

Свойства гидроксиапатитных покрытий на металлооксидных носителях

В.В. Стариков*

Национальный технический университет «ХПИ», ул. Фрунзе, 21, 61002 Харьков, Украина

(Получено 23.03.2016; в отредактированной форме – 10.06.2016; опубликовано online 21.06.2016)

Методом высокочастотного магнетронного распыления при использовании гидроксиапатитной и трикальцийфосфатной мишеней было сформировано гидроксиапатитное покрытие $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ на окисленной поверхности ниобия. Исследована структура, субструктура и механические свойства системы Nb-Nb₂O₅-ГАП методами рентгеновской дифрактометрии, атомно-силовой микроскопии, наноиндентирования, а также дана оценка напряженного состояния в такой системе. Синтезированная пленка гидроксиапатита имела следующие характеристики: коэффициент термического расширения $\alpha_{\text{НА}} = 1 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$; модуль упругости $E_{\text{НА}} = 120 \text{ ГПа}$; адгезионная прочность не менее $0,45 \text{ кг/мм}^2$; плотность 2900 кг/м^3 . Величина механических напряжений в металлооксидной подложке при нанесении пленок гидроксиапатита составляла от 11 до 14 МПа.

Ключевые слова: Оксид, Гидроксиапатит, Магнетронное распыление, Структура, Модуль упругости, Нанотвердость, Макронапряжения.

DOI: [10.21272/jnep.8\(2\).02050](https://doi.org/10.21272/jnep.8(2).02050)

PACS numbers: 82.45.Cc, 87.19.R – , 87.85.J –

1. ВВЕДЕНИЕ

Материалы на основе гидроксиапатита (ГАП) $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ находят широкое применение в медицине, поскольку ГАП близок по химическому и фазовому составу минеральной составляющей костной ткани [1]. Серьезным препятствием для применения ГАП в качестве самостоятельного конструкционного материала при изготовлении медицинских имплантатов является низкий уровень механических свойств. Наиболее эффективным выходом из положения является нанесение покрытий ГАП на металлические имплантаты [2]. Это позволяет, с одной стороны, ограничить контакт костной ткани с более активным, по сравнению с керамикой, металлом, а с другой стороны, добиться более быстрой и полной интеграции имплантата в костную ткань после операции.

Большинство способов получения ГАП покрытий имеют существенные недостатки [3]: золь-гель-, электрофоретическое и электролитическое осаждение не обеспечивают достаточную воспроизводимость элементного и фазового состава и его однородность. Существует проблема загрязнения покрытий компонентами растворов, а также их недостаточной адгезии вследствие загрязнения подложек. Для повышения степени кристалличности таких покрытий, как правило, требуется дополнительная термическая обработка. Биомиметический метод обеспечивает хорошую воспроизводимость, но при этом крайне медленный и не решает проблему загрязнения покрытия и подложки. Плазменное напыление не обеспечивает фазовую однородность состава покрытий и значительно охрупчивает подложки вследствие высокой температуры струи. Максимальную воспроизводимость состава и структуры покрытий позволяют получать методы вакуумного нанесения: электронно-лучевое распыление, лазерная абляция, ионно-лучевое распыление, высокочастотное магне-

тронное распыление [4].

При нанесении ГАП покрытия на металлическую подложку одной из главных технических сложностей является низкая адгезия гидроксиапатита с металлом, в частности с титаном [5]. Для решения проблемы предлагается предварительная ультразвуковая обработка металла для измельчения зерна и повышения твердости с последующим микродуговым окислением титановой поверхности в сочетании с осаждением микрочастиц ГАП [6]. Несмотря на первые положительные результаты применения данной методики, при продолжительном функционировании имплантата поверхностный ГАП слой может полностью резорбировать. В этом случае в месте контакта остеоиндуцированной новой костной ткани с металлическим имплантатом активируются электрохимические коррозионные процессы, интенсивность которых зависит от электрической проводимости контактирующих слоев [3]. Поскольку кристаллический оксид титана обладает существенно большей электрической проводимостью по сравнению с аморфным оксидом даже меньшей толщины, последний более актуален в качестве пассивирующего покрытия перед нанесением слоя ГАП.

