

07,13

## Твердость и микропластичность нанокристаллических и аморфных фосфат-кальциевых покрытий

© В.М. Иевлев<sup>1,2</sup>, А.В. Костюченко<sup>1</sup>, Б.М. Даринский<sup>1</sup>, С.М. Баринин<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Воронежский государственный университет,  
Воронеж, Россия

<sup>2</sup> Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН,  
Москва, Россия

E-mail: rnileme@mail.ru

(Поступила в Редакцию 22 мая 2013 г.  
В окончательной редакции 10 июля 2013 г.)

Методом наноиндентирования исследована твердость тонких (1.0–4.0  $\mu\text{m}$ ) гидроксиапатитовых (ГА) покрытий различной структуры (нанокристаллические, аморфно-кристаллические и аморфные), полученных методом высокочастотного магнетронного распыления на пластины Ti и Si. Для всех структур характерна деформация, имеющая обратимую и необратимую компоненты. Твердость нанокристаллических покрытий (около 10 GPa) соответствует средней величине твердости монокристаллов ГА. Методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения исследована структура нанокристаллических покрытий в зоне отпечатка индентора и вне его, выявлено изменение структуры под индентором. Из сопоставления твердости покрытий разной структуры и на основе анализа внутризеренной структуры высказано предположение о недислокационном механизме пластической деформации. Ее природа связывается с кластерным представлением структуры ГА и аморфного фосфата кальция (АФК) того же элементного состава и межкластерным проскальзыванием в процессе деформации.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 11-03-90426-Укр\_ф\_а) и ФЦП „Научные и научно-педагогические кадры инновационной России на 2009–2013 годы“ (№ 2012-1.1-12-000-2009-125).

### 1. Введение

Из широкого перечня фосфатов кальция основная и наиболее исследуемая фаза в керамиках для замещения костных тканей и биоактивных керамических покрытиях металлических имплантатов [1–3] — гидроксиапатит  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ .

Основные способы нанесения тонких (толщиной в единицы микрометров) биоактивных покрытий из фосфатов кальция на металлические имплантаты базируются на процессах высокочастотного магнетронного распыления (ВЧМР) [4–7], ионно-лучевого распыления (ИЛР) [8–9], лазерной абляции [10–12] керамических мишеней соответствующего состава.

Различие механизмов процессов (ионное распыление и лазерная абляция), а при одном механизме (ионное распыление) ассистирование процессов зарождения и роста покрытия компонентами плазмы (в случае ВЧМР) дает возможность наносить покрытия разной структуры: аморфная, нанокристаллическая, смесь этих структур [6]. В процессе ИЛР образуется, в основном, аморфная структура [8]. В то же время в процессах ВЧМР и ИЛР наиболее полно воспроизводится в покрытии элементный состав распыляемой мишени.

При экстенсивном развитии исследований по различным направлениям синтеза ГА покрытий [13–17] ошутим недостаток сведений о взаимосвязи их структуры и механических свойств. При исследовании керамик и покрытий методом наноиндентирования ограничиваются данными о величине твердости модуля и описанием

характера деформации без раскрытия природы и механизма проявления пластичности.

Цель данной работы — представление возможной природы проявления микропластичности ГА. При этом исходили из следующего:

— упруго-пластический характер деформации при наноиндентировании монокристаллических образцов ГА (индивидуальные микрокристаллы длиной до 70  $\mu\text{m}$  и диаметром до 30  $\mu\text{m}$ ) [18], керамики [19], зубной эмали [20] и покрытий разной структуры на его основе [21–23];

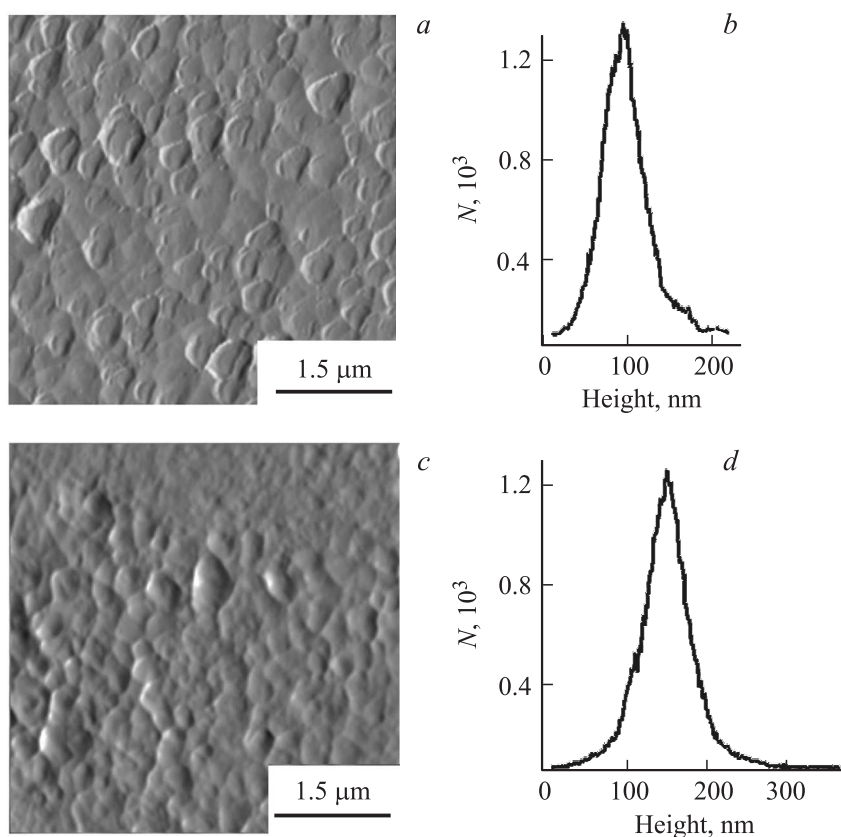
— отсутствие дислокаций в объеме зерен субмикрорешетчатой керамики и нанокристаллических покрытий ГА; наличие периодической дислокационной структуры большеугловых границ зерен в этих объектах [24];

— малая вероятность образования дислокаций деформационного происхождения в объеме кристаллической решетки в силу большой длины векторов полной трансляции, равной ее параметрам ( $a = 0.94 \text{ nm}$ ,  $c = 0.68 \text{ nm}$ );

— особенность структурной организации кристаллической решетки [25]: наличие структурных элементов с ковалентной связью образующих их атомов, объединенных посредством ионной связи.

