

УДК 549.07/753.1:53/ 533.9; 538.9

Механохимический синтез гидроксилapatита с замещениями для нанесения покрытий на медицинские имплантаты методом высокочастотного магнетронного распыления

М. В. ЧАЙКИНА¹, В. Ф. ПИЧУГИН², М. А. СУРМЕНЕВА², Р. А. СУРМЕНЕВ²¹Институт химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения РАН, ул. Кутателадзе, 18, Новосибирск 630090 (Россия)E-mail: chaikinam@solid.nsc.ru²Томский политехнический университет, проспект Ленина, 30 Томск 634050 (Россия)E-mail: pichugin@tpu.ru

(Поступила 13.05.09; после доработки 21.07.09)

Аннотация

Представлены данные механохимического синтеза однофазного гидроксилapatита (ГА) с замещением фосфата на силикат-ион состава $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_{4.28}(\text{SiO}_4)_{1.72}(\text{OH})_{0.28}$ для использования его в качестве материала мишени для высокочастотного магнетронного распыления. Элементный состав покрытия, наносимого на титановые подложки типа Ti6Al4V, которые используются в качестве медицинских имплантатов, подобен элементному составу мишени. По данным ИК-спектроскопии, ионы SiO_4^{4-} встроены в кристаллическую решетку покрытия, которая, согласно данным РФА, имеет структуру ГА. Покрытие Si-ГА предположительно имеет аморфно-кристаллическую структуру.

Ключевые слова: гидроксилapatит с замещениями, механохимический синтез, покрытия имплантатов, магнетронное распыление

ВВЕДЕНИЕ

В последние десятилетия во всем мире ведутся обширные поиски биосовместимых материалов с целью использования их в травматологии, ортопедии и стоматологии [1]. В задачу этих исследований входит получение материалов, способных сохранять функциональные свойства в течение предусмотренного срока эксплуатации, не оказывая отрицательного воздействия на организм. Исследования развиваются в направлениях получения материалов на основе простых веществ и соединений с разной степенью биологической активности: биоинертных, биоактивных и биорезорбируемых [2]. Реестры новых биосовместимых материалов постоянно пополняются, однако изоморфные разновидности

апатита остаются наиболее перспективным биосовместимым материалом, как в виде стехиометрического чистого гидроксилapatита (ГА), так и с различными замещениями [3]. Неослабевающий интерес к ГА объясняется идентичностью его структуры с минеральной составляющей костной ткани человека, которая представлена ГА $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ с частичным замещением фосфата на ион карбоната и включением в решетку различных элементов в виде микропримесей [4].

В настоящее время большинство работ направлено на улучшение биоактивных свойств ГА. Одним из подходов для решения этой задачи служит химическая модификация ГА. В силу специфики использования материала в медицине выбор возможных допантов крайне ограничен. Анионы оксида кремния (SiO_4^{4-})

могут быть предложены в качестве возможного модификатора синтетического ГА, так как являются естественной компонентой межтканевой жидкости.

Синтез апатита заданного состава представляет собой непростую задачу. К традиционным методам его синтеза относятся следующие: получение из растворов [4, 5]; керамический метод – путем отжига реакционной смеси при температуре 900–1000 °С [6]; гидротермальный [7]. Проблема синтеза ГА из растворов и гидротермальными способами связана не только со сложностью получения однофазного продукта заданного состава и трудоемкостью, но и с малым выходом продукта [5, 7]. Термический метод также считается трудоемким, поскольку для получения однофазного продукта синтез проводится в несколько этапов – с перетиранием и повторным отжигом.

В отличие от традиционных весьма перспективен механохимический метод синтеза, где в качестве исходных соединений используются гидроксиды или гидратированные соли [8]. Механохимический синтез в таких системах обычно идет в твердой фазе, но кристаллизационная вода исходных веществ и образующаяся в результате кислотно-основных реакций принимает участие в процессе взаимодействия компонентов. Благодаря этому облегчается получение конечного продукта при меньших механических нагрузках. Этот подход известен как “мягкий механохимический синтез” [9, 10].