Формирование аморфного оксида на поверхности ряда металлов (Ti, Zr, Nb, Ta) возможно путем анодного окисления их поверхности в более мягких, по сравнению с микродуговым окислением режимах, включающих последовательные гальваностатическую и вольтстатическую стадии окисления. Слой ГАП в этом случае может быть нанесен вакуумными методами осаждения пленок.

Таким образом, для получения прочных компактных покрытий на основе ГАП с высокой фазовой и структурной однородностью наиболее перспективны методы ионного распыления, обеспечивающие наиболее полное сохранение в пленке элементного состава распыляемой мишени. Однако, несмотря на немалое количество работ, посвященных синтезу

* starik@kpi.kharkov.ua

ГАП покрытий данными методами, отсутствуют системные данные о закономерностях формирования фазового состава и субструктуры в процессе осаждения, а имеющиеся часто противоречивы. Также не до конца решена проблема адгезионной прочности покрытий ГАП на поверхности титана.

Целью работы является исследование закономерностей нанесения ГАП покрытия методом высокочастотного магнетронного распыления на металлическую подложку с аморфным оксидным слоем, а также исследование структуры, морфологии и механических свойств таких покрытий.

2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

В качестве подложек для нанесения оксидного и ГАП покрытия использовалась ниобиевая фольга, отожженная в вакууме $P \sim 10^{-3}$ Па при температуре $T = 1600$ °С в течение $\tau = 1$ ч, что позволило снизить величину механических напряжений в металле и провести очистку его поверхности.

Для формирования аморфной оксидной пленки на поверхности ниобия использовалась методика анодного окисления [7]. В результате окисления на поверхности ниобия формировалась аморфная пленка высшего оксида ниобия Nb_2O_5 . Для подтверждения этого проводился перевод оксидной пленки из аморфного состояния в кристаллическое путем фотонного отжига. После такого отжига на поверхности ниобия методом рентгеноструктурного анализа регистрировалась кристаллическая оксидная фаза Nb_2O_5 .

Получение пленок фосфатов кальция методом высокочастотного магнетронного распыления осуществляли по методике [8] из мишени стехиометрического состава с соотношением $Ca/P = 1,67$. Конденсацию пленок осуществляли на металлические и металлооксидные подложки Nb и Nb- Nb_2O_5 . При расстоянии между мишенью и подложкой 50 мм скорость роста пленок составляла около $0,2$ нм·с⁻¹. Калибровку скорости конденсации пленок производили измерением толщины пленок методом сканирующей зондовой микроскопии (Solver P47).

Рентгеновские исследования фазовой структуры проводились на дифрактометре ДРОН-2,0. Съемки осуществлялись по схеме Брега-Брентано θ - 2θ в излучении железного анода. Для устранения отражений от K_{β} -излучения применяли марганцевый фильтр. Съемка велась поточно с шагом $0,1^\circ$ и экспозицией в каждой точке 10 с в интервале углов $2\theta = 15-120^\circ$.

Толщина ГАП покрытий контролировалась с помощью интерферометра Линника, по снимкам сканирующей электронной микроскопии боковой поверхности образцов, а также по затуханию сигнала от ниобиевой подложки при проведении рентгенофлюоресцентного анализа. Морфология поверхности исследовалась с использованием атомно-силовой микроскопии (АСМ).

Для определения адгезионной прочности гетероструктур применялся стандартный метод отрыва цилиндра от поверхности. Цилиндр из нержавеющей стали (диаметром $d = 2$ мм) с очищенным торцом

приклеивался к подготовленной поверхности образцов эпоксидным клеем. Прижимное усилие при приклеивании цилиндра к поверхности $3-5$ кг/см², выдержка – 24 часа. Испытание на отрыв цилиндрических образцов производилось на машине для растяжения 2038P-005 с наибольшей предельной нагрузкой 500 Н. Испытуемая конструкция устанавливалась в держатель машины, и производилось нагружение с регистрацией усилия и фиксированием момента отрыва. После отрыва производилось оптическое исследование поверхности под микроскопом на предмет разрушения и измерение площади отрыва. Механическое напряжение, при котором произошел отрыв, рассчитывалось на основании измеренного усилия и площади разрушения.

