

КАЛІНІЧЕНКО ОЛЕГ

Державний вищий навчальний заклад «Український державний хіміко-технологічний університет»
<https://orcid.org/0000-0001-5597-6084>
e-mail: kalinichenkooleg1@gmail.com

КОВАЛЬОВ ССТАНІСЛАВ

Державний вищий навчальний заклад «Український державний хіміко-технологічний університет»
<https://orcid.org/0000-0001-8839-2392>
e-mail: sv_kovalyov@i.ua

СУХИЙ КОСТЯНТИН

Державний вищий навчальний заклад «Український державний хіміко-технологічний університет»
<https://orcid.org/0000-0002-4585-8268>
e-mail: ksukhyy@gmail.com

ЄФАНОВ ВОЛОДИМИР

Національний університет «Запорізька політехніка»
<https://orcid.org/0000-0002-6363-4081>
e-mail: vsyefanov@gmail.com

СУХИЙ МИХАЙЛО

Державний вищий навчальний заклад «Український державний хіміко-технологічний університет»
e-mail: Tntmishant@gmail.com

ОДЕРЖАННЯ КАЛЬЦІЙ-ФОСФАТНИХ ПОКРИТТІВ НА СПЛАВІ ТІ-АІ-V ДЛЯ РЕКОНСТРУКТИВНОЇ ХІРУРГІЇ

Зростаюча потреба у вдосконаленні імплантатів та засобів медичної реабілітації національного виробництва ставить перед українськими науковцями завдання розробити нові технології, що відповідають сучасним стандартам якості та ефективності. Роботу присвячено синтезу та дослідженню властивостей кальцій-фосфатних покриттів на титановому сплаві Ti-6Al-4V, отриманих методом анодно-іскрового окиснення. Це є ключовим аспектом забезпечення медичних потреб нашої країни в умовах надзвичайних ситуацій та постійної підтримки здоров'я нації.

Ключові слова: анодування, плазмове електролітичне окиснення, покриття, імплантат, титан, сплав, розчин.

KALINICHENKO OLEH, KOVALOV STANISLAV, SUKHYY KOSTIANTYN, YEFANOV VOLODYMYR

National University "Zaporizhzhia Polytechnic"

SUKHYY MYKHAILO

Ukrainian State University of Chemistry and Technology

PRODUCING CALCIUM-PHOSPHATE COATINGS ON TI-AL-V ALLOY FOR RECONSTRUCTIVE SURGERY APPLICATION

Due to the extensive aggression by the Russian Federation and the invasion of Ukraine's territory, more than 100,000 military men and civilians have suffered serious injuries. This has created an urgent need for further development and improvement of the surface treatment technologies of medical implants.

This article discusses the necessity of this enhancement to improve the quality of medical care and meet the medical needs of Ukrainian citizens. The need for improvement in implants and medical rehabilitation tools of domestic production places a task before Ukrainian scientists and experts to develop new technologies that meet modern standards of quality and effectiveness.

The work is dedicated to the synthesis and investigation of the properties of calcium-phosphate coatings on the titanium alloy Ti-6Al-4V, obtained by the method of anodic-spark oxidation in aqueous solutions of Ca and P salts. The broad capabilities of this method allow for the production of oxide-ceramic coatings with high adhesion to the substrate, predictable composition, adjustable thickness and porosity, making them suitable for medical application (reconstructive, maxillofacial surgery, implantology). This is a key aspect of meeting the medical needs of our country in times of emergencies and ensuring the nation's health. The results obtained by the authors demonstrate that with the correctly selected solution and deposition regime, it is possible to obtain even porous coatings containing Ca and P compounds. The proposed coatings have lower microhardness than the alloy, this has a positive impact on the human body as it reduces the modulus of elasticity and, consequently, the stress on the body and the risk of rejection. The thickness, porosity, roughness, and chemical composition of the coating can be regulated by changing the electrolyte concentration and deposition modes, which is an additional advantage of the technology as a whole. However, research and improvement of implantation materials are of utmost importance because the quality of these materials directly impacts people's lives and health. Therefore, the coatings obtained are subject to further testing and refinement.