В последние годы появился ряд публикаций, посвященных различным вариантам механохимического метода синтеза ГА [11–14]. Однако авторам этих работ не удалось получить апатит в виде кристаллического продукта при синтезе из смеси в твердом состоянии непосредственно в мельнице. В некоторых работах реакцию синтеза проводят в жидкой фазе [11] либо в качестве исходных материалов используют $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и P_2O_5 , [12], что тоже близко к жидкофазному синтезу вследствие быстрой гидратации оксида фосфора. При жидкофазном синтезе механические воздействия сводятся к перемешиванию компонентов, поэтому их едва ли можно отнести к механохимическим методам. Авторы работы [13] подвергали реакционную смесь после ме-

ханической активации гидротермальной обработке, а в работе [14] после многочасовой механической активации проводился отжиг реакционной смеси при 1373 К.

Гидроксилapatит и β -трикальцийфосфат $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ могут использоваться в качестве материала для получения биокерамики, но только при условии отсутствия высоких механических нагрузок. Наиболее перспективное направление – это использование ГА в качестве покрытия для увеличения биоактивных свойств поверхности имплантатов, изготовленных из материалов с многократно подтвержденными медицинскими показателями.

К основным методам, используемым для формирования покрытий, относятся следующие: 1) плазменное напыление [15]; 2) метод лазерной абляции [16]; 3) методы, основанные на кристаллизации покрытий из различных растворов [17]; 4) высокочастотное (ВЧ-) магнетронное распыление [18, 19]. В ряде методов при нанесении покрытия исходное вещество изменяется, и покрытие представляет собой новую, часто многофазную, систему. Например, покрытие, нанесенное микродуговым разрядом на титановые имплантаты, состоит из двойной соли фосфата титана кальция ($\text{CaTi}_4(\text{PO}_4)_6$, TiP_2O_7 , CaTiO_4) и оксида титана [20]. Важно, чтобы применяемый метод позволял сохранять химический состав исходного материала (ГА) при нанесении на имплантат покрытия. Метод ВЧ-магнетронного распыления отвечает этому требованию, более того, он позволяет варьировать как элементный состав покрытия путем изменения состава исходной мишени для распыления, так и параметры напыления (мощность разряда, рабочий газ и др.) [21]. Другое неоспоримое преимущество этого метода – высокая адгезионная прочность покрытий.

Ионы кремния играют активную роль в организации соединительной костной ткани, поэтому биологически активные материалы, содержащие кремний, находят все более широкое применение в клинической практике [22, 23]. Синтезу апатита с включением в структуру силикатной группы посвящен ряд работ, где параметры замещения варьируют в пределах $0 < x < 1$ для состава апатита $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3 - x(\text{SiO}_4)_x\text{O}_{(1-x)/2}$ [24, 25].

Значительный интерес в нашей работе представляло исследование предела замещения фосфата на SiO_4^{4-} -группу при механохимическом синтезе ГА и последующее изучение его в качестве материала для покрытия имплантата методом ВЧ-магнетронного распыления. Количество заместителя в апатите определяется параметрами кристаллической решетки и соотношением ионных радиусов компонентов синтезируемого продукта. При гетероионном замещении трехвалентной фосфатной группы на четырехвалентный силикатный анион в структуре ГА $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ появляются вакансии в положении гидроксильной группы на оси b_3 [4]. Предел вакантных мест ОН-групп, ограничивающих количество замещающего аниона, пока не определен. Однако некоторое их количество в структуре необходимо, поскольку в противном случае структура апатита “разваливается” и образуется β -трикальцийфосфат $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ или другие фазы [4]. Согласно данным авторов [26], фосфатное покрытие, содержащее 4.9 мас. % кремния, получено при магнетронном распылении из двух отдельных мишеней – чистого кремния и синтезированного незамещенного ГА. С использованием механохимического метода нами синтезирован образец ГА, в котором кремний замещал ион фосфора также в количестве 4.9 мас. %, но непосредственно в решетке апатита, состав которого соответствовал формуле $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_{4.28}(\text{SiO}_4)_{1.72}(\text{OH})_{0.28}$. В этом случае в структуре еще остается малая часть ОН-группы по сравнению со стехиометрией $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$.

