Исследования микроструктуры и химического состава керамического композитного материала гидроксиапатит-многостенные углеродные нанотрубки

© А.Е. Резванова[1], Б.С. Кудряшов[1], В.Ю. Погудин[1,2]

[1] Институт физики прочности и материаловедения им. В.Е. Панина Сибирского отделения РАН
Томск, Россия
[2] Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники,
Томск, Россия

e-mail: ranast@ispms.ru

Поступила в редакцию 24.11.2025 г.
В окончательной редакции 17.02.2026 г.
Принята к публикации 03.06.2026 г.

Методами сканирующей электронной микроскопии, рентгенофазового анализа и инфракрасной спектроскопии исследовано влияние многостенных углеродных нанотрубок в количестве от 0 до 2 wt.% на структуру и состав керамики на основе гидроксиапатита. Установлено, что нанотрубки, располагаясь в порах матрицы, способствуют уменьшению размера зерен и снижению пористости. Показано, что нанотрубки стабилизируют основную фазу гидроксиапатита: с ростом их содержания его доля увеличивается с 53.6 до 86.3 %, а содержание побочных фаз трикальцийфосфата снижается. Данные инфракрасной спектроскопии подтвердили изменения в химических группах, связанные с взаимодействием нанотрубок с матрицей. Результаты демонстрируют, что многостенные углеродные нанотрубки не только армируют, но и существенно улучшают микроструктуру и фазовую чистоту композита.

Ключевые слова: гидроксиапатит, многостенные углеродные нанотрубки, фазовый состав, химический состав, элементный состав, морфология поверхности.

DOI: 10.61011/OS.2026.08.63705.24-26

Введение

Гидроксиапатит (ГА, $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$) является кальций-фосфатным минералом группы апатитов и представляет собой природный аналог неорганической составляющей костной ткани человека. Высокая биосовместимость, химическая инертность и выраженная остеокондуктивность делают ГА одним из ключевых материалов для разработки биокерамики, применяемой в костной имплантологии [1–3]. Однако успешное функционирование имплантатов требует соответствия их структуры, фазового состава и физико-механических характеристик аналогичным параметрам естественной костной ткани, что позволяет избежать механических повреждений, воспалительных, токсических и аллергических реакций [4].

Механическая прочность синтетического ГА существенно уступает прочностным характеристикам кортикальной и трабекулярной костей [5–8], несмотря на близкое сходство структурно-фазового и элементного составов ГА и костной ткани человека [9–11]. В связи с этим в последние десятилетия активно исследуется модификация ГА упрочняющими наноструктурированными добавками. Наибольший интерес представляют многостенные углеродные нанотрубки (МУНТ), обладающие высокой прочностью и жесткостью [12,13], а также способностью формировать взаимосвязанную структурную сетку внутри пористой матрицы ГА [14]. Введение МУНТ способствует повышению механических характеристик композита, однако одновременно приводит к изменениям в его микроструктуре, фазовом составе, дефектности и химической конфигурации [15–17], что отражается на физико-механических свойствах [18], биосовместимости [19] и содержании функциональных химических групп [20]. Поэтому комплексное изучение структуры и химического состава композитов ГА–МУНТ является важным шагом в понимании механизмов взаимодействия нанотрубок с апатитной матрицей и влияния этих процессов на свойства материала.

В современных исследованиях большое значение приобретают методы неразрушающего анализа, позволяющие глубоко изучить структуру и химическое строение композитов. Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ) применяется для детального исследования морфологии поверхности и распределения МУНТ в пористой матрице ГА, а также для выявления особенностей межфазных границ, агрегации нанотрубок и степени упорядоченности структуры. Рентгенофазовый анализ (РФА) обеспечивает определение фазового состава композита, параметров кристаллической решетки, степени кристалличности, наличия побочных фаз, в частности, характерных для ГА образования трикальцийфосфатов (ТКФ), и дефектных состояний, возникающих вследствие введения МУНТ. Значимую роль играет и инфракрасная (ИК-фурье) спектроскопия, являющаяся высокочувствительным методом анализа химических групп, локальной кристаллохимии и структурных нарушений.

Инфракрасные спектры позволяют выявлять изменения в вибрационных модах фосфатных, гидроксильных и карбонатных групп, фиксировать частичное изменение симметрии PO_4^3–фрагментов и появление новых полос, связанных с взаимодействием МУНТ с поверхностью кристаллов ГА.

Комплексное применение СЭМ, РФА и ИК-спектроскопии предоставит возможность получить целостное представление о влиянии МУНТ на микроструктуру, фазовый и химический составы и дефектность ГА. Такой подход обеспечит глубокое понимание взаимосвязей между структурными и химическими изменениями и свойствами материала, что является ключевым для разработки биокерамики нового поколения с заданными эксплуатационными характеристиками. Актуальность исследования обусловлена необходимостью комплексного анализа изменения микроструктуры и химического строения ГА при модификации МУНТ. Учитывая возрастающий интерес к созданию многофункциональных биоматериалов, обладающих как биосовместимостью, так и специфическими оптическими и спектроскопическими характеристиками, исследование взаимодействия ГА и МУНТ методами оптической спектроскопии приобретает особую значимость. Это обусловлено тем, что для применения в биофотонике, включая оптическую визуализацию биотканей и фотодинамическую терапию, критически важными являются не только биосовместимость материала, но и его способность к контролируемому взаимодействию с излучением. Наличие фаз ТКФ и высокая пористость керамики ГА приводят к нежелательному рассеянию и поглощению света, что искажает сигнал при диагностике и снижает эффективность фотоиндуцированных терапевтических процессов. Введение МУНТ может изменять не только механические свойства и фазовую чистоту, но и диэлектрическое свойство матрицы, влиять на характер люминесценции и локальные плазмонные эффекты. Поэтому понимание того, как нанотрубки стабилизируют более плотную фазу ГА и подавляют образование оптически активных дефектов ТКФ, является ключом к созданию нового поколения имплантатов с прогнозируемыми оптическими характеристиками, пригодных для использования в ортопедии [21].