Keywords: anodizing, plasma electrolytic oxidation, coating, implant, titanium, alloy, solution.

Постановка проблеми

В результаті широкомасштабної агресії Російської Федерації, яка спричинила вторгнення на територію України, понад 100 тисяч військовослужбовців та мирних громадян зазнали поранень. Ситуація в українському секторі медичних імплантатів на сьогоднішній день вимагає вдосконалення технологій обробки поверхонь для покращення характеристик цих медичних засобів, та підвищення якості медичного обслуговування, що є невід'ємною частиною забезпечення медичних потреб громадян України [1, 2, 3].

Аналіз останніх джерел

Медичні технології, зокрема обробка поверхні імплантатів, мають великий потенціал у покращенні їх функцій. Інноваційні методи та матеріали можуть допомогти забезпечити кращу біологічну сумісність імплантатів з організмом, сприяючи їх більш ефективній інтеграції. Використання біосумісних імплантатів [4, 5, 6], зокрема біоактивних склокристалічних матеріалів [6, 7] – для кісткового ендопротезування, є

актуальним завдяки зростанню якості життя та прагненню забезпечити здоров'я нації. Це створить можливість швидшого одужання постраждалих та поліпшить якість надання медичних послуг.

Титан є одним з найпопулярніших матеріалів для виготовлення медичних імплантатів завдяки своїй міцності при невеликій густині, біологічній сумісності та корозійній стійкості [8]. Варто врахувати, що використання титану в чистому вигляді для імплантології та протезування має деякі обмеження і недоліки [9]:

1. Низька зносостійкість. Титан у чистому вигляді може проявляти відносно низьку стійкість до зношування та тертя в умовах довготривалого використання. Це може призвести до швидшого зносу та деградації імплантату в організмі.

2. Велика еластичність. Титан має високий модуль пружності, що може призводити до різних проблем, таких як перекося, деформації та відчуття дискомфорту для пацієнта під час руху.

3. Недостатня біологічна сумісність. Чистий титан може викликати певну реакцію імунної системи організму, що призводить до утворення рубців на місці імплантування. Це може ускладнити процес заживлення та призвести до відторгнення імплантату.

Проте вирішенням цих проблем може стати синтез кальцій-фосфатних, оксидно-керамічних, скло-кристалічних, біоактивних чи біоінертних покриттів [10].

Метою даної роботи було отримати та проаналізувати властивості покриттів, виявити їх недоліки та знайти шляхи їх подолання. Спрогнозувати можливе застосування таких покриттів та встановити оптимальні параметри синтезу.

Методика експерименту

В якості основи використовували сплав титану Ti-6Al-4V, або ASTM Grade 5 (склад, мас. %: С – 0,08; Fe – 0,3; Н – 0,015; N – 0,05; O – 0,8; Y – 0,0005; V – 3,5-4,5; Al – 5,5- 6,75; Ti – інше).

Зразками слугував дріт діаметром 1 мм, довжина зразків становила 10 мм. Зразки попередньо проходили обробку: знежирення в ацетоні та етанолі, ультразвукова чистка, промивка дистильованою водою при кімнатній температурі [11]. Установка для одержання покриттів являє собою комірку з водяним охолодженням і перемішуванням електроліту та джерело живлення з можливістю регулювання струму на катоді та аноді (частота до 500 Гц).

Оксидування проводили при силі струму до 1 А. Тривалість процесу становила 5 хв. Після закінчення процесу зразки промивали і сушили на повітрі. Під час приготування розчинів вимірювали рН, питомий електричний опір у МОм*см, загалом було створено 4 електроліти: 1. Фосфат кальцію – 10 г/л, рН=6; 2. Фосфат кальцію + ацетат кальцію – 17 г/л, рН=6; 3. Фосфат кальцію + луг – 35 г/л, рН=13; 4. Фосфат натрію + ацетат кальцію – 23 г/л, рН=6.

Товщину отриманих покриттів вимірювали вихрострумовим товщиноміром FMP 10. Прямі вимірювання пористості виконували за допомогою мікроскопа (ULAB XSP-137, об'єктиви Acromatic x4, x10). Одержані зображення обробляли за допомогою програми Image J версії 1.46. Вимірювали площу відкритих пор і вираховували відношення площі поверхні пор до загальної видимої поверхні.