### 2. Экспериментальная часть

Нанокристаллические и аморфно-кристаллические покрытия толщиной не менее 1  $\mu\text{m}$  наносили на пластины



**Рис. 1.** АСМ-сканы поверхности в режиме топографии (*a, c*) и распределение высот (*b, d*) нанокристаллического ГА покрытия толщиной  $1.0\ \mu\text{m}$  (*a, b*) и АФК покрытия состава ГА (*c, d*) толщиной  $4.0\ \mu\text{m}$  на Si.

титана (BT1-0) и монокристаллические пластины кремния методом ВЧМР керамической мишени из ГА [26], аморфные — методом ионно-лучевого распыления в среде  $\text{Ar}(10^{-1}\ \text{Pa})$ . Нанокристаллическую и субмикронкристаллическую керамику изготавливали прессованием порошка ГА в стальных цилиндрических пресс-формах при давлении 300 МПа. Полученные таблетки спекали в муфельной печи при  $1050^\circ\text{C}$  в течение 1 h.

Фазовый состав исследовали методом рентгеновской дифрактометрии (ARL X'TRA Thermo Techno) и дифракции электронов (ЭГ-100М), структуру — методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ: ЭМВ-100 БР, Philips EM-430 ST), морфологию поверхности — методом атомно-силовой микроскопии — АСМ (Solver-47). Наноидентирование проводили на приборе Nano Hardness Tester (CSM Instruments).

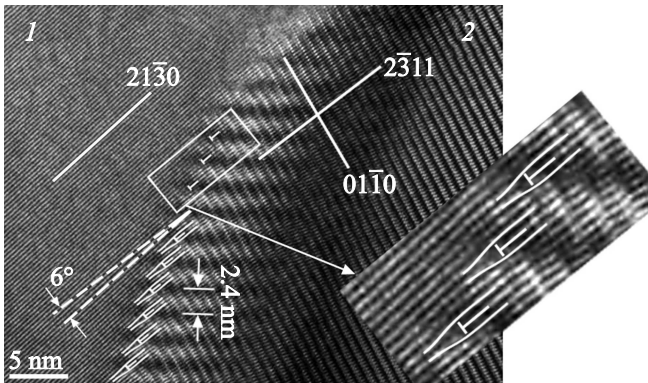
### 3. Результаты и их обсуждение

На рис. 1 приведены АСМ-сканы поверхности нанокристаллического и аморфного покрытий толщиной  $1.0$  и  $4.0\ \mu\text{m}$  соответственно. Для обеих поверхностей характерен рельеф со средней высотой неровности 20 nm. Исследование методом ПЭМ показало, что латеральные размеры рельефа (до нескольких сотен нанометров)

кратно превышают размеры зерен (десятки nm) тонкого (около  $0.1\ \mu\text{m}$ ) нанокристаллического покрытия.

Исследование методом ПЭМ ультратонкого среза образца нанокристаллического покрытия толщиной около  $2.0\ \mu\text{m}$ , нанесенного на Ti, показал [23], что размер нанокристаллитов начинается от 5 nm; исследуемые тонкие срезы не являются монокристалльными по толщине, что вполне естественно для компактных нанокристаллических структур.

Анализ внутриверной субструктуры тонких пленок ГА и нанокристаллической керамики показал [24], что в объеме зерен отсутствуют дислокации. В то же время на границе зерен выявлены периодические ряды зернограничных дислокаций, которые хорошо описываются в представлениях модели Р.Н. Pumphrey [27]. На рис. 2 приведено ПЭМ изображение участка пленки, содержащего границу между зернами 1 и 2. В пределах зерна 1 разрешаются плоскости  $(21\bar{3}0)$ , в пределах зерна 2 —  $(01\bar{1}0)$  и  $(2\bar{3}11)$ . Вдоль границы хорошо выявляется периодическая субструктура в виде ряда дислокаций. Период муара (результат двойной дифракции на почти параллельных плоскостях  $(21\bar{3}0)$  и  $(2\bar{3}11)$  в области взаимного наложения зерен, поскольку граница проходит под углом к плоскости изображения) составляет около 2.4 nm и его полосы соответствуют положению зернограничных дислокаций. Расчет с учетом взаимной разориентации сопрягаемых и в данном случае отражающих



**Рис. 2.** ПЭМ-изображение участка пленки ГА, содержащего границу между зернами.

плоскостей относительно нормали к плоскости изображения показывает, что выявляемый ряд дислокаций компенсирует размерное  $f_0 = (d_{2130} - d_{2311})/d_{2130} \approx 0.091$  и ориентационное ( $\sim 6^\circ$ ) несоответствие в согласовании соответствующих плоскостей на большеугловой границе общего типа между зернами 1 и 2. Аналогичная дислокационная структура большеугловой границы выявлена в керамике фторзамещенного гидроксиапатита (ФГА) [24].