Цель данной работы – исследование возможности использования механохимически синтезированного ГА с максимально возможным замещением фосфатного иона на SiO_4^{4-} в качестве материала мишени для распыления в плазму магнетронного разряда при нанесении покрытий на медицинские имплантаты методом ВЧ-магнетронного распыления [21].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Механохимический синтез (МХС) ГА проводился в планетарной мельнице АПФ в двух стальных барабанах вместимостью 750 мл.

Стальные шары массой 1 кг (соотношение массы шаров к массе шихты 10 : 1.1) загружали в каждый охлаждаемый водой барабан. Частота вращения барабанов активатора составляла 900 мин^{-1} . Мощность мельницы позволяла получить готовый продукт в нанокристаллическом состоянии без последующей термообработки.

Перед синтезом образцов проводилась предварительная “автофутеровка” внутренней части барабанов и шаров смесью идентичного состава во избежание “натирания” железа. С этой целью реакционная смесь активировалась в мельнице в течение 30 с, при этом стенки барабанов и шары покрывались составом смеси. Остаток смеси, не покрывающий рабочие поверхности мельницы, выбрасывался, и загружалась реакционная смесь для последующего синтеза. Анализ синтезированного апатита на приборе Varian AA-280FS показал, что содержание железа составляло 0.04 % при относительной ошибке 1 %.

Для синтеза ГА с частичным замещением фосфата на ион SiO_4^{4-} использовали реактивы $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, CaO , $\text{SiO}_2 \cdot 0.59\text{H}_2\text{O}$ квалификации “ч.” и “ч. д. а.”. Фазовый состав исходных веществ контролировали данными рентгенофазового анализа (РФА), а содержание воды в оксидах кремния и кальция определяли по данным дифференциально-термического анализа (ДТА) на приборе Netsch-STA-409. Согласно данным ДТА, оксид кальция в исходном состоянии содержал более 20 % воды, основная часть которой удалялась в интервале температур 400–500 °С с максимумом при 482.7 °С, и CO_2 (1.75 %), который удалялся в температурном интервале 600–700 °С. Вследствие этого для синтеза каждой порции ГА оксид кальция отжигался и использовался в отожженном виде. Аморфный гидратированный оксид кремния ($S_{\text{уд}} = 420 \text{ м}^2/\text{г}$) содержал сорбированную на поверхности воду, которая удалялась при температурах вплоть до 900 °С, начиная с эндопика при 57 °С и экзопика при 109 °С. По данным ДТА рассчитано количество воды и определен состав оксида кремния, который соответствовал формуле $\text{SiO}_2 \cdot 0.59 \text{ H}_2\text{O}$.

Механохимический синтез кремнийзамещенного ГА (Si-ГА) проводился по реакции

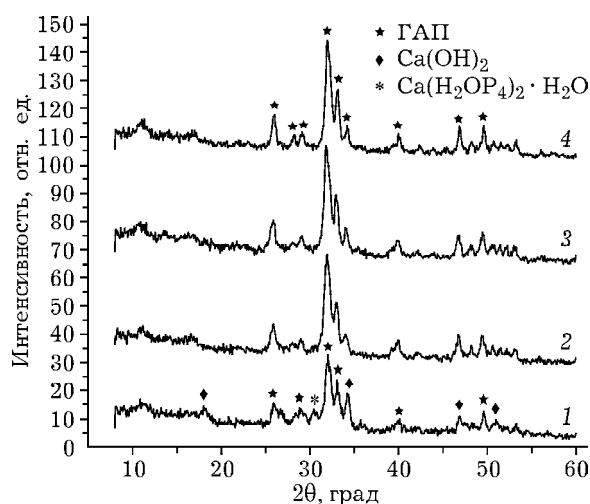
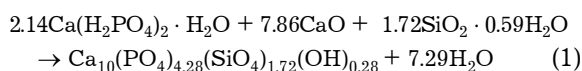


Рис. 1. Рентгенограммы реакционной смеси синтеза ГАП при различном времени мехактивации.