Дослідження мікротвердості сплаву титану та отриманих на ньому покриттів проводили на приборі ПМТ-3 по методу вдавлення піраміди, при навантаженні P = 200 грам. Для кожного зразка проводили по 3 вимірювання, після чого знаходили середнє значення. Зображення поверхні з відбитком призми отримані при збільшенні у 487 разів.

Пряме вимірювання масової частки (концентрації) хімічних елементів у покритті проводили методом неруйнівного енергодисперсійного рентгено-флуоресцентного аналізу (ЕДР-ФА) без використання еталонів. Вимірювання проводилися на мультиелементному експрес-аналізаторі «Expert 02L».

Фазовий склад покриттів визначався за допомогою монохроматизованого рентгенівського дифрактометра ДРОН-3. Джерелом випромінювання служила рентгенівська трубка з мідним анодом (Cu-K α випромінювання) з діапазоном кутів (2 Θ) 5–90°. Аналіз спектрів виконували з використанням бази даних кристалографії OpenDatabase.

Результати та обговорення

В результаті синтезу було отримано 4 зразки покриттів у 4 різних розчинах відповідно. Склад та властивості розчинів наведені в табл. 1.

Таблиця 1

Склад розчинів для анодно-іскрового осадження

№ р-ну	Склад розчину	рН	Концентрація, г/л	Питомий електричний опір, МОм*см
1	Фосфат кальцію 1	6	10	73
2	Фосфат кальцію 2 + ацетат кальцію	6	17	155
3	Фосфат кальцію 2 + луг	13	35	104
4	Фосфат натрію + ацетат кальцію	6	23	0,39

Всі розчини приготовані на основі водорозчинних солей Ca і P, розчин №3 доведено лугом до рН=13, що дозволило отримати найменшу твердість (943 МПа) та найбільшу пористість (26,6%), що говорить про позитивний вплив лужного середовища на процес. Інші розчини мають рН=6. Вимірювання питомого електричного опору розчинів дозволяє зробити висновок, що найбільш технологічним є електроліт №4 з найменшим значенням питомого електричного опору – 0,39 МОм*см, всі інші електроліти мають на 2 порядки більший питомий електричний опір.

Запропоновані кальцій-фосфатні розчини дозволили ввести Ca і P в склад покриття, що підтверджується елементним аналізом, результати якого наведені в таблиці 2, а в таблиці 3 наведено розподілення елементів по фазам.

Таблиця 2

Елементний склад покриттів зразків № 2, 3, 4 у мас. %.

№ зразка	Ti	O	P	Ca	V	Ca/P
2	46,21	42,07	7,10	4,28	0,13	0,60
3	48,82	43,06	7,90	-	-	-
4	32,54	42,81	12,15	11,75	0,31	0,97

Результати елементного аналізу показують, що найбільше в покритті титану, який знаходиться в фазі TiO₂, та частково показується з основи, O – знаходиться на другому місці, та є складовою оксидів титану, фосфору, кальцію, ванадію. В покритті зразка №3 не виявилось кальцію зовсім, так само як і ванадію. Звідси можна зробити висновок про непридатність розчину №3 для таких цілей, або необхідність збільшення концентрації Ca-вмісного компоненту.

Проте зразки №2 і 4 містять 4,3 та 11,7 мас. % Ca, і відповідно співвідношення Ca/P довірне 0,6 та 0,97. Близькі за значенням товщини (22 та 23 мкм) зразків № 2 та 3 мають схожий вміст Ti, O, P, а зразок №4, що має значно більшу товщину (70 мкм) містить вже менше Ti, та більше P і Ca. Відповідно з ростом покриття метал з основи показується все менше, а збільшення кількості Ca і P говорить про їх вбудову в структуру самого покриття. Ванадій у зразку №4 показується з основи, через невелику товщину, при збільшенні товщини він вбудовується в структуру у вигляді оксиду V₂O₅ (зразок №4). Було встановлено, що для досягнення гарної біосумісності з кістковою тканиною оптимальне співвідношення Ca/P в покритті має бути близьким до співвідношення в кістці людини і дорівнює 1,67 [12]. Отже електроліт №4 є найкращим з серії, оскільки дозволив ввести Ca і P в покриття у співвідношенні близькому до кістки людини.