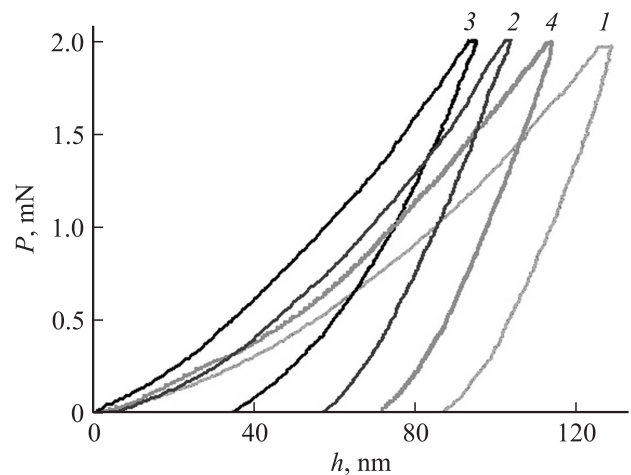
Тот факт, что в условиях нескольких действующих отражений в пределах зерен не наблюдаются дислокации, свидетельствует об их отсутствии. Образование решеточных дислокаций затруднено тем, что длина возможных векторов Бюргерса, равных векторам полной трансляции (по величине соответствуют параметрам кристаллической решетки), а строение ядра дислокации должно быть подобно зародышу трещины.

Компактная структура в объеме покрытий и наноразмерный рельеф поверхности допускают использование наноиндентирования для аттестации их твердости и выявления закономерностей деформации. На рис. 3 приведены диаграммы нагрузка ( $P$ ) — глубина индентирования ( $h$ ), отражающие общий характер процесса деформации при наноиндентировании различных образцов ГА покрытий (1, 3, 4) и нанокристаллической керамики (2).

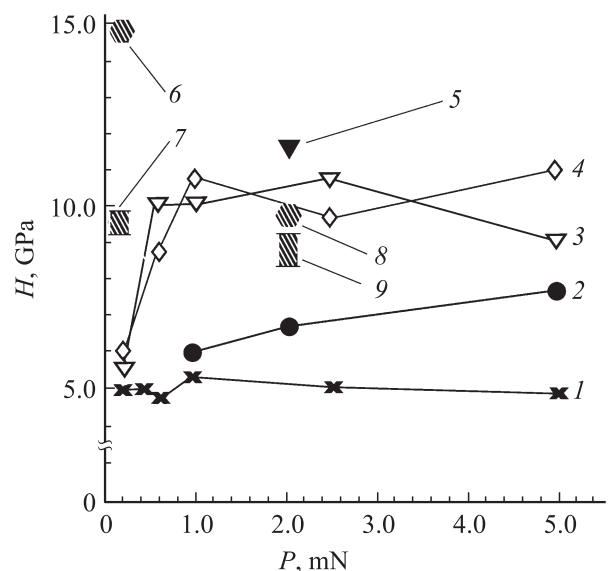
Деформация образцов имеет обратимую и необратимую компоненты. Под обратимой деформацией понимается та часть полной деформации материала под индентором, которая исчезает в процессе его извлечения. Как показывает кривая разгрузки на рис. 3, обратимая компонента деформации для нанокристаллических покрытий и для монокристаллического ГА [18] составляет большую долю полной деформации. Возможно, что обратимая деформация обусловлена как упругой составляющей исходной фазы, так и перестройкой атомных кластеров с образованием новых (механохимический процесс). Образование кристаллитов в результате пластического деформирования аморфных материалов наблюдали во многих системах [28]. Необратимой компонентой является пластическая деформация, определяющая форму ямки, оставшейся после поднятия индентора.

Соотношение между пластической и обратимой компонентами деформации существенно зависит от атомно-

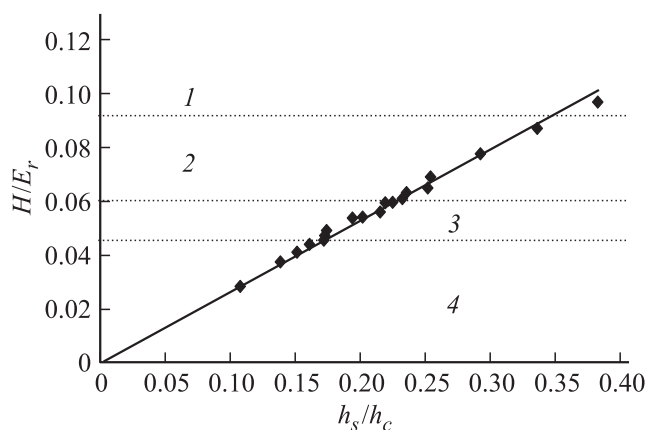
го строения образцов ГА. Наибольшую пластическую деформацию имеет аморфное покрытие. Твердость аморфных структур около 5.0 GPa, нанокристаллических до термической обработки (ТО) около 10.0 GPa, отожженных при  $650^\circ\text{C}$  в течение 1 h — до 11.5 GPa, плотной керамики со средним размером зерен 60 nm до 7.5 GPa. Эти величины коррелируют с данными работы [22], характеризующими твердость покрытий, наносимых методом ВЧМР, и существенно превышают известные результаты микроиндентирования и наноиндентирования ГА керамик: например, 2.40 и 4.75 GPa соответственно



**Рис. 3.** Диаграммы  $P-h$  аморфного покрытия состава ГА (1), наноструктурной керамики ГА (2), нанокристаллического покрытия (1  $\mu\text{m}$ ) на Ti до термической обработки (ТО) (3) и после ТО (4).



