

ЕЖЕМЕСЯЧНЫЙ ПРОИЗВОДСТВЕННЫЙ, НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ,
ИНФОРМАЦИОННО-АНАЛИТИЧЕСКИЙ И УЧЕБНО-МЕТОДИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

Химическая технология



4
2015



От главного редактора

В декабре 2014 года в Институте общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН проведен Российский симпозиум «Экстракционные и сорбционные процессы в технологии и аналитике». В работе симпозиума приняли участие большинство российских центров, занимающихся экстракционной тематикой. Было принято решение о публикации докладов в журнале «Химическая технология». Доклады будут публиковаться по мере их поступления и рецензирования. Данный номер целиком посвящен материалам симпозиума. Следует отметить, что экстракционные работы представлены по различным разделам журнала: технология неорганических веществ, химико-металлургические и радиохимические процессы, аналитическая химия, процессы и аппараты технологических производств.

УДК 54.056; 54.053

Использование экстракционно-пиролитического метода для формирования биоактивных покрытий

Д-р хим. наук М.А. Медков^{1, 2}, д-р хим. наук В.С. Руднев^{1, 2}, Т.П. Яровая¹,
д-р хим. наук Н.И. Стеблевская¹, канд. хим. наук П.М. Недозоров¹, канд. хим.
наук М.В. Белобелецкая¹, канд. хим. наук Д.Н. Грищенко¹, канд. хим. наук И.В. Лукиянчук¹

¹Институт химии ДВО РАН, Владивосток

²Дальневосточный федеральный университет, Владивосток

E-mail: medkov@ich.dvo.ru

Поступила в редакцию 17.12.2014 г.

Исследована возможность использования экстракционно-пиролитического метода в комбинации с плазменно-электролитическим методом для получения слоев с необходимым химическим составом и свойствами на различных материалах. Покрытия перспективны для повышения коррозионной стойкости, химической инертности и биосовместимости материалов.

Ключевые слова: экстракционно-пиролитический метод, плазменно-электролитический метод, биосовместимые покрытия.

Введение

В настоящее время большое внимание уделяется разработкам новых эффективных подходов к направленному синтезу на металлах и сплавах мультислойных многокомпонентных неорганических покрытий с определенным химическим составом, свойствами, структурой, толщиной, высокой адгезией к металлической основе, например, с определенными защитными, электрическими, магнитными,

каталитическими, биологическими, оптическими, сверхпроводящими, сегнетоэлектрическими свойствами или сочетанием этих свойств. Несомненный интерес с этих позиций представляют возможности нетрадиционного, ранее не применявшегося комбинирования методов плазменно-электролитического оксидирования (ПЭО) и экстракционно-пиролитического (ЭП). ПЭО метод — электрохимическое оксидирование металлов в условиях воздействия на растущий оксид искровых электрических разрядов (локальные высокотемпературные плазмохимические воздействия приводят к спеканию растущей оксидной керамики, фазовым переходам и образованию высокотемпературных оксидных фаз, позволяют вести синтез высокотемпературных соединений на основе компонентов электролита и подложки, формировать слои многокомпонентного оксидного состава [1]). ЭП метод — нанесение на подложки нужных элементов или оксидов и фосфатов

металлов в необходимом стехиометрическом сочетании из экстрагирующихся из водных или неводных сред комплексных соединений с последующим отжигом, приводящим к образованию на поверхности химических соединений (состав задается стехиометрическим соотношением осажденных компонентов) как в виде островков нано- и микроразмеров, так и сплошных пленок [2, 3]. У каждого из этих методов есть свои достоинства и недостатки. В частности, метод ПЭО позволяет формировать покрытия преимущественно на вентильных металлах. В то же время на практике часто бывает необходимо сформировать функциональные покрытия, например, на стали. Эта задача может быть успешно решена, если на сталь наносить покрытия сначала ЭП-методом (например, из оксидов или фосфатов металлов), а затем формировать на подготовленной таким образом поверхности изделия необходимый состав методом ПЭО. В других случаях можно поступать наоборот: сначала наносить покрытия методом ПЭО, а затем модифицировать их методом ЭП.