Исследование величины напряжений, возникающих в металлооксидной подложке при нанесении плёнок гидроксиапатита, проводилось по величине изгиба подложки [9]. Расчёт можно сделать двумя способами: по анализу прогиба центральной части, либо по величине изгиба одного из концов консоли при жёсткой фиксации другого.

В работе расчет проводился вторым способом по формуле:

$$\sigma = \frac{16Ed^2y}{27tl^2}, \quad (2.1)$$

где E – модуль упругости подложки; d – толщина подложки; t – толщина плёнки; y – отклонение в конце; l – длина консоли.

Дополнительно модуль упругости и коэффициент термического расширения ГАП слоя определялся по смещению свободного конца образцов во время механического или термического нагружения при жестко закрепленном другом конце. Для расчетов величины модуля упругости и коэффициента термического расширения ниобиевой подложки брали из справочника [10].

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Рентгеновский фазовый анализ показал, что кальцийфосфатные покрытия на металлооксидной подложке Nb- Nb_2O_5 , полученные магнетронным способом, являются в основном однофазными и состоят из гидроксиапатита $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ (рис. 1). На рисунке определяются две системы дифракционных линий – сильные линии от ниобиевой подложки и слабые от пленки гидроксиапатита. Гало от аморфной оксидной пленки практически не проявляется.

Видно, что интенсивность линий ниобия на дифрактограмме отличается от литературных данных, а именно усилена линия (200). Это можно объяснить наличием текстуры прокатки, сформированной при изготовлении фольги.

Группа менее интенсивных линий совпадает с отражениями от гидроксиапатитной фазы. Однако при этом соотношение интенсивностей линий также отличается от справочных данных и указывает на присутствие текстуры (001).

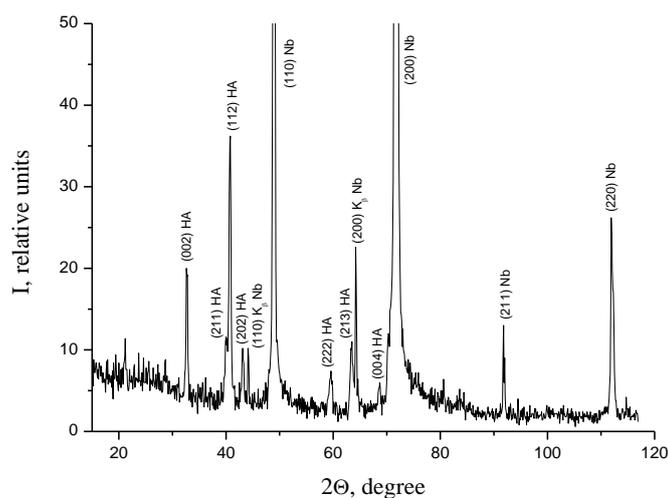


Рис. 1 – Дифрактограмма образца ниобия с окидно-гидроксиапатитным покрытием

По уширению дифракционной линии (002), расположенной на малых углах, можно оценить размер областей когерентного рассеяния L по формуле Селякова-Шерера. При съемке использовалась рентгеновская трубка с железным анодом ($\lambda = 1,93728 \text{ \AA}$), уширение линии (002) составляло $0,34^\circ$, угол линии $-\theta = 16,3^\circ$. Оценка показала, что $L = 340,6 \text{ \AA}$.

На рисунке 2 представлены АСМ сканы поверхности пластин ниобия до окисления, после нанесения оксида Nb_2O_5 толщиной 200 нм, после магнетронного нанесения слоя ГАП толщиной $\sim 1 \text{ мкм}$. В таблице 1 приведены параметры рельефа поверхности, рассчитанные аппаратными

средствами прибора ACM SOLVER P47.