**Рис. 4.** Диаграммы зависимости твердости от величины максимальной нагрузки на индентор для аморфного покрытия состава ГА (1  $\mu\text{m}$ ) на Ti (1), наноструктурной керамики ГА (2), нанокристаллического покрытия ГА (1  $\mu\text{m}$ ) на Ti (3) и Si (4) до ТО, на Ti после ТО (5); 6, 8 и 7, 9 соответственно для базисной и призматической граней монокристалла ГА (данные [18]).



**Рис. 5.** Диаграмма зависимости  $H/E_r$  от  $h_s/h_c$  для микрокристаллических (1), нанокристаллических (2), аморфно-нанокристаллических (3) и аморфных (4) покрытий ФК

для синтезированных спеканием на воздухе заготовок, спрессованных при 180 и 250 МПа [19];  $6 \pm 1$  ГПа [29]; от 4.7 до 5.5 ГПа при изменении структуры от субмикрокристаллической к нанокристаллической [30]. Они приближаются к результатам наноиндентирования композитных керамик: например, ГА + BNNT (нанотрубки нитрида бора) [29]; ГА — муллит [31]. Результаты наноиндентирования компактных нанокристаллических ГА покрытий, получаемых при ВЧМР, приближаются к средним значениям для монокристаллов ГА: при  $P \leq 0.5$  мН  $14.8 \pm 0.1$  ГПа для базисной грани и  $9.5 \pm 1.5$  для призматической грани; при  $P = 2.0$  мН  $9.7 \pm 0.1$  и  $8.8 \pm 0.4$  ГПа [18]. Сравнительные характеристики твердости разных образцов ГА приведены на рис. 4. Для каждой нагрузки приведены средние значения по результатам пяти измерений. Из (3) и (4) следует, что твердость нанокристаллических покрытий понижена в области  $P < 1.0$  мН, что можно объяснить рельефностью поверхности образцов: глубина проникно-

вения индентора лишь незначительно превышает среднюю высоту неровности.

Один из способов описания взаимосвязи структурного состояния материала с его упруго-пластическими характеристиками основан на построении по результатам наноиндентирования диаграммы зависимости  $H/E_r$  от  $h_s/h_c$ , где  $E_r$  — контактный модуль упругости (величина, учитывающая взаимодействие материала с индентором),  $h_s$  — величина упругого прогиба поверхности образца по контуру отпечатка,  $h_c$  — истинная глубина отпечатка при максимальной нагрузке на индентор [32]. Диаграмма зависимости  $H/E_r$  от  $h_s/h_c$  для фосфат-кальциевых (ФК) покрытий представлена на рис. 5.

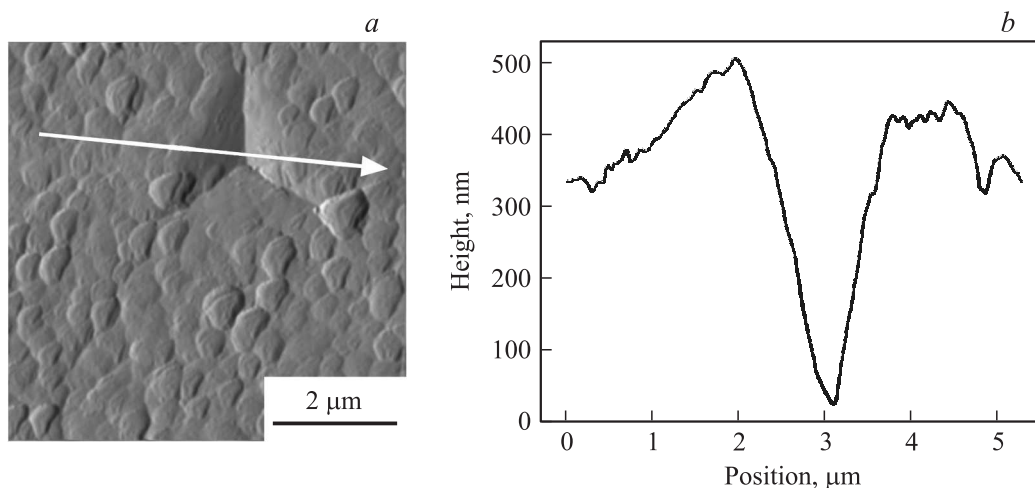
Как следует из диаграммы, при увеличении степени кристалличности ФК-покрытия происходит повышение соотношения  $H/E_r$ . Известно, что для металлических материалов зависимость  $H/E_r$  от степени кристалличности носит иной характер: при повышении степени кристалличности происходит снижение величины  $H/E_r$  [32].

Величина предельной твердости, полученная из анализа зависимости  $H/E_r$  от  $h_s/h_c$ , составила около 14 ГПа для аморфных покрытий ФК, около 19 ГПа — для микрокристаллических покрытий ГА.

На рис. 6 приведены АСМ-изображение отпечатка наноиндентора для  $P = 35$  мН и профилограмма вдоль выделенной на его изображении линии.