Массовый состав шихты в соответствии с отношением компонентов данного уравнения составлял 53.94 г $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 44.08 г CaO , 12.16 г $\text{SiO}_2 \cdot 0.59\text{H}_2\text{O}$ (суммарное количество 110.18 г).

Для выбора оптимального времени синтеза был изучен процесс активации реакционной смеси в течение 3, 6, 9 и 12 мин. Фазовый состав смеси, активированной в течение различного времени, определялся данными РФА. Установлено, что уже через 3 мин активации появляются рефлексы апатита (рис. 1). На дифрактограмме этого образца остался лишь один слабый рефлекс исходного фосфата кальция, но обнаружены слабые рефлексы гидроксида кальция, который образуется из оксида кальция в процессе активации смеси. Четкая дифрактограмма с рефлексами апатита и отсутствием других фаз получена после активации смеси в течение 12 мин. На основании полученных данных механическую активацию реакционной смеси при синтезе ГА с частичным замещением фосфата на ион силиката проводили в течение 12 мин.

Мишень для ВЧ-магнетронного распыления диаметром 220 мм и толщиной 10 мм была приготовлена по керамической технологии путем прессования порошка при давлении 70 МПа и дальнейшего отжига полученной пресс-формы при температуре 1100 °С в течение 1 ч на воздухе. В качестве подложек для напыления использовались монокристал-

лы KBr особой чистоты и кремниевые пластины, а также сплав титана Вt6 (Ti6Al4V).

Для напыления покрытий использовалась промышленная установка 08ПХО-100Т-005 с магнетронным источником (5.28 МГц). Для формирования покрытий установлены следующие параметры: рабочее давление – 0.1 Па (предельное разрежение в вакуумной камере 10^{-4} Па), расстояние между мишенью и подложками – 40 мм, время напыления – 6 ч, рабочий газ – аргон, мощность ВЧ-генератора – 290 Вт.

Исследования морфологии и элементного состава материала мишени и покрытий, полученных при распылении мишени из Si-ГА, который образовался по реакции (1), проводились с использованием электронного микроскопа Quanta 200 ESEM FEG (фирма FEI, США) со встроенной приставкой энергодисперсионного рентгеновского анализа (EDX). Фазовый состав сформированного покрытия Si-ГА и материала мишени определен с использованием РФА (дифрактометр Shimadzu XRD-7000). Для выявления химических связей фосфатной и замещающей групп применялся метод инфракрасной спектроскопии (ИКС) с использованием прибора Thermo Nicolet 5700 в диапазоне $400\text{--}4000\text{ см}^{-1}$. Для изменения структуры покрытий их нагревали на воздухе до температуры 500 °С.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

По данным РФА, механохимически синтезированный апатит состава $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_{4.28}(\text{SiO}_4)_{1.72}(\text{OH})_{0.28}$ представляет собой однофазный продукт (см. рис. 1). Для изготовления мишени синтезировано 2 кг такого ГА. Мишень, полученная по описанной выше методике из механохимически синтезированного Si-ГА, представляет собой достаточно прочную керамику, что позволяет проводить равномерное напыление на подложки.

Типичная морфология покрытий, полученных при ВЧ-распылении на подложке из сплава титана Вt6 (Ti6Al4V), представлена на рис. 2. Установлено, что сформированные методом ВЧ-магнетронного распыления покрытия сплошные, плотные, без видимых дефектов поверхности.

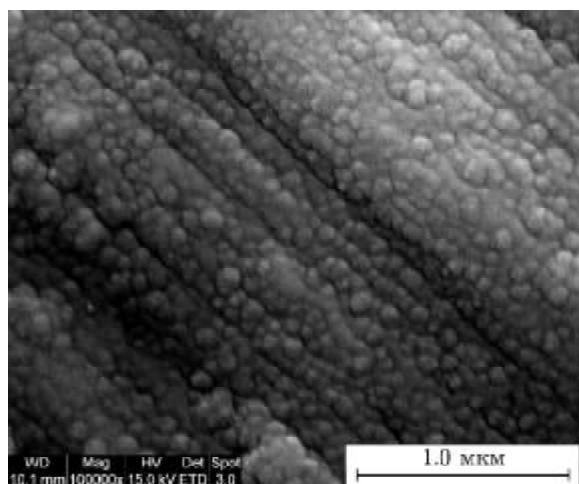


Рис. 2. Электронно-микроскопическое изображение поверхности покрытия Si-ГА ($x = 1.72$), осажденного ВЧ-магнетронным распылением мишени Si-ГА.