Цель работы — оценить влияние МУНТ на элементный, структурно-фазовый и химический составы пористой керамики на основе ГА с использованием комплекса методов: СЭМ, РФА и ИК-спектроскопии.

Материалы и методы исследования

Для исследования были подготовлены шесть составов керамики на основе ГА с различным содержанием МУНТ. Порошок ГА был получен механохимическим синтезом в планетарной шаровой мельнице типа AGO-2 с охлаждаемыми водой флаконами по 150 ml каждый при скорости вращения 1200 rpm. Вес измельчающих шариков составлял 200 g [22].

Синтез МУНТ проводили путем разложения этилена на биметаллическом катализаторе Fe–Co при 670 °C. Затем нанотрубки обрабатывали 15 %-й кислотой HCl с последующей промывкой дистиллированной водой до нейтрального значения pH и последующей сушкой на воздухе для уменьшения содержания каталитических частиц до значений 0.3–0.5 wt.%. Концентрация атомов углерода в образце МУНТ составляла более 99.4 at.% [23].

Составы керамических образцов разделены на серии следующим образом: серия 1 — ГА без добавок, серия 2 — ГА + 0.1 wt.% МУНТ, серия 3 — ГА + 0.2 wt.% МУНТ, серия 4 — ГА + 0.5 wt.% МУНТ, серия 5 — ГА + 1 wt.% МУНТ, серия 6 — ГА + 2 wt.% МУНТ. Для достижения более равномерного распределения МУНТ в пористой матрице ГА и снижения количества их агломераций подготовка порошковых смесей проводилась с помощью ультразвукового диспергирования в течение 60 минут при частоте 40 kHz с использованием поливинилового спирта (ПВС), выступающего в роли связующей добавки частиц ГА и МУНТ. Получение керамических образцов производилось прессованием порошков при давлении 20 kN с последующим спеканием в вакуумной печи с глубиной вакуума $5 \cdot 10^{-6}$ mmHg ($6.67 \cdot 10^{-4}$ MPa) при 1100 °C.

Структурные измерения проводились с помощью рентгеновского дифрактометра ДРОН-8Н (НПО „Буревестник“, Санкт-Петербург, Россия) в медном Kα-излучении ($\lambda = 0.154$ nm) с медным фильтром в интервале углов дифракции 2θ от 10° до 85° с шагом сканирования 0.05° и временем сканирования на одном шаге, равным 1 s, с использованием формулы Шеррера для области когерентного рассеяния (ОКР):

$$D = \frac{Ks\lambda}{\beta \cos\theta}, \tag{1}$$

где Ks — константа Шеррера = 0.9 для сферических частиц ГА [24], λ — длина волны (1.5418Å), θ — угол дифракции, D — размер ОКР (nm), β — ширина дифракционной линии. Для деформации 2-го рода использовалась следующая формула:

$$\varepsilon = \frac{d(hkl) - d_0(hkl)}{d_0(hkl)}, \tag{2}$$

где $d(hkl)$ — экспериментальное межплоскостное расстояние, $d_0(hkl)$ — эталонное межплоскостное расстояние (Å).

Для оценки морфологии поверхности использовалась СЭМ на аппарате APREO 2S, элементный анализ проводился на том же приборе с использованием приставки безазотного детектора ADD Inca x-ACT. Размеры зерен керамического биокомпозита и поверхностная пористость по снимкам СЭМ могут быть определены линейным методом Розиваля:

$$W = \frac{L_i}{L_{gen}} 100\,\%, \tag{3}$$

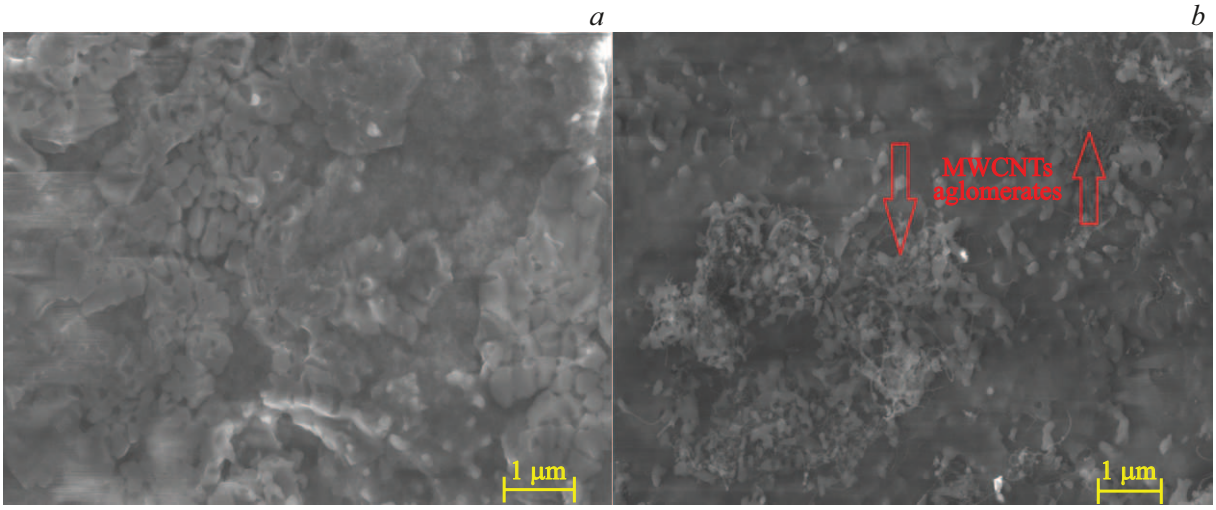


Рис. 1. СЭМ-изображение поверхности: (*a*) серии 1, (*b*) серии 5.