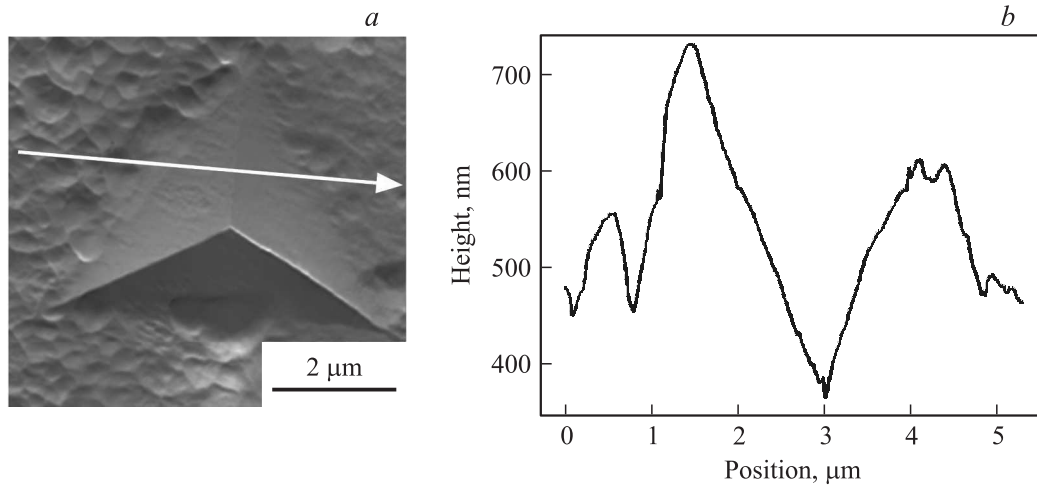
В результате индентирования по краям отпечатка образуется валик. Его возвышение над средней поверхностью образца достигает максимума в середине стороны треугольника и составляет около 80 нм. Поверхность валика сохраняет элементы рельефа, соответствующие исходной поверхности образца. Поверхность отпечатка слабо выпуклая, что свидетельствует о проявлении обратимой деформации; эта особенность проявляется и на обратной ветви диаграммы нагружения (рис. 3).

Ширина валика значительно меньше размера отпечатка, что отражает пластическое выдавливание материала образца в узкой зоне около поверхности индентора.



**Рис. 6.** АСМ-скан отпечатка наноиндентора (35 мН) в режиме топологии поверхности (а) и профилограмма вдоль выделенной линии через отпечаток (b) на поверхности нанокристаллического ГА покрытия толщиной  $1 \mu\text{m}$  на Si.



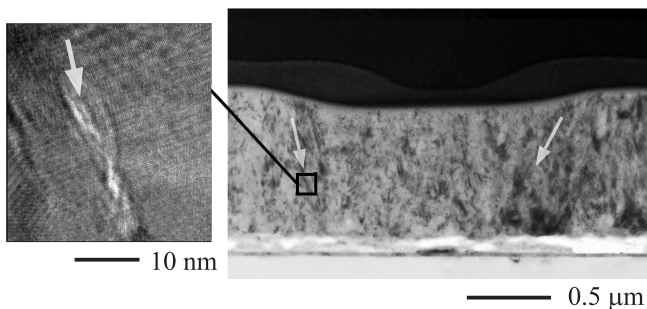


**Рис. 7.** АСМ-скан отпечатка наноиндентора (60 mN) в режиме топологии поверхности (а) и изображение нормального к подложке среза вдоль выделенной линии через отпечаток (b) на поверхности АФК покрытия толщиной 4 μm на Si.

Рис. 7 характеризует отпечаток индентора в аморфном покрытии при  $P = 60 \text{ mN}$ : при этой нагрузке рельеф стенок не выявляется; на поверхности валика сохраняется рельеф исходной поверхности. Подъем средней высоты валиков по краям отпечатка относительно средней высоты поверхности вне отпечатка составляет 200 nm. Отметим, что поверхность отпечатка более плоская, по сравнению с описанной ранее, и имеет более гладкий рельеф. На АСМ изображении проявляются следы локализации пластической деформации аморфного покрытия. На это указывает и слабая рельефность поверхности отпечатка. Локализация деформации аморфного вещества широко распространенное явление [33] и связана с неоднородностью атомного строения.

На рис. 8 приведено ПЭМ-изображение участка cross-section образца, включающего зону отпечатка индентора при нагрузке 35 mN. Из него следует, что сохраняется компактность нанокристаллического образца и под индентором, и вне его.

Это подтверждается и ПЭМ-изображениями высокого разрешения (рис. 9) областей в стороне от зоны действия индентора (а) и под индентором: вблизи поверхности (b) и вблизи границы с подложкой (с).



**Рис. 8.** ПЭМ-изображения cross-section гетероструктуры Si-нанокристаллическое покрытие ГА в зоне действия индентора.

На ПЭМ-изображении cross-section образцов при малом увеличении в зоне действия наноиндентора проявляется контраст (отмечен стрелками на рис. 8), соответствующий направлению сдвига области материала под индентором относительно смежных областей. Анализ изображений высокого разрешения в зоне сдвига (вставка на рис. 8), а также под индентором вблизи поверхности (рис. 9, b) и вблизи границы с подложкой (рис. 9, c) позволяет сделать заключение об отсутствии трещин, т.е. в процессе деформации структура оставалась плотной.

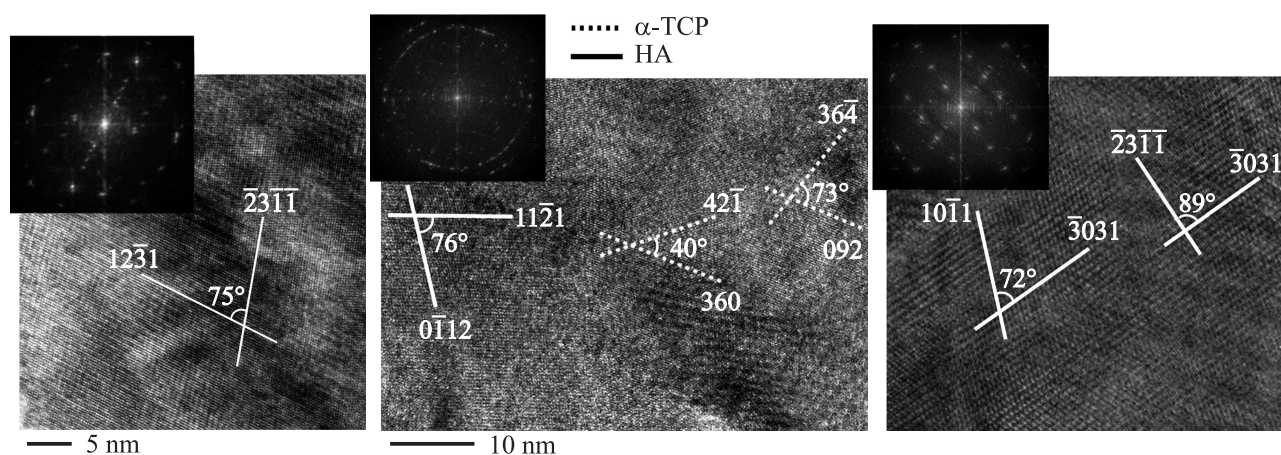
Анализ ПЭМ изображений в стороне от зоны действия индентора (рис. 9, a) показывает, что они соответствуют кристаллической фазе ГА с размером зерен до 50 nm.