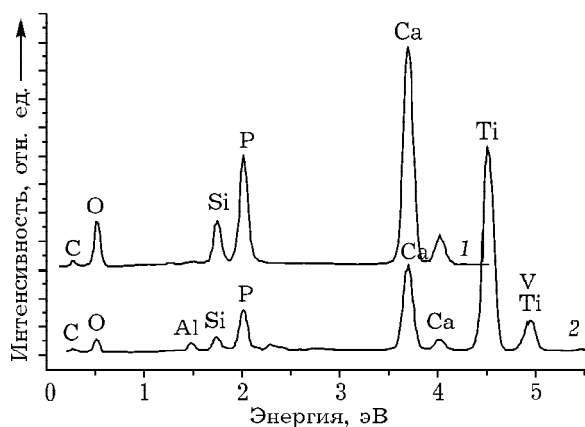


Рис. 3. EDX-спектры материала мишени Si-ГА ($x = 1.72$) (а) и высокочастотного магнетронного покрытия (подложка Вт6) (б).

На рис. 3 представлены EDX-спектры материала мишени Si-ГА ($x = 1.72$) и покрытий, нанесенных на подложку Вт6 ВЧ-магнетронным распылением мишени Si-ГА. Как в материале мишени, так и в покрытии содержатся углерод, кислород, кальций, фосфор и кремний; остальные элементы относятся к составу подложки. Согласно данным EDX-анализа, отношение кальция к фосфору для покрытия ($Ca/P = 1.42$) меньше по сравнению с таковым для материала мишени ($Ca/P = 1.89$). Использование метода ВЧ-магнетронного распыления многокомпонентных мишеней может влиять на элементную концентрацию вследствие взаимодействия частиц в плазме. В работе [27] отмечено, что иону

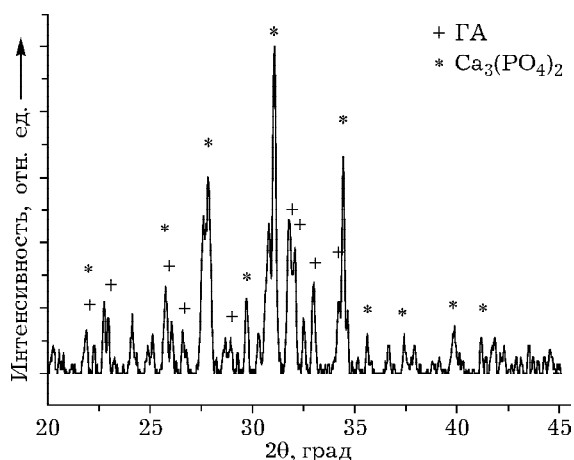


Рис. 4. Рентгенограмма материала керамической мишени Si-ГА при замещении $x = 1.72$.

PO_4^{3-} легче достичь поверхности подложки, чем иону Ca^{2+} , что приводит к уменьшению отношения Ca/P . Кроме того, в результате бомбардировки покрытия частицами может происходить реорганизация структуры путем образования дефектов и распыления формируемой поверхности, что также может привести к изменению химического состава покрытия относительно состава материала мишени.

На рис. 4, 5 представлены рентгенограммы материала керамической мишени и покрытия Si-ГА с замещением ($x = 1.72$), сформированного на подложках из кремния и титанового сплава Вт6 методом ВЧ-магнетронного распыления.

Согласно данным РФА, материал мишени (см. рис. 4) состоит из двух фаз: α -трикальцийфосфата $\alpha-Ca_3(PO_4)_2$ с преимущественной кристаллографической ориентацией (170) при 30.7° [28] (09-348 JCPDS) и ГА с максимальным рефлексом при 31.7° (211) (09-432 JCPDS). Исходный же порошок Si-ГА, полученный методом МХС, имеет однофазный состав со структурой ГА (см. рис. 1). Таким образом, в отличие от исходного порошка материал мишени представляет собой смесь двух фаз: кристаллический ГА и α -трикальцийфосфат. Рефлексов, соответствующих CaO, не обнаружено.