Таблица 1. Морфологические параметры керамики ГА-МУНТ

Серия	Размер зерен, μm	Размер пор, μm	Поверхностная пористость, %
1	0.58 ± 0.25	0.26 ± 0.14	15.07
2	0.35 ± 0.16	0.25 ± 0.13	11.67
3	0.32 ± 0.12	0.23 ± 0.10	11.24
4	0.44 ± 0.20	0.40 ± 0.25	11.19
5	0.33 ± 0.13	0.23 ± 0.11	8.14
6	0.35 ± 0.16	0.18 ± 0.07	4.68

где L_i — сумма длин пересечений объектов счета (μm), L_{gen} — сумма длин всех отрезков (μm).

Инфракрасная спектроскопия проводилась с использованием прибора Nicolet 5700 (Thermo Electron, США) с разрешением $0.5\,\mathrm{cm}^{-1}$ в диапазоне частот от 400 до $4000\,\mathrm{cm}^{-1}$.

Результаты эксперимента

Структура и морфология поверхности керамических образцов

На рис. 1 представлены СЭМ-изображения спеченных керамических материалов на основе ГА.

Согласно результатам анализа микрофотографий средний размер частиц исходного порошка ГА составил $7.52 \pm 5.25\,\mu$m. Поверхность образцов демонстрирует типичную для апатитовой керамики зернистую структуру с большим количеством пор, равномерно распределенных по поверхности. Для образцов серий 2–6 с МУНТ наблюдается присутствие МУНТ, расположенных в виде агломератов преимущественно в поровом пространстве ГА-матрицы. На рис. 1 представлены изображения для керамических образцов серий 1 и 5. Агломерированные МУНТ частично покрыты слоем ГА, что связано с прорастанием кристаллитов ГА сквозь структуру нанотрубок и фиксацией их в объеме композита при спекании [14]. Морфологические характеристики исследованных образцов приведены в табл. 1.

Анализ полученных изображений показывает, что спекание ГА в выбранных условиях способствует значительному уплотнению материала и формированию однородной зеренной структуры. Наличие пор различного размера обусловлено особенностями спекания апатитовой керамики, однако их распределение остается равномерным, что подтверждает стабильность процесса формирования микроструктуры. Добавление МУНТ приводит к заметным изменениям морфологических параметров. Во всех образцах (серии 2–6) нанотрубки располагаются в порах, где выполняют армирующую функцию и способствуют перераспределению локальных остаточных напряжений в матрице ГА, что препятствует зарождению и распространению микротрещин.

С увеличением концентрации МУНТ наблюдается снижение среднего размера зерен и пор, а также уменьшение поверхностной пористости. Данный эффект обусловлен влиянием нанотрубок на тепломассоперенос в условиях высокотемпературного спекания, что способствует более интенсивному уплотнению керамики [25,26]. В мелкозернистой керамике трещины распространяются преимущественно по границам зерен и отклоняются на порах, в то время как в крупнозернистой структуре материала преобладает хрупкое трансзеренное разрушение [27]. Таким образом, присутствие МУНТ оказывает выраженное воздействие на формирование плотной и прочной микроструктуры ГА-керамики, повышая ее однородность и потенциальные механические характеристики.

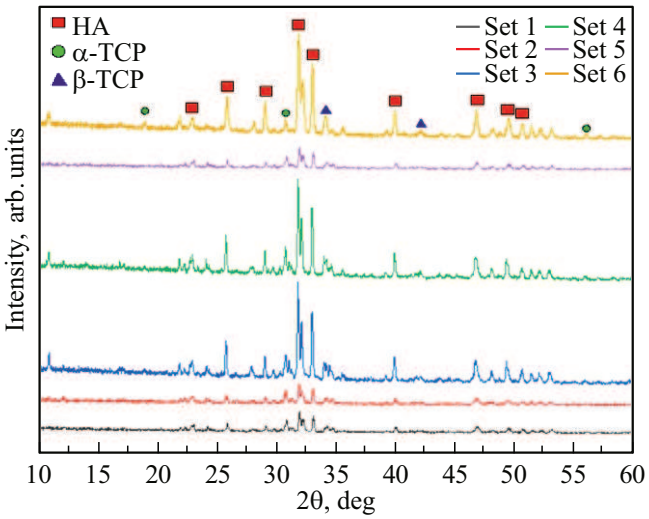


Рис. 2. Дифрактограммы образцов керамики.

Таблица 2. Фазовый состав и параметры решетки

Номер серии	ГА, %	α-ТКФ, %	β-ТКФ, %	D, nm	$\varepsilon \times 10^3$
1	53.6	47.5	7.3	11.0	0.18
2	49.8	45.1	5.7	10.6	0.16
3	63.4	24.1	12.4	10.3	0.15
4	64.7	28.4	7.7	10.0	0.15
5	66.5	27.7	5.6	10.0	0.13
6	86.3	13.0	3.7	7.0	0.06

Дифрактометрические исследования образцов

Методом РФА на дифрактометре ДРОН-8Н с применением полнопрофильного метода Ритвельда (ПО ReX 0.9.4) был проведен анализ дифрактограмм, изучено влияние добавок МУНТ на качественный и количественный фазовые составы и кристаллическую структуру исследуемых керамических образцов при спекании (рис. 2).