Таблиця 3

Розподілення елементів по фазам у покритті зразків №2, 3, 4 у мас. %.

№ зразка	TiO ₂	P ₂ O ₅	CaO	V ₂ O ₅
2	77,09	16,26	5,992	-
3	81,45	18,10	-	-
4	54,29	27,84	16,438	0,546

Результати рентгено-фазового аналізу показані на рисунках 1 і 2.

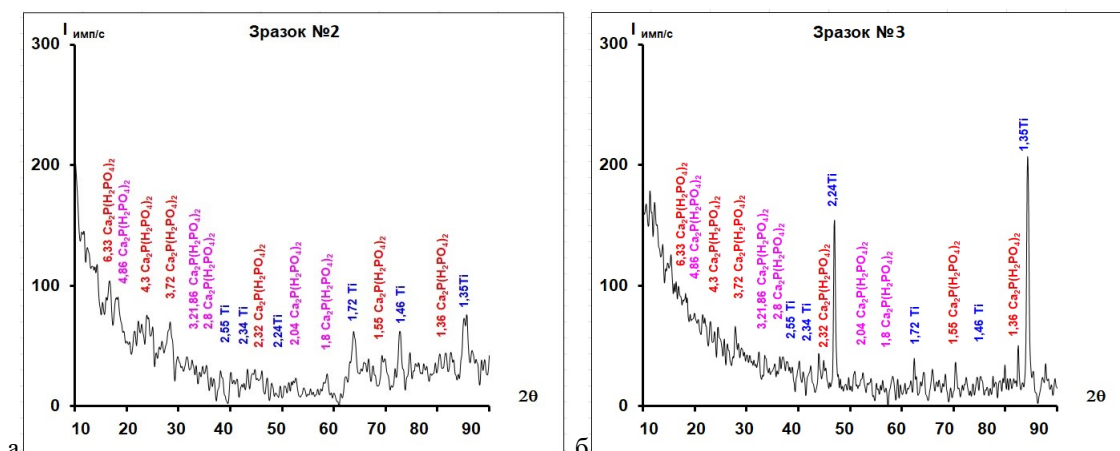


Рис. 1. Рентгено-фазовий аналіз зразків, де а - №2, б - №3

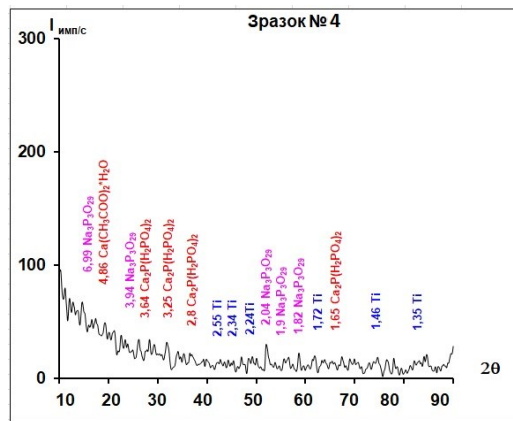


Рис. 2. Рентено-фазовий аналіз зразка №4.

Як бачимо з рисунку всі покриття містять фази Тi, $\text{Ca}_2\text{P}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$, а зразок №4, отриманий у розчині з додаванням фосфату натрію додатково містить фазу $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_{29}$. Через невелику товщину покриття в результатах РФА частково видно чистий Тi, який пробивається з металу основи, особливо добре це помітно на зразках №2 і 3 з найменшою товщиною.

Наявність фази $\text{Ca}_2\text{P}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ підтверджує можливості методу нанесення кальцій-фосфатних, оксидно-керамічних покриттів методом анодно-іскрового осадження, та введення в покриття необхідних складових.

Зовнішній вигляд покриттів наведено на рис.3, зображення отримані за допомогою оптичної мікроскопії на ULAB XSP-137 при збільшенні x4 та x10 з цифровою камерою TourCam 130 UCМOS 1,3MP.