Топография поверхности исходных пластин ниобия (рис. 2а) определяется периодическим полосчатым рельефом, характерным для металлических поверхностей после электрохимической полировки. Морфология поверхности характеризуется четким разделением областей с латеральными размерами 1-2 мкм, что отражает блочную структуру поликристаллической пластины ниобия. Низкие значения перепада высоты и шероховатости рельефа в пределах сканируемого участка воспроизводимо регистрируются для разных участков образца, что свидетельствует об однородности и гладкости подготовленной поверхности.

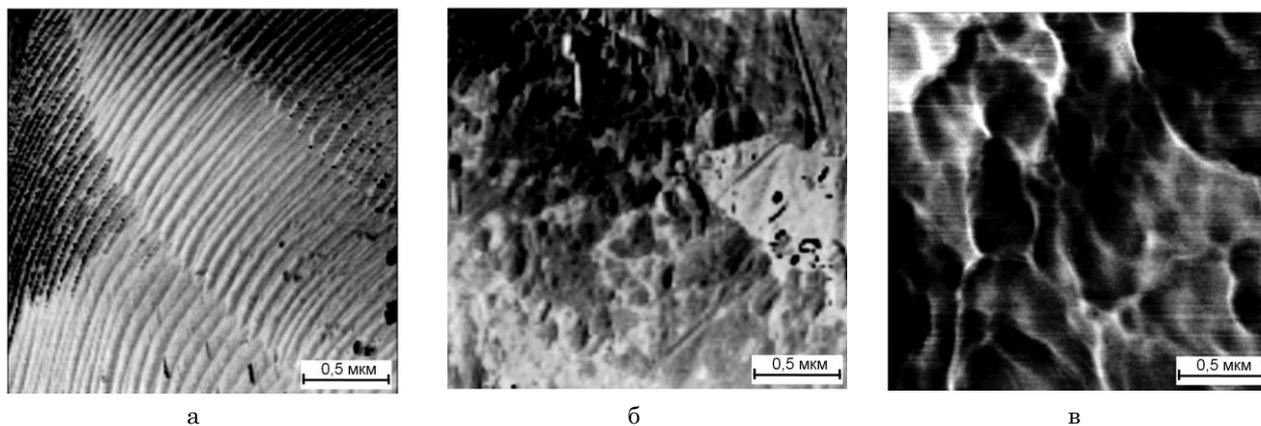


Рис. 2 – АСМ сканы поверхности Nb (а), Nb-Nb₂O₅ (б), Nb-Nb₂O₅-ГАП (в)

Таблица 1 – Параметры рельефа поверхности образцов

Характеристика образца	Шероховатость, нм	Средняя высота рельефа, нм	Перепад высоты, нм
Nb	11	29	60
Nb-Nb ₂ O ₅ (100 нм)	32	62	160
Nb-Nb ₂ O ₅ (200 нм)	8	33	65
Nb-ГАП	35	120	150
Nb-Nb ₂ O ₅ (100 нм)-ГАП	46	280	450
Nb-Nb ₂ O ₅ (200 нм)-ГАП	18	85	120

Топография поверхности окисленных пластин ниобия (рис. 2б) определяется глобулярными неоднородностями рельефа с латеральными размерами в интервале значений 0,1-0,3 мкм. При формировании на пластине ниобия слоя оксида с интегральной толщиной около 100 нм, происходит развитие рельефа поверхности вследствие формирования отдельных выступов высотой 100-160 нм. С увеличением интегральной толщины оксида до 200 нм формируется более гладкий однородный рельеф поверхности.

Для окисленных пластин ниобия с нанесенным слоем гидроксиапатита (рис. 2в) топография поверхности свидетельствует о формировании собственного рельефа, свойственного рельефу пленок аморфно-нанокристаллического гидроксиапатита. Латеральные размеры неоднородностей рельефа составляют 100-1000 нм и отражают слоистый характер роста пленки. На подложках ниобия с оксидом до 200 нм формируется более гладкая и однородная пленка ГАП.