Рентгенограммы покрытий снимались в режиме скользящего пучка. На рентгенограммах покрытия (см. рис. 5, а) на подложке из кремния до и после нагрева присутствуют только рефлексы, соответствующие ГА 25.9°

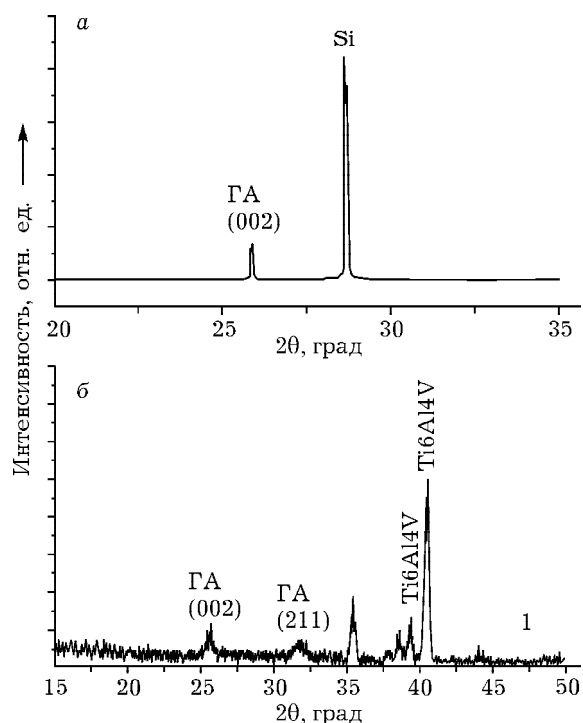


Рис. 5. Рентгенограммы покрытия Si-ГА ($x = 1.72$) на подложке из кремния (а) и Ti6Al4V (б).

(002) и кремнию 28.7° (100), согласно базе данных JCPDS [28]. Процесс напыления приводит к смене преимущественной ориентации кристаллических граней формирующегося продукта с (211) на (002). Отсутствие рефлексов, соответствующих $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, который присутствует в материале мишени, позволяет предположить, что либо данная фаза присутствует в покрытии в аморфном состоянии, либо интенсивность данных рефлексов отно-

сительно рефлекса подложки незначительна. Отжиг покрытия Si-ГА до температуры 500°C на воздухе приводит только к снижению интенсивности рефлекса (002) при 25.9° .

На рентгенограмме покрытий Si-ГА ($x = 1.72$) на подложке Ti6Al4V присутствуют рефлексы материала подложки (44-1294 JCPDS) и ГА (см. рис. 5, б). Других фаз, таких как CaO и $\alpha\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, не выявлено. Таким образом, покрытия Si-ГА имеют предположительно смешанную аморфно-кристаллическую структуру.

На ИК-спектрах материала мишени Si-ГА (рис. 6, кривая 1) присутствуют полосы поглощения, соответствующие ГА [4]: 1) при 1058 и 950 см^{-1} (асимметричные ν_3 и симметричные ν_1 валентные колебания связей PO_4^{3-} фосфатного тетраэдра в структуре апатита соответственно); дублет полос поглощения при частотах $600\text{--}550\text{ см}^{-1}$ обусловлен асимметричными деформационными ν_2 колебаниями связей P-O; 2) полоса поглощения при 3570 см^{-1} обусловлена валентными колебаниями групп OH^- . Кроме того, на ИК-спектрах имеются также полосы поглощения, характерные для колебания связей Si-O и C-O. Полоса поглощения колебания связей силикатной группы в структуре апатита с частотой 510 см^{-1} обусловлена деформационными колебаниями связей Si-O; валентные колебания этих связей могут перекрываться с интенсивной полосой поглощения фосфатной группы в области частот $900\text{--}1200\text{ см}^{-1}$. Полоса поглощения при 880 см^{-1} относится к деформационному колебанию