Нами предприняты исследования возможности комбинирования методов экстракционно-пиролитического и плазменно-электролитического для получения слоев с нужным химическим составом и свойствами как на вентильных, так и неventильных металлах.

Экспериментальная часть

Экстракция висмута и тантала осуществлялась по методикам, указанным в работах [4, 5]. Методика формирования покрытий, полученных методами ПЭО и ЭП, описана в работах [5–8].

Толщину и шероховатость покрытий определяли с помощью конфокального лазерного сканирующего микроскопа *LEXT 3100* (Япония). Элементный состав и морфологию на плоских стальных образцах исследовали при помощи микрозондового рентгеноспектрального анализатора *JXA-8100 Elektron Probe Microanalyzer* (Япония) (РСА) с энергодисперсионной приставкой *INCA* (Англия). Идентификация соединений, входящих в состав исследуемых образцов, выполнена в автоматическом режиме поиска *EVA* с использованием банка данных *PDF-2*. Микроструктуру и морфологию образцов ком-

позитов изучали при помощи электронного сканирующего микроскопа высокого разрешения *Hitachi S 5500*. Изображения поверхности покрытий также получали с помощью конфокального лазерного сканирующего микроскопа *LEXT* и на электронном сканирующем микроскопе (ЭСМ) марки «*LEO 430*» (Германия). Для проведения анализа распределения элементов по толщине покрытий исследовали поперечный разрез образцов с покрытиями. Поперечные шлифы готовили, закрепляя разрезанные образцы в эпоксидном клее и используя для шлифовки специальный набор шлифовальных паст.

Результаты и их обсуждение

1. Покрытия на стали, полученные комбинацией методов ЭП и ПЭО

Для формирования диэлектрического слоя из оксида висмута на подложках из нержавеющей стали, сплаве никеля и титана использовали экстракционно-пиролитический метод. Экспериментальные исследования оптимальных концентраций экстрагентов в исходной органической фазе и составов водных растворов показали, что для получения насыщенных экстрактов висмута с целью дальнейшего использования их для получения покрытий на подложках методом термолиза успешно может использоваться экстракция висмута нейтральными и анионообменными экстрагентами из хлоридных, нитратных или тиоцианатных растворов [4].

После обработки нержавеющей стали методом ЭП (нанесение из экстракта соединения висмута с последующим отжигом на воздухе) на поверхности образовалось темно-коричневое покрытие. Оценочные измерения показали, что покрытие обладает высоким поперечным электрическим сопротивлением и, следовательно, предварительное нанесение *Bi*-содержащих ЭП-покрытий позволяет вести обработку в гальваностатических условиях при начальных плотностях тока $\sim 0,2 \text{ А/см}^2$, что, в свою очередь, позволяет, при одинаковых мощностях источников тока, обрабатывать изделия в ~ 10 раз большей площади поверхности.

Из данных таблицы следует, что нанесенное методом ЭП покрытие состоит из оксидов

металлов (Fe, Cr и Ni), входящих в состав нержавеющей стали и висмута. После дополнительной ПЭО обработки в составе покрытий доля оксидов металлов подложки уменьшается, преобладают оксиды алюминия. Сформированные покрытия представляют собой многокомпонентные оксидные композиции. Согласно данным РФА нержавеющая сталь содержит включения кристаллических интерметаллидов FeNi. Нанесенное методом ЭП покрытие включает в состав кристаллические Fe_2O_3 (гематит и магнетит), а также NiO. После ЭП + ПЭО в первом случае — Fe_2O_3 (гематит и магнетит), во втором, дополнительно к оксидам железа — кристаллические включения γ -, θ - Al_2O_3 , сформированные из алюминатного электролита.