При исследовании плотности ГАП покрытия методом малоуглового рассеяния рентгеновских лучей получено значение $\rho = 2900 \text{ кг/м}^3$, что несколько ниже плотности компактного ГАП (3140-3210 кг/м^3).

Результаты наноиндентирования образцов на различных этапах нанесения покрытий приведены в таблице 2.

Таблица 2 – Модуль упругости E и твердость H образцов

Образец	E , ГПа	H , ГПа
Nb	108,9	3,17
Nb-Nb ₂ O ₅ (100 нм)	118,1	6,59
Nb-Nb ₂ O ₅ (200 нм)	99,4	6,65
Nb-Nb ₂ O ₅ (100 нм)-ГАП	164,5	12,36
Nb-Nb ₂ O ₅ (200 нм)-ГАП	145,3	10,16

Экспериментально найденные значения модуля упругости и твердости ниобия хорошо согласуются с литературными данными [12]. Анодное окисление ниобия увеличивает его твердость почти в два раза, в то же время модуль упругости изменяется незначительно. Гидроксиапатитное покрытие обладает почти в полтора раза более высокой жесткостью и существенно более высокой твердостью по сравнению с ниобием в исходном состоянии и после анодного окисления.

Твердость H и доля упругой деформации в работе индентирования пленок ГАП на поверхности ниобиевых пластин возрастают с увеличением нагрузки, что связывается с развитостью поверхности пленок. Твердость пленок ГАП на поверхности гетероструктуры Nb-Nb₂O₅ не зависит от нагрузки в используемом диапазоне 1,0 до 2,0 мН, что является признаком компактной структуры.

При испытаниях адгезионной прочности покры-

тий для всех испытуемых образцов Nb-Nb₂O₅-ГАП разрушение происходило по границе ГАП-эпоксидный клей, что указывает на более высокую адгезию на границах Nb-Nb₂O₅ и Nb₂O₅-ГАП. Усилие разрыва системы по границе ГАП-эпоксидный клей на различных образцах составляло около 0,45 кг/мм^2 . Следовательно, адгезионная прочность гидроксиапатитного покрытия на поверхности двухслойника Nb-Nb₂O₅ была не хуже, чем указанная величина.

Поскольку металлооксидная подложка и ГАП покрытие отличаются по свойствам, в местах контакта при охлаждении образцов после высокочастотного магнетронного распыления возникают механические напряжения, которые при достижении критической величины могут привести к отслаиванию ГАП покрытия. Поэтому необходимо проводить мониторинг величины напряжений как в исходном состоянии, так и во время их изменения при термоциклировании образцов. Это позволит предотвратить возможное разрушение покрытия при стерилизации имплантатов (нагрев до 200 °С в агрессивных стерилизующих средах) и установке имплантатов в костную ткань (величина натяга 0,5 мм).

При расчётах не учитывалась толщина оксидной плёнки, поскольку она существенно меньше толщины подложки и толщины гидроксиапатитного покрытия. Расчет проводился по формуле (2.1). Параметры образцов и рассчитанные значения приведены в таблице 3.

По зависимости изгиба системы Nb-Nb₂O₅-ГАП с жестко закрепленным одним концом от величины внешней механической нагрузки, прилагаемой к свободному концу, также была сделана оценка модуля упругости гидроксиапатитного покрытия $E_{НА}$. Испытания проводились для системы с толщиной оксидного слоя 200 нм.