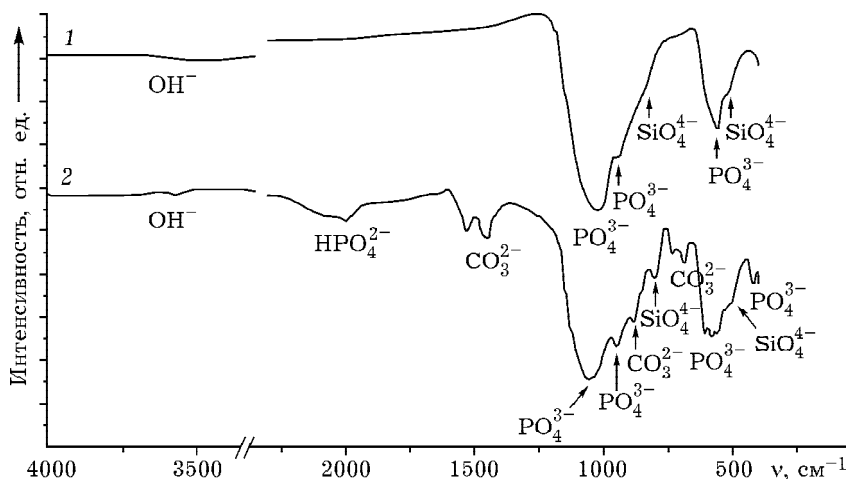


Рис. 6. ИК-спектры поглощения материала мишени (а) и покрытия Si-ГА ($x = 1.72$), осажденного методом ВЧ-магнетронного распыления (б).

связей С–О карбонатной группы в структуре апатита, а широкая полоса поглощения в области спектра $1400\text{--}1550\text{ см}^{-1}$ обусловлена валентными колебаниями этих связей.

На ИК-спектрах покрытий (см. рис. 6, кривая 2) также присутствуют полосы поглощения, соответствующие Si–ГА: 1) при 1025 и 950 см^{-1} (асимметричные ν_3 и симметричные ν_1 валентные колебания связей PO_4^{3-} фосфатного тетраэдра), при 560 см^{-1} (асимметричные деформационные ν_2 колебания связей Р–О); 2) при 3570 см^{-1} (валентные колебания групп OH^-) – в структуре ГА. Отсутствие деформационных колебаний связей Р–О в области дублета при 597 см^{-1} означает, что структура апатита еще не сформировалась. Широкая полоса поглощения в области $1400\text{--}1500\text{ см}^{-1}$, характерная для валентных колебаний групп С–О, также отсутствует.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Механохимическим методом синтезирован гидроксилapatит с замещением 1.72 моль PO_4^{3-} на анион SiO_4^{4-} состава $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_{4.28}(\text{SiO}_4)_{1.72}(\text{OH})_{0.28}$, или 4.9 мас. % в пересчете на кремний, для использования в качестве материала мишени для ВЧ-магнетронного распыления. По данным РФА и ИК-спектроскопии, полученный продукт однофазный, с достаточно четкими рефлексами и полосами поглощения, характерными для структуры апатита.

В процессе изготовления мишени из порошка Si–ГА состава $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_{4.28}(\text{SiO}_4)_{1.72}(\text{OH})_{0.28}$ по керамической технологии при спекании пресформы при $1100\text{ }^\circ\text{C}$ ее фазовый состав изменяется и отличается от состава исходного порошка: в составе материала мишени помимо ГА присутствует α -трикальцийфосфат. Данные ИК-спектроскопии показывают, что SiO_4^{4-} -группы встроены в кристаллическую решетку материала мишени.