Рентгенофазовый анализ показал, что во всех полученных образцах керамики присутствуют дифракционные пики ГА с гексагональной плотноупакованной кристаллической решеткой (PDF 00-009-0432), а также ТКФ в модификациях α-ТКФ(PDF 01-070-0364) и β-ТКФ (PDF 00-055-0898), обладающих моноклинной и ромбоэдрической решетками соответственно. Появление фаз ТКФ является типичным результатом высокотемпературного спекания ГА, сопровождающегося частичным разложением апатитовой структуры [28]. С увеличением концентрации МУНТ до 2 wt.% наблюдается выраженное изменение фазового состава: содержание ГА возрастает с 53.6 до 86.3 %, тогда как доля α-ТКФ снижается с 47.5 до 13.0 %, а β-ТКФ — с 7.3 до 3.7 %. Это указывает на стабилизирующее влияние нанотрубок на структуру ГА в процессе спекания и уменьшение вероятности его термического разложения. Одновременно происходит снижение среднего размера ОКР с 11 до 7 nm, а также уменьшение микродеформаций с $0.18 \cdot 10^{-3}$ до $0.06 \cdot 10^{-3}$, что свидетельствует о формировании более упорядоченной и менее дефектной кристаллической структуры при высоком содержании МУНТ. Результаты определения количественного фазового состава и расчетов параметров кристаллической структуры представлены в табл. 2.

Полученные данные подтверждают, что увеличение концентрации МУНТ способствует повышению фазовой чистоты композита за счет подавления образования вторичных фаз ТКФ. Это согласуется со снижением поверхностной пористости, поскольку ГА является более плотной фазой по сравнению с ТКФ, что обусловлено гексагональной кристаллической структурой ГА, обладающей наибольшей плотностью по сравнению с моноклинной и ромбоэдрическими решетками соответственно. Также более высокая плотность ГА связана с наличием дополнительных ионов гидроксильных групп OH^-, которые занимают пространство в решетке [29,30]. Одновременно уменьшение ОКР коррелирует со снижением среднего размера зерен, наблюдаемым по данным СЭМ, что свидетельствует о замедлении роста кристаллитов ГА при наличии нанотрубок и формировании более плотной и однородной микроструктуры композита.

Элементный анализ

На рис. 3 и 4 представлены СЭМ-изображения, элементные графики и карты на примере образцов серий 1 и 5.

Образцы керамики содержат элементы, типичные для гидроксиапатита: кальций (Ca), фосфор (P), кислород (O) и углерод (C) [1]. Элементное картирование показывает равномерность распределения Ca, P и O на поверхности керамики ГА без добавок. Наличие углерода в керамике без МУНТ обусловлено процессом выделения карбонатных ионов при разложении ГА на фазы α-ТКФ и β-ТКФ [28] (рис. 3). С ростом концентрации МУНТ количество углерода возрастает. Углерод образует обширные скопления в виде агломератов МУНТ, что видно на рис. 4. В табл. 3 приведены данные энергодисперсионного микроанализа исследуемой композитной керамики.

Элементное соотношение Ca/P исходного порошка ГА составило 1.81, что выше по сравнению со спеченной керамикой ГА без добавок. Снижение отношения Ca/P при спекании обусловлено дегидроксилированием ГА вследствие образования фаз ТКФ при высокотемпературном спекании [31], а также ростом объемной доли кристаллической фазы за счет снижения аморфной фазы при том же спекании [32]. В керамике наблюдается тенденция к росту этого соотношения с 1.46 до 2.26. При этом наиболее приближенными к стехиометрическому

