ca/P atomic ratio lower than the stoichiometric one. The influence of substrate temperature on the elemental and phase composition of calcium-phosphate materials is considered. It is shown that the structure of the components of such materials can be controlled by technological means, using deposition temperature. Calcium titanates, forming during deposition, are promising for designing multilayer composite materials or prosthesis products. Results of studying resorption of calcium-phosphate materials in biological and model solutions with different pH are presented. On the whole, the formed calcium-phosphate materials belong to bioresorbable ones, and they can be used to improve the biocompatibility with bone tissue. 13 Ref., 2 Tables, 6 Figures.

*Keywords:* EB PVD, structure, bioresorption, calcium-phosphate materials, calcium triphosphate, titanium

Надійшла до редакції 14.02.2023

### 7-а Міжнародна конференція

#### «Пошкодження матеріалів під час експлуатації, методи діагностування і прогнозування»

**18–20 жовтня 2023 року** на базі Тернопільського національного технічного університету ім. І. Пулюя відбудеться 7-а Міжнародна конференція «Пошкодження матеріалів під час експлуатації, методи діагностування і прогнозування» (VII International Conference «In-service Damage of Materials: Diagnostics and Prediction»).

Організатори заходу — Європейське товариство з цілісності конструкцій (ESIS), Українське товариство з механіки руйнування матеріалів, Тернопільський національний технічний університет ім. Івана Пулюя, Фізико-механічний інститут ім. Г.В. Карпенка НАН України та Інститут проблем міцності ім. Г.С. Писаренка НАН України.

Наукові напрями конференції: методи оцінювання, прогнозування та виявлення пошкодження матеріалів, неруйнівний контроль, методи оцінювання деградації та запобігання руйнуванню, проблеми впливу середовища на руйнування і міцність матеріалів, довговічність, цілісність та подовження терміну служби конструкцій.

Робоча мова: англійська. Форма участі у конференції: очна, онлайн.

Кінцевий термін реєстрації учасників — 1 вересня 2023 року. Тези доповідей приймаються до 1 вересня 2023 року.

Виголошені доповіді після рецензування буде опубліковано у спецвипуску «Procedia Structural Integrity», що індексується базами «Scopus» і «WoS».