В то же время следует отметить уменьшение размера зерен и изменение фазового состава в области под индентором: выявляются участки аморфной структуры и нанозерна трехкальциевого фосфата (ТКФ).

Если сопоставить данные по твердости с характерными для металлических материалов, то можно заметить существенную разницу: в отличие от ГА в случае металлов наиболее пластичны монокристаллы; большая твердость свойственна нанокристаллическим структурам; промежуточные величины — для аморфных металлических сплавов.

В металлических наноструктурах проявление дислокационного механизма внутризеренной деформации лимитируется эффектом размера зерен и включается процесс межзеренного проскальзывания [34]. При этом считают, что аморфная фаза на границах нанозерен лимитирует прочность нанокристаллических структур металлов [35].

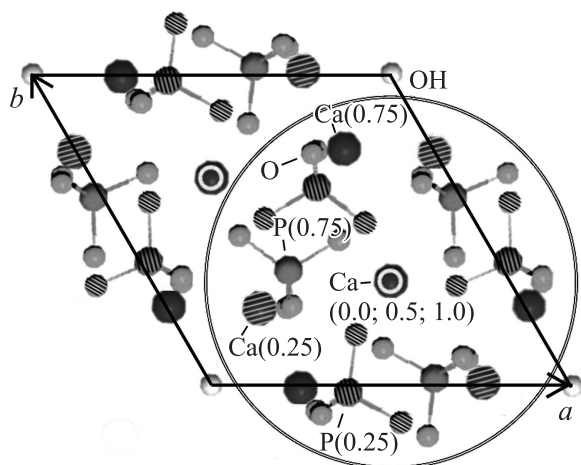
Слабую зависимость твердости ГА от структуры можно объяснить недислокационным механизмом деформации ГА с учетом особенностей его атомной структуры. Если исходить из того, что структурной единицей ГА



**Рис. 9.** ПЭМ-изображения высокого разрешения участка cross-section гетероструктуры Si — нанокристаллическое покрытие ГА и картины Фурье-преобразования изображений структуры вне зоны действия индентора (*a*) и в зоне отпечатка индентора: под индентором (*b*) и вблизи межфазной границы с подложкой (*c*); линиями выделены следы плоскостей кристаллической решетки.

является выделенный на рис. 10 кластер  $\text{Ca}_9(\text{PO}_4)_6$  (кластер Познера [36]), то проявление пластичности и АФК, и, в соответствующей мере, кристаллического ГА может быть связано с „проскальзыванием“ по межкластерным границам, характеризующимся меньшей связью по сравнению с внутрикластерными межатомными связями. Из сопоставления ИК-спектров АФК и кристаллического ГА [37] (положение пиков, характеризующих колебательные моды тетраэдров  $\text{PO}_4^{3-}$ , указывает на практически одинаковое окружение атомов фосфора) и рентгеновской дифрактометрии АФК [36,38] (радиальное распределение атомов), высказано предположение, что кластерное строение с возможным структурным фрагментом  $\text{Ca}_9(\text{PO}_4)_6$  свойственно АФК.

В пользу кластерного представления структуры ГА свидетельствуют и рост его кристаллов слоями толщиной около 0.8 и 1.6 nm, и обнаружение стабильных кластеров размером около 0.8 nm в модельных аналогах внеклеточной жидкости тела (SBF) методом динами-



**Рис. 10.** Кластер  $\text{Ca}_9(\text{PO}_4)_6$  в решетке ГА (проекция элементарной ячейки на плоскость (0001)).

ческого рассеяния света [39], и малая скорость роста, более соответствующая кинетике роста молекулярных кристаллов, и аморфизация ФК при механическом разрушении [40]. Не исключается и фрагментизация в процессе наноиндентирования до уровня кластеров  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  и групп  $\text{PO}_4^{3-}$ , для которых характерна ковалентная связь. В то же время вращение и перестройка фосфатных групп  $\text{PO}_4^{3-}$  может происходить легко, поскольку они связаны только посредством трех атомов кислорода из четырех (отличие от силикатной границы, где четыре атома кислорода участвуют в связи со смежными). Таким образом, проявляемая пластичность может отражать фрагментацию на разных уровнях с возможностью последующего частичного восстановления промежуточных фосфатов кальция (механохимический процесс синтеза). Различием в связях на межкластерных границах в кристаллическом ГА и в АФК может быть объяснена количественная разница их твердости. Поэтому есть основание в многоуровневом представлении процессов пластической деформации [40]: в случае ГА можно выделить наноуровень, связанный кластером Познера. При этом в нанокристаллическом ГА не исключается включение механизма межзеренного проскальзывания, чему может способствовать и выявленная нами дислокационная структура большеугловых границ [24]. В процессе пластического деформирования ГА происходят перестройки атомных кластеров. Механизм атомных перестроек связан со сменой соседей. При этом происходит разрыв химических связей и образование новых. Такое переключение химических связей можно рассматривать как химическую реакцию в твердой фазе, активированную механическим воздействием на вещество (механоактивация).