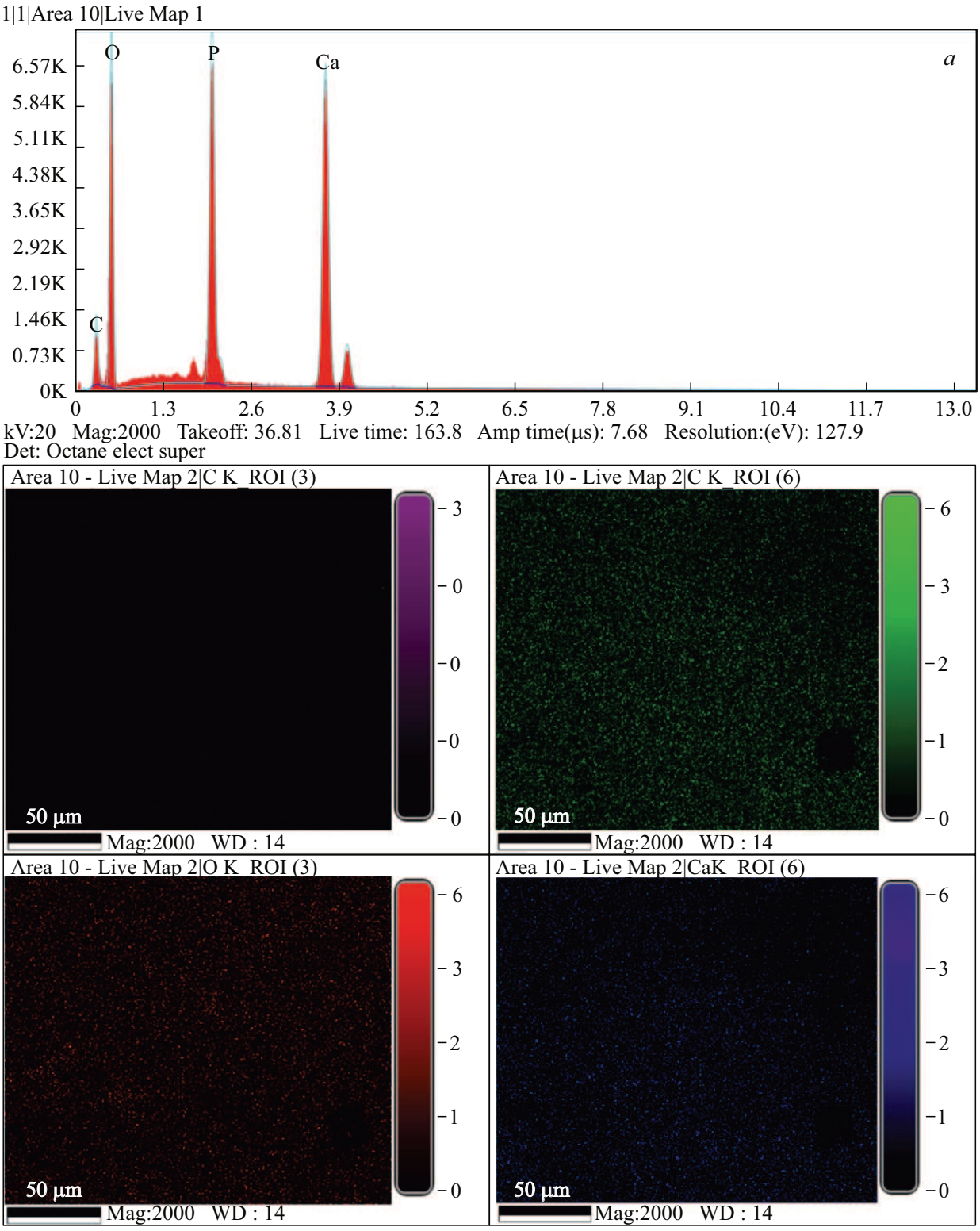


Рис. 3. Результаты энергодисперсионного микроанализа для образцов серии 1: (*a*) спектр, (*b*) элементные карты.

значению параметра Ca/P=1.67 [30] для ГА оказались серии 3 и 4 с 0.1 и 0.5 wt.% МУНТ соответственно. Также наблюдается тенденция к росту содержания углерода, что говорит о сохранении структуры МУНТ в керамике после спекания [33]. Снижение содержания кислорода может свидетельствовать о процессе окисления нанотрубок на поверхности керамики при спекании.

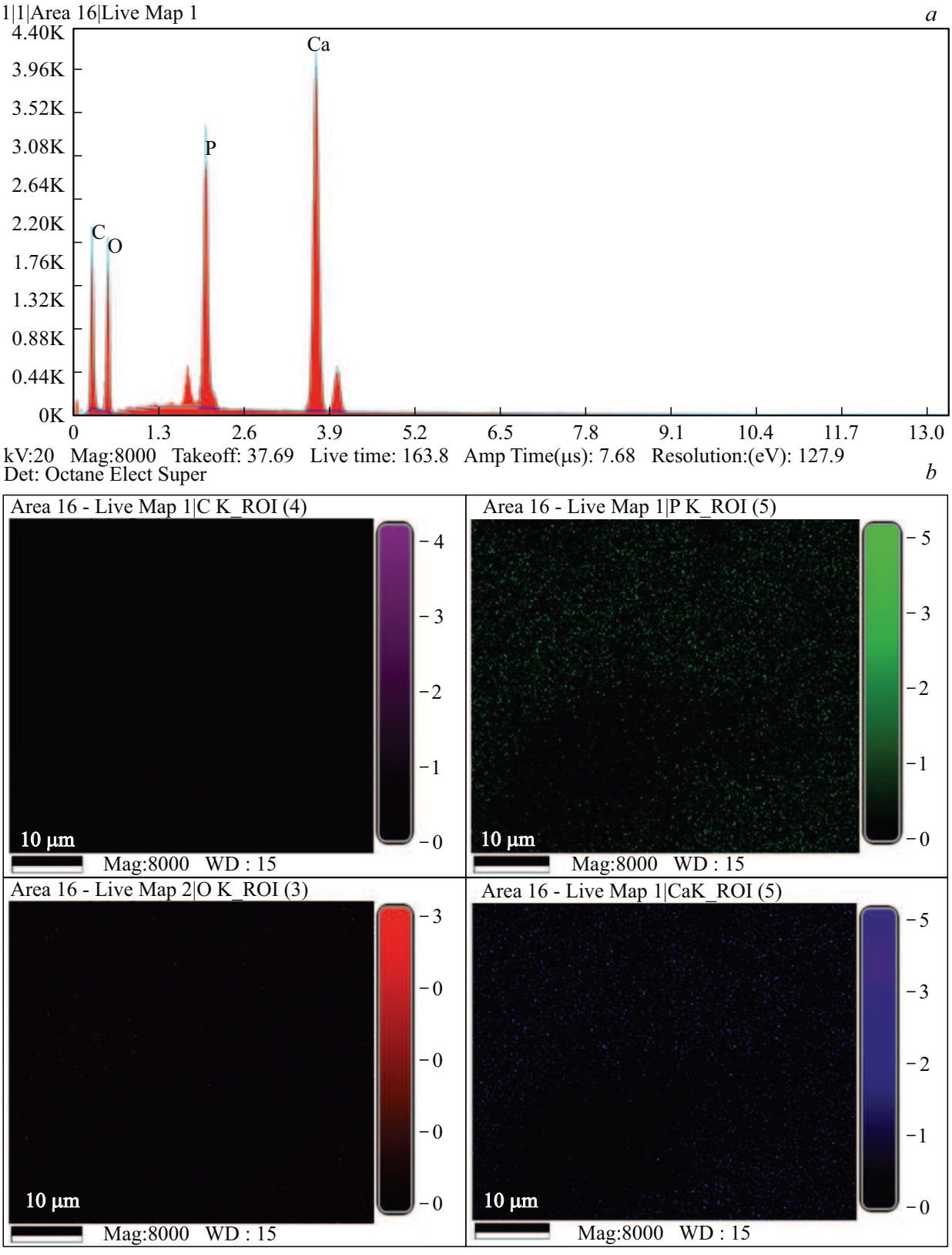


Рис. 4. Результаты энергодисперсионного микроанализа для образцов серии 5: (*a*) спектр, (*b*) элементные карты.