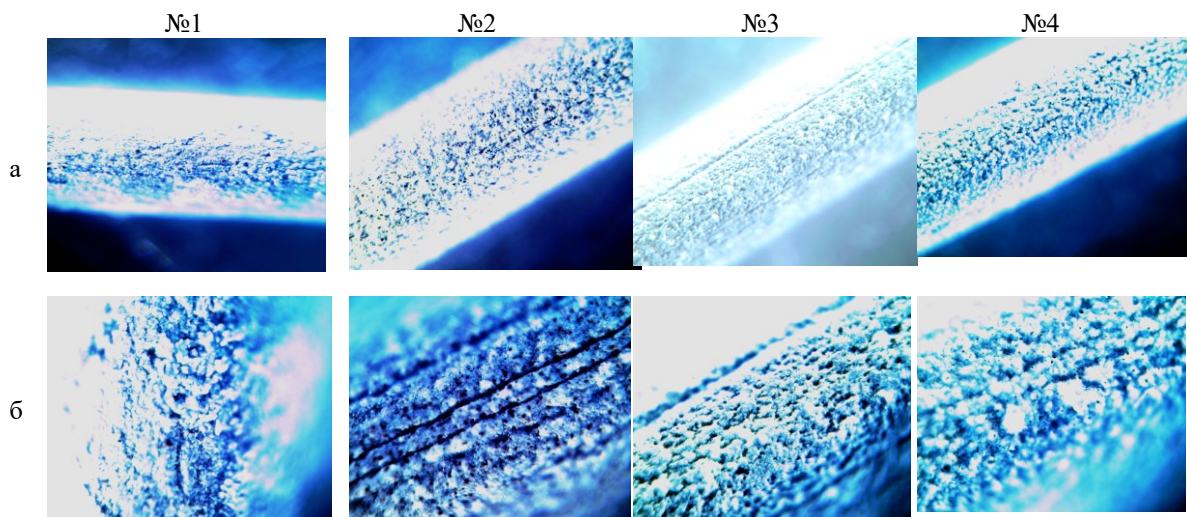


Рис. 3. Зображення покриттів на сплаві титану, збільшення: а - x4, б - x10; №1,2,3,4 – номер зразка

З рисунку видно, що покриття має однорідну, рівномірну, пористу структуру з певною шорсткістю. Зразки №2, 3 в структурі самого покриття мають повздовжні полоси невеликої глибини, на зразку №4 їх помітно тільки при збільшенні x10, а на зразку №1 такого явища не спостерігається взагалі.

В таблиці 4 зведено середні значення з 5 вимірювань кожного зразка наступних параметрів: товщина, пористість, мікротвердість. Для порівняння наведено мікротвердість сплаву титану Тi-6Al-4V [13].

Таблиця 4

Фізичні характеристики зразків

№ зразка	Товщина покриття δ, мкм	Пористість покриття Р, %	Мікротвердість покриття Н, МПа	Мікротвердість сплаву Н, МПа
1	48	8,6	976	1260-1290
2	22	17,6	980	
3	23	26,6	943	
4	70	12,5	972	

З табл. 4 видно, що зразок №4 має найбільшу товщину у 70 мкм. Якщо врахувати, що час і струм були для всіх зразків однакові, то найбільший вихід за струмом має зразок, отриманий в електроліті №4.

Мікротвердість покриттів коливається в межах 943÷980 МПа, при тому зразки №1, 2, 4 – мають дуже близькі значення в межах 975±5 МПа, і тільки зразок №3 на 37 МПа менше. Проте всі значення мікротвердості в порівнянні з значеннями на чистому сплаві є меншими. Даний результат є позитивним, оскільки менша твердість впливає на наступні параметри:

- Біосумісність. Матеріал покриття імплантату з меншою твердістю і модулем пружності може бути більш біосумісним з кістковою тканиною, оскільки менш жорсткий матеріал може більш природно адаптуватися до кісткового інтерфейсу.

- Мінімізація стресу. Імплантати з низькою твердістю та модулем пружності можуть допомагати уникнути надмірного напруження в навколишній кістці. Це може знизити ризик руйнування кісткової тканини або покращити розподіл навантаження.