Наиболее слабым звеном в цепях химических связей в ГА является связь CaO. Энергия связи молекулы CaO составляет 91 kcal/mol [41]. Для группы  $\text{PO}_4^{3-}$  142 kcal/mol. Это позволяет ожидать преобладающие перестройки атомных кластеров в подсистеме связей CaO.

При невысоких температурах для атомных перестроек характерна их атермичность. В этом режиме деформирования может происходить уменьшение размера кристаллитов вплоть до образования аморфной структуры. Дробление структуры может доходить до фрагментов различного уровня: кластер Познера,  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{CaO}$ . При повышении температуры должна давать вклад термоактивационная компонента деформации. В этих условиях механостимулированные разрушения сопровождаются частичным восстановлением атомных структур кристаллических фаз, как это происходит, например, при наноиндентировании аморфных металлических сплавов [42–45]: в зоне отпечатка наблюдается образование кристаллических фаз, соответствующих элементному составу деформированных областей.

Как показывают результаты, приведенные на рис. 4, твердость нанокристаллического покрытия близка к твердости монокристалла. Этот факт можно объяснить следующим. При деформировании на начальном этапе происходит облегченное проскальзывание по межкристаллитным границам. Оно ограничивается тройными стыками нанозерен и изломами на плоских фрагментах границ. Деформация, которая создается в результате этого проскальзывания, может составлять 0.01–0.1 долю от общей упругой деформации, что следует из расчетов упругих модулей поликристаллов и из экспериментальных данных о высоте зернограничного пика внутреннего трения [46] и свидетельствует о малом вкладе зернограничного проскальзывания в общую пластическую деформацию. Несмотря на это, наличие слабого звена в пластической деформации в виде границ зерен приводит к концентрации механических напряжений на препятствиях (тройные стыки) для проскальзывания по границам зерен, что способствует разрушению кристаллической структуры ГА.

Уменьшение твердости ГА в аморфном состоянии объясняется уменьшением числа химических связей между контактирующими атомными кластерами. Пластическое деформирование ГА в кристаллическом и аморфном состояниях происходит по одинаковому механизму — разрыв химических связей и образование новых. Этот процесс происходит без ярко выраженных медиаторов, каковыми являются дислокации в кристаллах с простой структурой. Поэтому напряжение течения определяется количеством химических связей между атомными кластерами. Судя по величине твердости, число связей в аморфных структурах примерно в 2 раза меньше, чем в кристаллических.

#### 4. Заключение

Установлено, что деформация нанокристаллических, аморфно-кристаллических и аморфных образцов ГА имеет упруго-пластический характер; при этом твердость нанокристаллических образцов соответствует средним величинам твердости монокристаллов ГА (индивидуальные микрокристаллы). Наибольшую пластичность имеет

АФК. Исходя из отсутствия дислокаций в объеме зерен ГА и на основе кластерного представления структуры АФК и ГА (кластеры:  $\text{Ca}_9(\text{PO}_4)_6$ ,  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  и  $\text{PO}_4^{3-}$ ) сделан вывод о реализации пластической деформации в этих структурах по механизму кластерной фрагментации и межкластерного проскальзывания.

#### Список литературы

- [1] Т. Каназава. Неорганические фосфатные материалы. Пер. с англ. А.П. Шпака, В.Л. Карбовского. Наук. думка, Киев. (1998). 298 с.
- [2] А.П. Шпак, В.Л. Карбовский, В.В. Трачевский. Апатиты: Сб. науч. тр. Академперіодика, Киев. (2002). 414 с.
- [3] С.М. Баринов, В.С. Комлев. Биокерамика на основе фосфатов кальция. Наука, М. (2005). 204 с.
- [4] M. Yoshinari, T. Nayakava, J.G.C. Wolke, K. Nemoto, J.A. Jansen. *J. Biomed. Mater. Res.* **29**, 56 (1997).
- [5] E. van der Wal. Bioactivity and Surface Reactivity of RF-Sputtered Calcium Phosphate Thin Films, Ph.D. Thesis. Utrecht University (2003). ISBN 90-393-3491-9.
- [6] С.М. Баринов, Е.К. Белоногов, В.М. Иевлев, А.В. Костюченко, В.И. Путляев, Ю.Д. Третьяков, В.В. Смирнов, И.В. Фадеева. *ДАН* **412**, 347 (2007).
- [7] Р.А. Сурменев, М.А. Сурменева, К.Е. Евдокимов, В.Ф. Пичугин, М. Эппле. *Физика и химия обработки материалов* **4**, 57 (2010).
- [8] F.Z. Cui, Z.S. Luo, Q.L. Feng. *J. of Mater. Sci.: Mater. Med.* **8**, 403 (1997).
- [9] A. Rabiecia, B. Thomasa. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **845**, 193 (2005).
- [10] V. Nelea, H. Pelletier, M. Iliescu, J. Werckmann, V. Craciun, I.N. Mihailescu, C. Ristoscu, C. Ghica. *J. Mater. Sci. Mater. Med.* **13**, 1167 (2002).
- [11] D. Ferro, S.M. Barinov, J.V. Rau, R. Teghil, A. Latini. *Biomaterials* **26**, 805 (2005).
- [12] S. Johnson. Pulsed laser deposition of hydroxyapatite thin films / Electronic Thesis or Dissertation. Thesis. (2005). URI: <http://hdl.handle.net/1853/6839>.
- [13] R. Narayanan, S.K. Seshadri, T.Y. Kwon, K.H. Kim. *J. Biomed. Mater. Res. Part B: Appl. Biomater.* **B85**, 279 (2008).
- [14] W. Xia, C. Lindahl, J. Lausmaa, H. Engvist. Biomimetic Hydroxyapatite Deposition on Titanium Oxide Surfaces for Biomedical Application. In: *Advances in Biomimetics*. Ch. 20/Ed. A. George Advances. InTech, Austria (2011). P. 429.
- [15] В.И. Калита. *Физика и химия обработки материалов* **5**, 28 (2000).
- [16] A. Carradó, H. Pelletier, T. Roland. Nanocrystalline Thin Ceramic Films Synthesised by Pulsed Laser Deposition and Magnetron Sputtering on Metal Substrates for Medical Applications. In: *Biomedical Engineering — From Theory to Applications*. Ch. 11 / Ed. Fazel-Rezai R. InTech, Austria (2011). P. 253.
- [17] L. Jacomine. Étude de l'influence de l'implantation ionique à haute énergie sur les propriétés de revêtements biocéramiques poreux. These Doctor de I. Universite de Strasbourg, Strasbourg (2010). P. 192.
- [18] B. Viswanath, R. Raghavan, U. Ramamurty, N. Ravishankar. *Scripta Mater.* **57**, 361 (2007).