При тепловом воздействии на эту же систему без внешней механической нагрузки был определен его коэффициент термического расширения $\alpha_{ГАП}$. Один из концов образца также неподвижно закреплялся, а при подводе к нему тепла свободный конец изгибался. Величина изгиба определялась отличием в коэффициентах термического расширения ниобия и гидроксиапатита, поскольку толщина аморфной оксидной плёнки на ниобии была ничтожно мала по сравнению с толщиной подложки и плёнки гидроксиапатита. Используя литературные данные для ниобия ($E_{Nb} = 110 \text{ ГПа}$, $\alpha_{Nb} = 7,3 \cdot 10^{-6} \text{ К}^{-1}$) [10] получены следующие значения для гидроксиапатита: $E_{НА} = 120 \text{ ГПа}$, $\alpha_{НА} = 1 \cdot 10^{-5} \text{ К}^{-1}$. Найденное значение модуля упругости ГАП на 10-15 % ниже модуля упругости ГАП, определенного с помощью наноиндентора, что, возможно, связано с индивидуальными отличиями образцов, участвовавших в испытаниях.

Таблица 3 – Параметры образцов и рассчитанные значения напряжений в ГАП

Параметр	Образец № 1	Образец №2
Длина образца, мм	51	45
Толщина ниобиевой подложки, мкм	80	80
Толщина ГАП покрытия, мкм	1	1,66
Значение напряжения, МПа	11,2 ± 0,5	13,6 ± 0,5

Также исследовались изменения механических напряжений в системе Nb-Nb₂O₅-ГАП при изотермическом ($T = 400$ °С) и изохорическом (время выдержки $\tau = 1$ час) отжигах. Дифрактограммы, снятые после отжигов, были подобны дифрактограмме исход-

ного образца (рис. 1), что указывает на сохранение фазового состава образцов в процессе термообработки.

Результаты термических испытаний системы Nb/Nb₂O₅/ГАП приведены на рисунке 3.

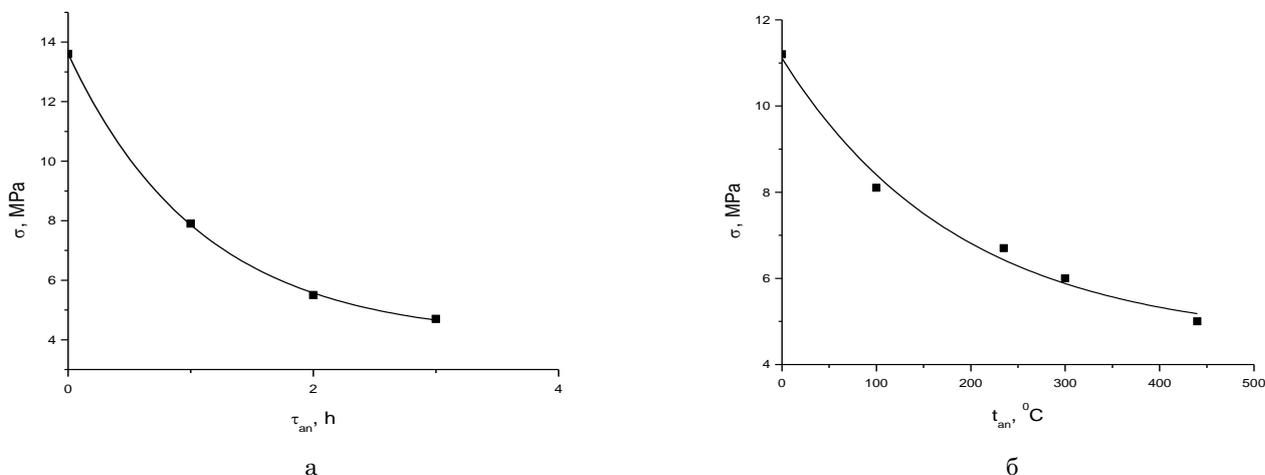


Рис. 3 – Зависимость механических напряжений в системе Nb-Nb₂O₅-ГАП от времени отжига (а), от температуры отжига (б)

В исходном состоянии напряжения обусловлены как структурным, так и термическим факторами. Кривые с разным исходным значением напряжений при изменении времени и температуры выходят на одинаковое постоянное значение напряжения $\sigma \sim 5$ МПа. Величина остаточного напряжения определяется формулой:

$$\varepsilon_{def} = \frac{\sigma}{E_{Nb}}, \quad (3.1)$$

С учетом модуля упругости ниобиевой подложки $E_{Nb} = 110$ ГПа, величина относительной деформации составляет $\varepsilon_{def} = 4,5 \cdot 10^{-5}$.