- Зменшення відторгнення. Менш жорсткі матеріали можуть зменшити ризик відторгнення імплантату організмом, оскільки менша жорсткість матеріалу може зменшити можливість подразнення чи запалення.

- Підтримка росту кісткової тканини. Матеріали з меншою твердістю можуть сприяти кращій інтеграції імплантату з навколишньою кістковою тканиною, що сприяє підтримці росту кістки навколо імплантату.

- Адаптація до змін. З часом можуть виникати зміни в структурі та властивостях кісткової тканини. Матеріали з меншою твердістю можуть бути більш здатні адаптуватися до цих змін, забезпечуючи кращу довгострокову стабільність.

Отже зниження мікротвердості покриттів на 23,5% в порівнянні з чистим металом можна вважати позитивною властивістю представлених покриттів. На рисунку 4 наведено фото поверхні зразка з відбитком від алмазного конуса для вимірювання мікротвердості.

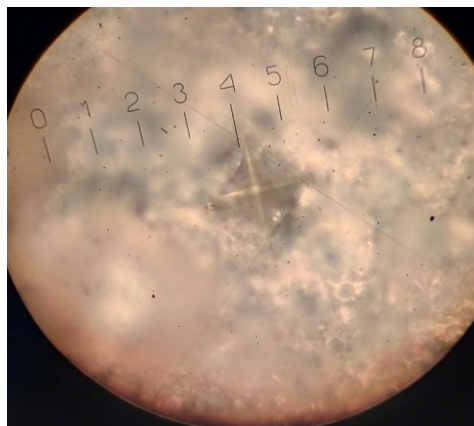


Рис. 4. Поверхня зразка з відбитком від алмазного конуса

Зовнішня пористість покриття на титановому імплантаті відіграє важливу роль у покращенні остеointegraції та успішності інтеграції імплантату з кістковою тканиною. А саме: забезпечує поверхневе зростання (створює більшу поверхню контакту між покриттям і кістковою тканиною, що сприяє покращенню зростання кістки на поверхні імплантату); покращує адгезію (допомагає забезпечити кращу адгезію між імплантатом і кістковою тканиною, оскільки кісткові клітини можуть проникати в пори та оточувати покриття, підвищуючи ступінь інтеграції); стимулює остеогенез (сприяє диференціації та зростанню остеогенних клітин, як результат - утворення нової кістки навколо імплантату); регулює водопоглинання (впливає на взаємодію з біологічними середовищами і сприяє підвищеній реакції тканини); зменшує стрес організму на межі кістка-імплантат: (може зменшити напруження в кістці та сприяти рівномірному розподілу навантаження між імплантатом і кістковою тканиною). Узагалі, зовнішня пористість покриття на титановому імплантаті покращує його здатність інтегруватися з кістковою тканиною, забезпечуючи стійку та успішну остеointegraцію. Її значення може варіювати залежно від конкретних вимог та застосувань, але позитивним вважається значення зовнішньої пористості на покритті для імплантату в межах 20% - 70% [13]. Зовнішня пористість отриманих зразків коливається в межах 8,6 – 26,6%. Зразок №3 попадає в задані межі, а №4 є дуже близьким. Важливо враховувати, що оптимальна пористість може відрізнятися для різних матеріалів, розмірів імплантату, місця введення і специфікацій застосування. Значення пористості може бути налаштоване для досягнення певних цілей, таких як покращення остеointegraції, забезпечення оптимального розподілу навантаження, сприяння росту кісткової тканини та забезпечення біосумісності. Вибір конкретного значення пористості повинен здійснюватися з урахуванням вимог конкретного клінічного випадку і рекомендаціями лікаря або біоінженера. Пористість зразка №4 при даних умовах осадження складає 12,5%, але при зміні режимів електролізу вона може бути збільшена.

Висновки

Отже встановлено, що метод анодно-іскрового осадження дозволяє отримувати рівномірні пористі покриття, що містять сполуки Са і Р. Покриття мають меншу мікротвердість ніж сплав, що має позитивний вплив на організм людини. Товщина, пористість, шорсткість та хімічний склад покриття можуть регулюватись за рахунок зміни концентрації електроліту та режимів нанесення, що є додатковою перевагою технології в цілому. Згідно з результатами елементного аналізу перспективним є напрямом збільшення концентрації Р і особливо Са з метою збільшення їх вмісту в покритті.