Создание методом ЭП барьерного слоя на неventильных металлах позволяет формировать методом ПЭО широкий спектр покрытий, характерных для ventильных металлов. При этом покрытия, например, из оксида тантала на стали (рис. 1, 2) могут быть получены как с помощью метода ЭП, так и с помощью метода ПЭО из фторидно-танталатных электролитов. Качественно подобные результаты получены и на сплаве никеля.

2. Покрытия на титане, полученные комбинацией методов ЭП и ПЭО

Титан и его сплавы широко применяют для изготовления имплантатов в хирургии и стоматологии [9, 10]. Медицинские показатели применения титановых имплантатов повышают, нанося на их поверхность функциональные покрытия, например, содержащие фосфаты кальция [9–12] или оксид тантала Ta_2O_5 [13–16]. Покрытия с фосфатами кальция повышают биосовместимость титановых имплантатов с костной тканью. Покрытия с оксидами тантала, являясь биоинертными по отношению к живой ткани, увеличивают химическую стойкость имплантатов, позволяют придать их по-

Элементный состав нержавеющей стали и покрытий, нанесенных на сталь методами ЭП и ЭП + ПЭО

Элементный состав	Fe	Cr	Ni	Mn	Si	C	Bi	Al	Na	O
Сталь: % (вес.)	70,4	19,2	7,9	1,4	0,5	1,8	—	—	—	—
% (ат.)	64,3	18,9	6,9	1,3	0,9	7,8	—	—	—	—
Метод ЭП, % (ат.)	25,6	9,6	8,3	0,5	0,7	—	0,8	—	—	51,5
Метод ЭП + ПЭО 1, % (ат.)	5,3	2,3	1,7	0,2	0,4	—	0,2	27,1	0,4	62,5
Метод ЭП + ПЭО 2, % (ат.)	6,7	1,1	0,4	0,1	0,4	—	—	31,8	1,5	57,9

Примечание. ПЭО 1 — образец последовательно оксидировали при плотностях тока $i = 0,2; 0,5$ и 1 А/см^2 по 5 мин в каждом случае. ПЭО 2 — образец последовательно оксидировали при плотностях тока $1,0; 0,5; 0,25; 0,125$ и $0,06 \text{ А/см}^2$ по 1 мин в каждом случае.

верхности, после соответствующей обработки, медленно релаксирующий электрический заряд (электретные свойства Ta_2O_5), положительно влияющий на взаимодействие клеток живой ткани с имплантатом. Покрытия, содержащие одновременно фосфаты кальция и оксид тантала, т.е. проявляющие свойства, присущие фосфатам кальция и оксиду тантала, могут быть перспективными для нанесения на титановые имплантаты различного назначения.

Ранее нами показано, что на титане и его сплавах покрытия с фосфатами кальция, в том

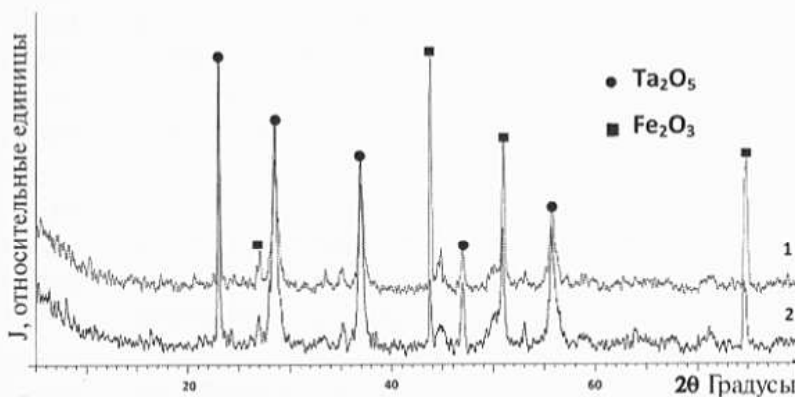


Рис. 1. Дифрактограммы образцов с покрытием из оксида тантала на стали: 1 — два цикла нанесения покрытия, 2 — три цикла