Так как величина остаточных деформаций постоянна, можно полагать, что эффект деформации обусловлен разницей величин коэффициентов теплового расширения контактирующих слоев:

$$\varepsilon_{def} = (\alpha_{HA} - \alpha_{Nb}) \cdot \Delta T, \quad (3.2)$$

По величине остаточной деформации проведена оценка коэффициента теплового расширения гидроксиапатита (предполагалось, что нагрев подложки в процессе осаждения покрытия происходил до $T \sim 400$ °С, а коэффициент теплового расширения ниобия $\alpha_{Nb} = 7,3 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$):

$$\alpha_{HA} = \frac{\alpha_{Nb} \cdot \Delta T + \varepsilon_{def}}{\Delta T}, \quad (3.3)$$

$$\alpha_{HA} = 7,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}.$$

Полученное значение коэффициента теплового расширения гидроксиапатита имеет тот же порядок величины, что и значение, рассчитанное по температурной зависимости изгиба системы Nb-Nb₂O₅-ГАП.

4. ВЫВОДЫ

Проведено комплексное исследование структуры, субструктуры и механических свойств системы Nb-Nb₂O₅-ГАП и ее отдельных слоев методами рентгеновской дифрактометрии, атомно-силовой микроскопии, измерения нанотвердости, а также набором методик по оценке напряженного состояния тонких слоев и систем на их основе.

Установлено, что при магнетронном нанесении покрытий фосфатов кальция на окисленную поверхность ниобия при использовании гидроксиапатитной и трикальцийфосфатной мишеней формируется в основном однофазное покрытие Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂.

Установлено, что пленка гидроксиапатита, полученная методом высокочастотного магнетронного распыления, имеет такие характеристики: коэффициент термического расширения $\alpha_{HA} = 1 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$; модуль упругости $E_{HA} = 120$ ГПа; адгезионная прочность гидроксиапатитного покрытия на оксиде Nb₂O₅ не хуже 0,45 кг/мм²; плотность – 2900 кг/м³.

Величина механических напряжений, которые образуются в металлоксидной подложке при нанесении пленок гидроксиапатита, лежит в интервале от 11 до 14 МПа. Исследована релаксация механических напряжений в системе Nb-Nb₂O₅-ГАП в зависимости как от температуры отжига, так и от его продолжительности.

Properties of Hydroxyapatite Coatings on Metal Oxide

V.V. Starikov

National Technical University "KhPI", 21, Frunze St., 61002 Kharkov, Ukraine

The hydroxyapatite coating $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ was formed on the oxidized niobium surface by RF magnetron sputtering method using hydroxyapatite and three calcium phosphate targets. The structure, substructure and mechanical properties of the Nb-Nb₂O₅-HAP system were investigated by X-ray diffraction, atomic force microscopy, nanoindentation, as well as an assessment of the stress state in such system. Synthesized hydroxyapatite film had the following characteristics: the thermal expansion coefficient $\alpha_{\text{HA}} = 1 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$; elasticity modulus $E_{\text{HA}} = 120 \text{ GPa}$; adhesive strength was not less than 0.45 kg/mm^2 ; density 2900 kg/m^3 . The stress magnitude in the metal-oxide substrate was from 11 to 14 MPa at hydroxyapatite films deposition.

Keywords: Oxide, Hydroxyapatite, Magnetron sputtering, Elasticity modulus, Nanohardness, Macrostress.