- [19] M. Monteiro, W.M. Lima, M.V. Oliveira, A.M. Rossi. 6th Latin American Congress of Artificial Organs and Biomaterials Gramados. Brasil (2010).
- [20] S.F. Ang, T. Scholz, A. Klocke, G.A. Schneider. *Dent Mater.* **25**, 1403 (2009).
- [21] V. Nelea, H. Pelletier, M. Ilescu, J. Werckmann, V. Craciun, I.N. Mihailescu, C. Ristoscu, C. Ghica. *J. Mater. Sci: Mater. Med.* **13**, 1167 (2002).
- [22] V.F. Pichugin, S.I. Tverdokhlebov, R.A. Surmenev, E.V. Shesterikov, M.A. Riabtseva, A.A. Kozelskaia, I.A. Shulepov. *Изв. вузов. Сер. физ.* **49**, 320 (2006).
- [23] В.М. Иевлев, С.М. Баринов, А.В. Костюченко, Е.К. Белоногов. *Материаловедение* **6**, 22 (2010).
- [24] В.М. Иевлев, С.М. Баринов, А.В. Костюченко, А.С. Прижимов, В.В. Смирнов. *ДАН* **437**, 194 (2011).
- [25] J.C. Elliott. *Structure and Chemistry of the Apatites and Other Calcium Orthophosphates / Studies in Inorganic Chemistry.* Elsevier, Amsterdam. (1994). 389 P.
- [26] А.В. Костюченко. Синтез и структура пленок на основе гидроксиапатита. Дисс. канд. ГТУ, Воронеж (2009). 105 с.
- [27] P.H. Pumphrey. *Scripta Metallurgica* **6**, 107 (1972).
- [28] Г. Абросимова, А. Аронин, О. Баркалов, Д. Матвеев, О. Рыбченко, В. Маслов, В. Ткач. *ФТТ* **53**, 215 (2011).
- [29] D. Lahiri, V. Singh, A.P. Benaduce, S. Seal, L. Kos, A. Agarwal. *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.* **4**, 44 (2011).
- [30] J. Wang, L.L. Shaw. *J. Am. Ceram. Soc.* **93**, 601 (2010).
- [31] S. Nath, A. Dey, A.K. Mukhopadhyay, B. Basu. *Mater. Sci. Eng. A* **197**, 513 (2009).
- [32] С.А. Фирстов, В.Ф. Горбань, Э.П. Печковский. *Наука та інновації* **6**, 7 (2010).
- [33] А.М. Глезер, Б.В. Молотилев. Структура и механические свойства аморфных сплавов. *Металлургия, М.* (1992). 208 с.
- [34] Р.А. Андриевский, А.М. Глезер. *УФН* **179**, 337 (2009).
- [35] О.К. Белоусов, Н.А. Палий, В.Т. Заболотный. *Металлы* **1**, 39 (2011).
- [36] A.S. Posner, F. Betts. *Acc. Chem. Res.* **8**, 273 (1975).
- [37] N.C. Blumenthal, A.S. Posner, J.M. Holmes. *Mater. Res. Bull.* **7**, 1181 (1972).
- [38] R.A. Harper, A.S. Posner. *Mater. Res. Bull.* **5**, 129 (1970).
- [39] K. Onuma, A. Ito, T. Tateishi. *J. Crystal Growth* **167**, 773 (1996).
- [40] В.Е. Панин, В.Е. Егорушкин. *Физическая мехомеханика* **12**, 5 (2009).
- [41] К.С. Краснов, Н.В. Филиппенко, В.А. Бобкова. Молекулярные постоянные неорганических соединений. *Справочник / Под. ред. К.С. Краснова. Химия, Л.* (1979). 448 с.
- [42] S.W. Lee, M.Y. Huh, S.W. Chae, J.C. Lee. *Scripta Mater.* **54**, 1439 (2006).
- [43] W.H. Jiang, F.E. Pinkerton, M.J. Atzmon. *Appl. Phys.* **93**, 9287 (2003).
- [44] J.J. Kim, Y. Choi, S. Suresh. *Acta Mater.* **54**, 4221 (2006).
- [45] Q. Yang, A. Mota, M. Ortiz. *Comput. Mech.* **37**, 194 (2006).
- [46] О.А. Белоус, В.Н. Гриднев, А.И. Ефримов. Внутреннее трение в металлах и сплавах. *Наука, М.* (1966). 214 с.