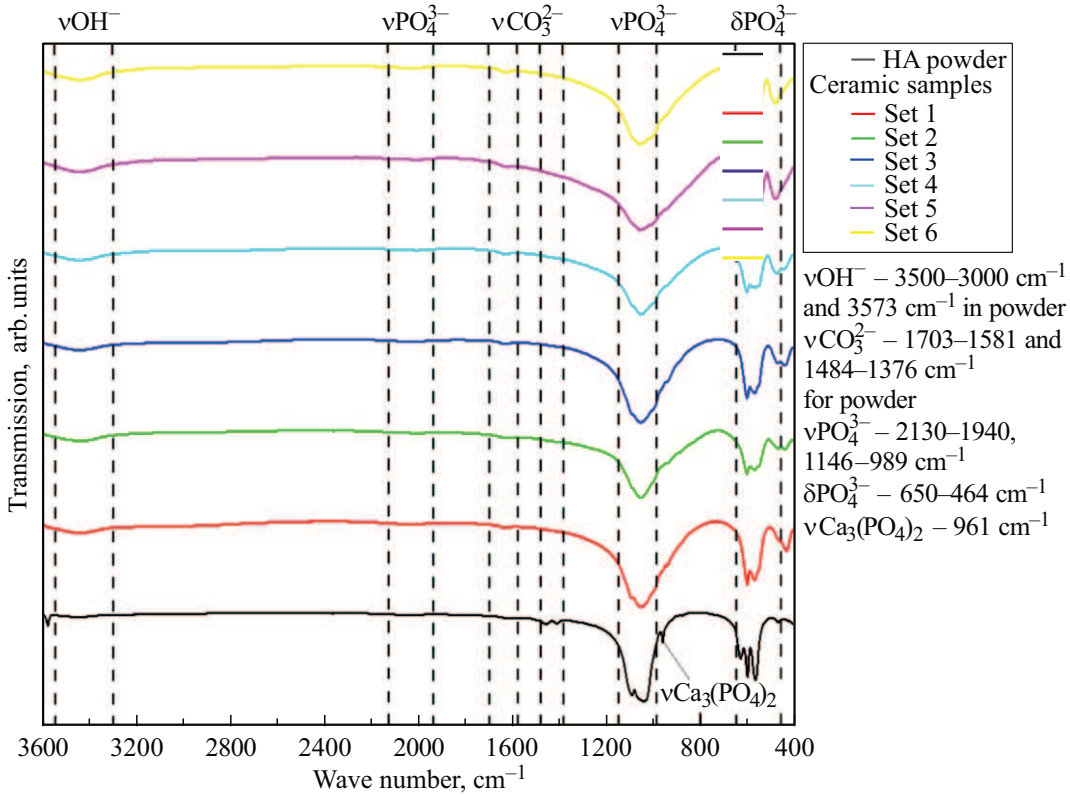


Рис. 5. Инфракрасные спектры исходных порошков ГА и композитов ГА-МУНТ.

Инфракрасная спектроскопия

На рис. 5 представлены ИК-спектры образцов композитной керамики с указанием выявленных химических групп и их положений на шкале волновых чисел.

Инфракрасные спектры порошков и керамических образцов ГА показали наличие в них всех основных химических групп гидроксиапатита, подтвержденных литературой [34,35]. Идентифицировано присутствие валентных гидроксильных групп в диапазоне от 3500 до 3000 cm^{-1}. При этом в порошке ГА до спекания полоса групп OH^- существенно более узкая и расположена на 3573 cm^{-1}, что говорит о дегидратации ГА после спекания [36]. Полосы валентных фосфатных групп PO_4^{3-} расположены в диапазонах $\sim 2130-1940$ и $1146-989\,cm^{-1}$. В полосе таких колебаний обнаружен пик при $\sim 961\,cm^{-1}$, соответствующий фазам ТКФ [37]. После спекания, а также с добавлением нанотрубок данная полоса становится менее интенсивной, что говорит об уменьшении содержания фаз α-ТКФ и β-ТКФ, что подтверждается полученными выше данными РФА. Также наблюдаются полосы деформационного PO_4^{3-} при $650-464\,cm^{-1}$. В порошке ГА при $1703-1581\,cm^{-1}$ наблюдаются полосы валентных карбонатных групп CO_3^{2-}. В то же время после спекания полосы CO_3^{2-} в керамике смещаются в область $1484-1376\,cm^{-1}$, что может быть связано с окислением нанотрубок на поверхности керамики ГА, что подтверждается данными элементного анализа.

Таблица 3. Элементный состав ГА-МУНТ

Серия	Ca, wt.%	P, wt.%	O, wt.%	C, wt.%	Ca/P
Порошок ГА	30.02	16.63	38.48	–	1.81
1	34.18	23.45	41.78	2.20	1.46
2	20.09	12.48	40.12	2.09	1.61
3	37.26	22.76	36.47	1.43	1.64
4	38.06	21.79	34.19	2.55	1.75
5	40.99	20.48	33.38	4.49	2.00
6	43.07	19.08	27.71	6.69	2.26

Заключение

В ходе работы получены и исследованы шесть серий композитов ГА-МУНТ с содержанием нанотрубок от 0.1 до 2 wt.%. Комплекс методов анализа позволил установить закономерности влияния МУНТ на структуру и свойства керамики. Электронная микроскопия показала, что введение МУНТ уплотняет керамику: снижаются размеры зерен и пор, уменьшается поверх-