В результаті проведеної роботи авторами доведено, що найкращі властивості має покриття, отримане в електроліті №4 на основі фосфату натрію та ацетату кальцію.

Література

1. Лубінець Д. Спеціальна доповідь Уповноваженого Верховної Ради України з Прав людини щодо додержання прав осіб, які постраждали внаслідок збройної агресії Російської Федерації проти України: Права громадян, які постраждали внаслідок збройної агресії проти України [Електронний ресурс] / Дмитро Лубінець. – Режим доступу до журн.: <https://ombudsman.gov.ua/report-2022/postrazhdali-vid-zbroinoi-ahresii-rosiiskoi-federatsii>
2. Трансплантація органів в Україні – історія в особистостях та подіях Праці НТШ / [Кобза І., Чоп'як В., Жук Р., Петров В.]. – Медичні науки, 2018. – Т. 52. – № 1. – 25 с. – Режим доступу до журн.: <https://mspss.org.ua/index.php/journal/article/download/123/99/>
3. Наказ Міністерства охорони здоров'я України «Про затвердження нормативно – правових документів з питань трансплантації» від 25.09.2000 р. – № 226.
4. Biological Response of Biphasic Hydroxy Apatite/Tricalcium Phosphate Scaffolds Ontended for Low Load-Bearing Orthopaedic Applications / [F. Baghbani, F. Moztarzadeh, A. Gafari Nazari et al.] // *Advanced Composites Letters*. – 2012. – Vol. 21. – Iss. 1.
5. 3D bioactive composite scaffolds for bone tissue engineering / [G. Turnbull, J. Clarke , F. Picard et al.] // *Bioactive Materials*. – 2018. – № 3. – P. 278–314.
6. A review of bioactive glasses: Their structure, properties, fabrication, and apatite formation / [Kaur G., Pandey O.P., Singh K. et al.] // *J. Biomed Mater Res*. – 2014. – № 102A. – P. 254–274.
7. Патент UA №105992 С2, МПК С03С 8/12. Біоактивне склокристалічне покриття / Саввова О.В.. – 2014.
8. Мисула І.Р. ДВНЗ “Тернопільський державний медичний університет імені І. Я. Горбачевського” Кістково-пластичні матеріали для заміщення дефектів щелеп: від історії до сьогодення. / І.Р. Мисула, О.В. Скочило. // *Шпитальна хірургія*. – 2013. – 3.
9. Біоактивні матеріали для регенерації кісткової тканини : навч. посібник / О. В. Саввова, Г. К. Воронов, О. І. Фесенко, Ю. О. Смирнова. – Харків : ХНУМГ ім. О. М. Бекетова, 2021. – 142 с. – (Харків. нац. ун-т міськ. госп-ва ім. О. М. Бекетова).
10. Real-time imaging of coating growth during plasma electrolytic oxidation of titanium / E. Matykina, A. Berkani, P. Skeldon [et al.] // *Electrochimica Acta*. – 2007. – Vo. 53. – P. 1987–1994.
11. Дослідження умов нанесення вольфраму на оксидно-керамічні носії [Електронний ресурс] / В.О. Головенко, О.О. Калініченко, К.В. Роєнко, Л.О. Сніжко // *Інтегровані технології та енергозбереження*. – 2020. – № 3. – ISSN 2708-0625 (online). – Режим доступу до журн.: https://alt-print.com/docs/Ti_ds_ru.pdf.
12. Biomaterials for Tissue Engineering Applications. A Review of the Past and Future Trends [Електронний ресурс] / A. Burdick, R.L. Mauck // *Springer-Verlag Wien*. – 2011. – № X. – P. 564. – DOI 10.1007/978-3-7091-0385-2.
13. Дедух Н.В. Остеоінтеграція кісткової тканини з титановими імплантатами / Н.В. Дедух, С.В. Малишкіна // *Ортопедія, травматологія и протезирование*. – 2010. – No1. – P. 115–123.