Властивості гідроксиапатиних покриттів на металооксидних носіях

В.В. Старіков

Національний технічний університет «ХПІ», вул. Фрунзе, 21, 61002 Харків, Україна

Методом високочастотного магнетронного розпилення при використанні гідроксиапатитної і трикальційфосфатної мішеней було сформовано гідроксиапатитне покриття $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ на окисленій поверхні ніобію. Досліджена структура, субструктура та механічні властивості системи Nb-Nb₂O₅-ГАП методами рентгенівської дифрактометрії, атомно-силової мікроскопії, наноіндентування, а також дана оцінка пружного стану в такій системі. Синтезована плівка гідроксиапатиту мала наступні характеристики: коефіцієнт термічного розширення $\alpha_{\text{HA}} = 1 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$; модуль пружності $E_{\text{HA}} = 120 \text{ ГПа}$; адгезійна міцність не менш $0,45 \text{ кг/мм}^2$; густина 2900 кг/м^3 . Величина механічних напруг в металооксидній підкладці при нанесенні плівок гідроксиапатиту складала від 11 до 14 МПа.

Ключові слова: Оксид, Гідроксиапатит, Магнетронне розпилення, Структура, Модуль пружності, Нанотвердість, Макронапруги.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. С.Н. Данильченко, *Вісник СумДУ. Серія Фізика, математика, механіка* **2**, 33 (2007) (S.N. Danilchenko, *Visnyk SumDU. Seriya Fizyka, matematyka, mekhanika* **2**, 33 (2007)).
2. В.М. Ієвлев, А.В. Костюченко, Б.М. Даринский, С.М. Барінов, *Фізика твердого тела* **56** № 2, 318 (2014) (V.M. Ievlev, A.V. Kostyuchenko, B.M. Darinskiy, S.M. Barinov, *Phys. Solid State* **56** No 2, 321 (2014)).
3. С.М. Барінов, В.С. Комлев, *Биокерамика на основе фосфатов калиция* (М.: Наука: 2005) (S.M. Barinov, V.S. Kozlov, *Biokeramika na osnove fosfatov kalitsiya* (M.: Nauka: 2005)).
4. Y. Yang, K.-H. Kim, C.M. Agrawal, J.L. Ong, *Biomaterials* **24**, 5131 (2003).
5. V.A. Klimenov, Yu.F. Ivanov, A.V. Karlov, O.P. Solonenko, V.V. Trofimov, B.S. Semukhin, L.B. Botaeva, *J. Adv. Mater.* **3**, 402 (1997).
6. Ю.П. Шаркеев, Ю.Р. Колобов, А.В. Карлов, И.А. Хлусов, Е.В. Легостаева, Г.А. Шашкина, *Физ. Мезомеханика* **8**, 83 (2005) (Yu.P. Sharkeyev, Yu.R. Sokolov, A.V. Kozlov, I.A. Khlusov, Ye.V. Legostayeva, G.A. Shashkina, *Fiz. Mезomekhanika* **8**, 83 (2005)).
7. V.V. Starikov, S.L. Starikova, A.G. Mamalis, S.N. Lavrynenko, J.J. Ramsden, *J. Biological Phys. Chem.* **7**, 141 (2007).
8. А.Ю. Бережная, В.О. Миттова, И.Я. Миттова, А.В. Костюченко, *Конденсированные среды и межфазные границы* **13**, 125 (2011) (A.Yu. Berezhnaya, V.O. Mittova, I.Ya. Mittova, A.V. Kostyuchenko, *Kondensirovannyye sredy i mezhfaznyye granitsy* **13**, 125 (2011)).
9. Г.Е. Айвазян, *Изв. НАНРА и ГИУА. Сер. ТН* **ЛIII**, 63 (2000) (G.Ye. Ayvazyan, *Izv. NANRA i GIUA. Ser. TN* **ЛIII**, 63 (2000)).
10. О.К. Кадурін, О.Є. Вирва, Ф.С. Леонт'єва, *Біофізичні властивості компактної кісткової тканини* (Харків: Прапор: 2007) (O.K. Kadurin, O.Ye. Vyrvva, F.S. Leont'yeva, *Biofizychni vlastyvoli kompaktnoyi kistkovoyi tkanyu* (Kharkiv: Prapor: 2007)).