Элементный состав покрытий, осажденных ВЧ-магнетронным распылением керамической мишени, которая приготовлена спеканием порошка Si–ГА по керамической технологии, подобен составу мишени. Данные ИК-спектро-

скопии свидетельствуют о том, что ионы SiO_4^{4-} встроены в кристаллическую решетку покрытия, которая, по данным РФА, имеет структуру ГА. Структура покрытий Si–ГА, сформированных методом ВЧ-магнетронного распыления при заданных параметрах напыления, предположительно аморфно-кристаллическая.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 08-02-12133-офи.) и ФЦП (проект № 2009-02-1.2-00-13, гос. контракт № 02.512.11.2285).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Карлов А. В., Шахов В. П. Системы внешней фиксации и регуляторные механизмы оптимальной биомеханики. – Томск : СГТУ, 2001.
- 2 Хенч Л., Джонс Д. Мир биологии и медицины. – М. : Техносфера, 2007.
- 3 Шпак А. П., Карбовский В. Л., Трачевский В. В. Апатиты. – Киев : Академперіодика, 2002.
- 4 Elliott C. Structure and Chemistry of Apatite and Other Calcium Orthophosphates. – Amsterdam etc.: Elsevier, 1994.
- 5 Hayek E., Newesley H. // *Inorgan. Syntheses*. – 1963. – V. VII. – P. 63.
- 6 Kreidler F. R., Hummel F. A. // *Amer. Mineral*. – 1970. – № 1. – P. 170.
- 7 Perloff A., Posner A. S. // *Inorgan. Syntheses*. – 1960. – V. 6. – P. 16.
- 8 Чайкина М. В. Механохимия природных и синтетических апатитов. Новосибирск : ГЕО, 2002.
- 9 Чайкина М. В., Шапкин В. Л. // *Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук*. – 1978. – № 3. – С. 96.
- 10 Аввакумов Е. Г. // *Химия уст. разв.* – 1994. – Т. 2, № 6. – С. 558.
- 11 Nakamura S., Isobe T., Senna M. // *J. Nanoparticle Res.* – 2001. – № 3. – P. 57.
- 12 Nemoto R., Nakamura S., Isobe T., Senna M. // *J. Sol-Gel Sci. Technol.* – 2001. – V. 21. – P. 7.
- 13 Liao Jiefan, Hamada Kenji, Senna Mamoru // *J. Mater. Synth. Proc.* – 2000. – № 8. – P. 305.
- 14 Nikčević V., Mitrić M., Uskoković D. // *X Int. Science of Sintering: Current Problem Trends/ M. Ristić (Ed.)*. – Beograd, 2003. – P. 209.
- 15 Sun L., Berndt C. C., Gross K. A., Kucuk A. // *J. Biomater. Res.* – 2001. – V. 58. – P. 570.
- 16 Nelea V., Morosanu C., Iliescu M., Mihailescu I. // *Appl. Surf. Sci.* – 2004. – V. 173. – P. 346.
- 17 Xu G., Aksay I., Groves J. // *J. Amer. Chem. Soc.* – 2001. – V. 123. – P. 2196.
- 18 Пичугин В. Ф., Никитенков Н. Н., Шулепов И. А. и др. // *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*. – 2006. – № 7. – С. 72.
- 19 Wahl E. van der, Wolke J. G. C., Jansen J. A., Vredenberg A. M. // *J. Appl. Surf. Sci.* – 2005. – V. 246. – P. 183.
- 20 Шашкина Г. А., Шаркеев Ю. П., Колобов Ю. Р. // *Перспективные материалы*. – 2005. – № 1. – С. 41.

- 21 Пичугин В. Ф., Ещенко Е. В., Сурменев Р. А. и др. // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2007. – № 11. – С. 5.
- 22 Carlisle I. E. M. // Biochem. Elem. – 1984. – № 3. – P. 257.
- 23 Мансурова Л. А., Воронков М. Г., Слуцкий Л. И. и др. // БЭБиМ. – 1983. – № 9. – С. 97.
- 24 Розанцев Г. М., Заславская Л. В., Белоусова Е. Е. // Журнал неорганической химии. – 2005. – Т. 50. – С. 357.
- 25 Sprio S. // Mater. Sci. Eng. – 2008. – V. 28. – P. 179.
- 26 Thian E. S., Huang J., Best S. M. et al. // Ibid, 2007. – V. 27. – P. 251.
- 27 Yonggang Ya., Wolke J. G. C., Yubao L., Jansen J. A. // J. Mater. Sci. Med. – 2007. – V. 18, № 6. – P. 1061.
- 28 (09-348 JCPDS); (09-432 и 27-1402) Database Joint Committee on Powder Diffraction / Standards (JCPDS).