ностная пористость. Нанотрубки локализуются в порах, армируя матрицу и перераспределяя остаточные напряжения. Рентгенофазовый анализ выявил наличие основной фазы ГА и примесных фаз ТКФ, образующихся при спекании. Нанотрубки подавляют разложение ГА: доля основной фазы растет с увеличением концентрации добавок. Снижение ОКР и микродеформаций указывает на формирование упорядоченной структуры. Элементный анализ подтвердил сохранение МУНТ после спекания (рост содержания углерода с ростом концентрации МУНТ). Соотношение Ca/P, важное для биосовместимости, достигает значений близких к стехиометрии ГА при средних концентрациях нанотрубок. Данные ИК-спектроскопии коррелируют с РФА и элементным анализом: снижение интенсивности пиков примесных фаз подтверждает стабилизацию структуры ГА, а смещение полос групп OH и CO_3^{2-} свидетельствует о химическом взаимодействии МУНТ с матрицей. Сопоставляя все полученные данные по комплексу структурных, фазовых и химических характеристик, можно однозначно заключить, что наиболее сбалансированными и перспективными для дальнейших исследований и практического применения обладают композиты со средним содержанием МУНТ 0.5–1 wt.%. Именно в этом диапазоне достигается оптимальное сочетание ключевых параметров: высокой фазовой чистоты, низкой пористости, приближения к стехиометрическому составу, выраженного армирующего эффекта и формирования однородной микроструктуры.

Керамические образцы с минимальным содержанием нанотрубок (до 0.5 wt.%) не обеспечивают достаточного уплотнения и подавления примесных фаз. Композиты с максимальной концентрацией МУНТ (2 wt.%), несмотря на рекордные показатели уплотнения и фазовой чистоты, демонстрируют нежелательное отклонение элементного состава от стехиометрического и дефицит кислорода вследствие интенсивного окисления нанотрубок, что может привести к снижению биологической стабильности материала. В контексте биофотоники полученные композиты ГА-МУНТ демонстрируют высокий потенциал как материалы для костной инженерии. Формирование гомогенной микроструктуры с минимальным количеством дефектов и примесных фаз снижает оптические потери, что позволяет использовать данные материалы в качестве элементов биохимических сенсоров. Одновременно с этим интеграция фототермически активных МУНТ в стабильную матрицу ГА создает основу для разработки имплантатов, способных не только замещать костный дефект, но и выступать в роли резервуара для лекарств, высвобождаемых строго под контролем внешнего инфракрасного излучения. Такой подход открывает путь к персонализированной терапии, совмещающей костную реконструкцию с адресной доставкой терапевтических агентов.

Финансирование работы

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 25-23-20233 (https://rscf.ru/project/25-23-20233/).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

[1] M. Rahman, Y. Li, C. Wen. J. Magnes. Alloys., **8** (3), 929 (2020). DOI:10.1016/j.jma.2020.05.003
[2] C. Feng, K. Zhang, R. He, G. Ding, M. Xia, X. Jin, C. Xie. J. Adv. Ceram., **9**, 360 (2020). DOI: 10.1007/s40145-020-0375-8
[3] E. Fiume, G. Magnaterra, A. Rahdar, E. Verné, F. Baino. J. Ceramics, **4** (4), 542 (2021). DOI: 10.3390/ceramics4040039
[4] S. Cho, J. Kim, S.-B. Lee, M. Choi, D.-H. Kim, I. Jo, H. Kwon, Y. Kim. Compos. Part A Appl. Sci. Manuf., **139**, 106138 (2020). DOI: 10.1016/j.compositesa.2020.106138
[5] J.D. Currey. J. Biomech., **12** (4), 313 (1979). DOI: 10.1016/0021-9290(79)90073-3
[6] M. Okamoto, Y. Dohi, H. Ohnishi, H. Shimaoka, M. Ikeuchi, A. Matsushima, K. Yonemasu, H. Hosoi. J. Mater. Sci. Mater. Med., **17**, 327 (2006). DOI: 10.1007/s10856-006-8232-z
[7] S. Saha, S. Pal. J. Biomed. Mater. Res., **18** (4), 435–462 (1984). DOI: 10.1002/jbm.820180411
[8] G.A.P. Renders, L. Mulder, L.J. van Ruijven, T.M.G.J. van Eijden. J. Anat., **210** (3), 239 (2007). DOI: 10.1111/j.1469-7580.2007.00693.x
[9] C.C.A. Lopes, P.H.J.O. Limirio, V.R. Novais, P. Dechichi. Mater. Sci. Chem., **53**, 747 (2018). DOI: 10.1080/05704928.2018.1431923
[10] T.S.B. Narasaraju, D.E. Phebe. J. Mater. Sci., **31**, 1 (1996). DOI: 10.1007/BF00355120
[11] A.T.-C. Wong, J.T. Czernuszka. Colloids Surf. A. Physicochem. Eng. Asp., **78**, 245 (1993). DOI: 10.1016/0927-7757(93)80330-H
[12] B. Henriques, D. Fabris, E. Lopes, A.C. Moreira, I.F. Mantovani, C.P. Fernandes, M.C. Fredel. Adv. Eng. Mater., **24** (1), 2100624 (2022). DOI: 10.1002/adem.202100624
[13] S.M. Taromsari, M. Salari, R. Bagheri, M.A.F. Sani. Compos. B. Eng., **175**, 107181 (2019). DOI: 10.1016/j.compositesb.2019.107181
[14] M.S. Barabashko, M.V. Tkachenko, A.A. Neiman, A.N. Ponomarev, A.E. Rezvanova. Appl. Nanosci., **10**, 2601 (2020). DOI: 10.1007/s13204-019-01019-z
[15] R. Ul Hassan, F. Shahzad, N. Abbas, S. Hussain. J. Mater. Sci. Mater. Electron., **30**, 13381 (2019). DOI: 10.1007/s10854-019-01705-2
[16] I. Ahmad, S. Ahmed, T. Subhani, K. Saeed, M. Islam, N. Wang, Y. Zhu. Curr. Appl. Phys., **16** (12), 1649 (2016). DOI: 10.1016/j.cap.2016.10.009
[17] M. Sangeetha, S. Prakash, D. Ramya. Mater. Today: Proc., **3** (6), 2537 (2016). DOI: 10.1016/j.matpr.2016.04.173
[18] C. Borgia, T. Scharowsky, A. Furrer, C. Solenthaler, R. Spolenak. Acta Mater., **59** (1), 386 (2011). DOI: 10.1016/j.actamat.2010.09.045