References

1. Lubinets D. Spetsialna dopovid Upovnovazhenoho Verkhovnoi Rady Ukrainy z Prav liudyny shchodo doderzhannia prav osib, yaki postrazhdaly vnaslidok zbroinoi ahresii Rosiiskoi Federatsii proty Ukrainy: Prava hromadian, yaki postrazhdaly vnaslidok zbroinoi ahresii proty Ukrainy [Elektronnyi resurs] / Dmytro Lubinets. – Rezhym dostupu do zhurn.: <https://ombudsman.gov.ua/report-2022/postrazhdali-vid-zbroinoi-ahresii-rosiiskoi-federatsii>
2. Transplantatsiia orhaniv v Ukraini – istoriia v osobystostiakh ta podiiah Pratsi NTSh / [Kobza I., Chopiak V., Zhuk R., Petrov V.]. – *Medychni nauky*, 2018. – T. 52. – № 1. – 25 s. – Rezhym dostupu do zhurn.: <https://mspss.org.ua/index.php/journal/article/download/123/99/>
3. Nakaz Ministerstva okhorony zdorovia Ukrainy «Pro zatverdzhennia normatyvno – pravovykh dokumentiv z pytan transplantatsii» vid 25.09.2000 r. – № 226.
4. Biological Response of Biphasic Hydroxy Apatite/Tricalcium Phosphate Scaffolds Ontended for Low Load-Bearing Orthopaedic Applications / [F. Baghbani, F. Moztarzadeh, A. Gafari Nazari et al.] // *Advanced Composites Letters*. – 2012. – Vol. 21. – Iss. 1.
5. 3D bioactive composite scaffolds for bone tissue engineering / [G. Turnbull, J. Clarke , F. Picard et al.] // *Bioactive Materials*. – 2018. – № 3. – P. 278–314.
6. A review of bioactive glasses: Their structure, properties, fabrication, and apatite formation / [Kaur G., Pandey O.P., Singh K. et al.] // *J. Biomed Mater Res*. – 2014. – № 102A. – P. 254–274.
7. Patent UA №105992 S2, MPK S03S 8/12. Bioaktyvne sklokrystalichne pokryttia / Savvova O.V.. – 2014.

8. Mysula I.R. DVNZ "Ternopil'skyi derzhavnyi medychnyi universytet imeni I. Ya. Horbachevskoho" Kistkovo-plastychni materialy dlia zamishchennia defektiv shchelep: vid istorii do sohodennia. / I.R. Mysula, O.V. Skochylo. // Shpytalna khirurgiia. – 2013. – 3.
9. Bioaktyvni materialy dlia rehenratsii kistkovoï tkanyny : navch. posibnyk / O. V. Savvova, H. K. Voronov, O. I. Fesenko, Yu. O. Smyrnova. – Kharkiv : KhNUMH im. O. M. Beketova, 2021. – 142 c. – (Kharkiv. nats. un-t misk. hosp-va im. O. M. Beketova).
10. Real-time imaging of coating growth during plasma electrolytic oxidation of titanium / E. Matykina, A. Berkani, P. Skeldon [et al.] // *Electrochimica Acta*. – 2007. – Vo. 53. – P. 1987–1994.
11. Doslidzhennia umov nanesennia volframu na oksydo-keramichni nosii [Elektronnyi resurs] / V.O. Holovenko, O.O. Kalinichenko, K.V. Roienko, L.O. Snizhko // *Intehrovani tekhnolohii ta enerhozberezhennia*. – 2020. – № 3. – ISSN 2708-0625 (online). – Rezhym dostupu do zhurn.: https://alt-print.com/docs/Ti_ds_ru.pdf.
12. Biomaterials for Tissue Engineering Applications. A Review of the Past and Future Trends [Elektronnyi resurs] / A. Burdick, R.L. Mauck // Springer-Verlag Wien. – 2011. – № X. – P. 564. – DOI 10.1007/978-3-7091-0385-2.
13. Diedukh N.V. Osteointehratsiia kistkovoï tkanyny z tytanovymy implantatamy / N.V. Diedukh, S.V. Malyshkina // *Ortopediya, travmatolohiia y protezyrovanye*. – 2010. – No1. – P. 115–123.