[19] H.L. Jang, G.B. Zheng, J. Park, H.D. Kim, H.-R. Baek, H.K. Lee, K. Lee, H.N. Han, C.-K. Lee, N.S. Hwang, J.H. Lee, K.T. Nam. Adv. Health. Mater., **5** (1), 128 (2015). DOI: 10.1002/adhm.201400824
[20] D.A. Metlenkin, N.V. Kiselev, Y.T. Platov, B.B. Khaidarov, T.B. Khaidarov, E.A. Kolesnikov, D.V. Kuznetsov, A.V. Gorokhovsky, P.O. Offor, I.N. Burmistrov. Processes, **10** (11), 2166 (2022). DOI: 10.3390/pr10112166
[21] C.H.B. Reis, R.L. Buchaim, K.T. Pomini, A.L.Hamzé, I.V. Zattiti, M.A.H. Duarte, M.P. Alcalde, B. Barraviera, R.S.F. Júnior, F.M.L. Pontes, C.R. Grandini, A.C. Ortiz, S.O.M. Fideles, R.M.C. Eugênio, G.M.R. Junior, D.B. Teixeira, E.S.B.M. Pereira, J.P.G. Pilon, M.A. Miglino, D.V. Buchaim. Polymers, **14** (10), 2075 (2022). DOI: 10.3390/polym14102075
[22] M.V. Chaikina, N.V. Bulina, O.B. Vinokurova, I.Y. Prosanov, D.V. Dudina. Ceram. Int., **45** (14), 16927–16933 (2019). DOI: 10.1016/j.ceramint.2019.05.239
[23] V.L. Kuznetsov, S.N. Bokova-Sirosh, S.I. Moseenkov, A.V. Ishchenko, D.V. Krasnikov, M.A. Kazakova, E.D. Obraztsova. Phys. Stat. Sol. B, **251** (12), 2444–2450 (2014). DOI: 10.1002/pssb.201451195
[24] K. Venkateswarlu, A.C. Bose, N. Rameshbabu. Physica B: Cond. Matter., **405** (20), 4256–4261 (2010). DOI: 10.1016/j.physb.2010.07.020
[25] D. Lahiri, S. Ghosh, A. Agarwal. Mater. Sci. Eng. C, **32** (7), 1727 (2012). DOI: 10.1016/j.msec.2012.05.010
[26] A. Faingold, S.R. Cohen, R. Shahar, S. Weiner, L. Rapoport, H.D. Wagner. J. Biomech., **47**, 367 (2014). DOI: 10.1016/j.jbiomech.2013.11.022
[27] X. Hu, W. Zhang, D. Hou. Ceram. Int., **46** (7), 9810–9816 (2020). DOI: 10.1016/j.ceramint.2019.12.254
[28] N. Böhme, K. Hauke, M. Dohrn, M. Neuroth, T. Geisler. J. Mater. Sci., **57** (32), 15239 (2022). DOI: 10.1007/s10853-022-07570-5
[29] C. Durucan, P.W. Brown. J. Mater. Sci., **37** (5), 963 (2002). DOI: 10.1023/A:1014347814241
[30] H. Wang, J.K. Lee, A. Moursi, J.J. Lannutti. J. Biomed. Mater. Res. A, **67** (2), 599 (2003). DOI: 10.1002/jbm.a.10538
[31] S.M. Londoño-Restrepo, R. Jeronimo-Cruz, E. Rubio-Rosas, M.E. Rodriguez-García. J. Mater. Sci. Mater. Med., **29** (5), 52 (2018). DOI: 10.1007/s10856-018-6061-5
[32] Y.M. Sung, J.C. Lee, J.W. Yang. J. Cryst. Growth, **262** (1–4), 467 (2004). DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2003.10.001
[33] D. Veljović, G.D. Vuković, I. Steins, E. Palcevskis, P. Uskoković, R. Petrović, D. Janaćković. Sci. Sinter., **45** (2), 233 (2013). DOI: 10.2298/SOS1302233V
[34] A. Rapacz-Kmita, C. Paluszkiewicz, A. Ślósarczyk, Z. Paszkiewicz. J. Mol. Struct., **744**, 653 (2005). DOI: 10.1016/j.molstruc.2004.11.070
[35] M.M. Figueiredo, J.A.F. Gamelas, A.G. Martins. *Infrared Spectroscopy and Life Biomedical Science* (Theophile Theophanides, Croatia, 2012), p. 315–338.
[36] C.C. Coelho, L. Grenho, P.S. Gomes, P.A. Quadros, M.H. Fernandes. Sci. Rep., **9**, 11050 (2019). DOI: 10.1038/s41598-019-47491-z
[37] E.P. Domashevskaya, A.A. Al-Zubadi, D.L. Goloshchapov, N.A. Rumyantseva, P.V. Seredin. J. Surf. Investig. X-Ray, SynchrotronNeutron Tech., **8**, 1128 (2014). DOI: 10.1134/S1027451014060032