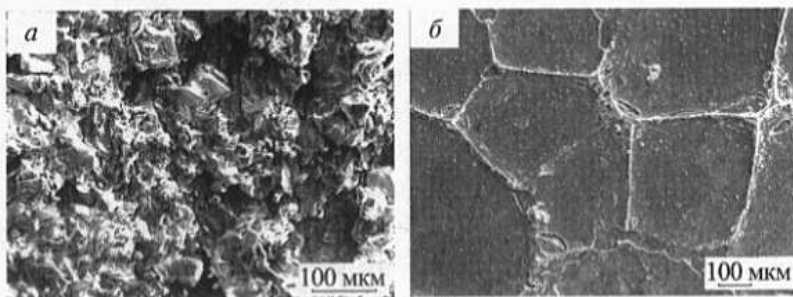


Рис. 2. Изображение поверхности покрытий из Ta_2O_5 на стали: а — с подслоем из оксида бора; б — с подслоем из кальцийфосфатного стекла

числе с гидроксипатитом, могут быть сформированы электрохимическим методом плазменно-электролитического оксидирования (ПЭО, оксидирование в электролитах при напряжениях искрения и микродуг) в электролитах с полифосфатными комплексами Ca(II) [8]. Нами проведены исследования состава и строения покрытий, сформированных согласно подходу, развитому в [8], и дополнительно модифицированных путем нанесения на их поверхность Та-содержащего органического экстракта с последующим отжигом.

Сформированные в течение 5 мин ПЭО-покрытия на титане имели толщину 15 ± 2 мкм и содержали, % (ат.): 65,7 — О; 5 — Р; 2,5 — Са; 17,6 — Тi. Согласно данным рентгенофазового анализа, покрытия содержат кристаллические фазы TiO_2 в рутильной и анатазной модификациях.

После нанесения Та-содержащей пасты на образец (рис. 3, а) и отжига на поверхности образуется дополнительный слой («корка») (рис. 3, б). Причем образовавшаяся корка не равномерно сплошная, а состоит из отдельных сплошных участков и разделяющих их понижений. На поверхность выходят круглые поры. Характерные геометрические размеры сплошных участков и понижений — около 10 мкм, пор — от 10 мкм и меньше. Такое строение модифицированной поверхности, по-видимому, определяется тем, что Та-содержащая паста на основе органического растворителя лучше смачивает отдельные участки поверхности исходного Са-содержащего покрытия и собирается на этих участках в капельки в процессе отжига.

Толщина модифицированного покрытия, измеренная вихретоковым толщиномером, равна

28 ± 2 мкм. Толщина, определенная с помощью конфронтального микроскопа на сколе покрытия, образовавшегося в результате механической резки образца, равна 32 ± 4 мкм. То есть результаты независимых измерений совпадают. Таким образом, учитывая, что исходное ПЭО-покрытие имело толщину 15 мкм, толщина дополнительного слоя, образованного в условиях эксперимента после отжига Та-содержащей пасты, равна 13...17 мкм. Очевидно, что толщиной дополнительного слоя можно управлять, повторяя циклы «нанесения пасты — отжига» или регулируя толщину наносимого слоя пасты.

В результате определения фазового состава модифицированных покрытий установлено, что если исходное ПЭО-покрытие содержит кристаллические фазы оксида титана в анатазной и рутильной модификациях, то модифицированное, наряду с этими фазами, включает в состав оксид тантала Ta_2O_5 .

После скола модифицированного покрытия в результате механической резки образца был выполнен анализ элементного состава основы, от которой отслоилось покрытие. Состав основы, % (ат.): 31,5 — О; 0,4 — Al; 68,1 — Ti. В ней не содержатся кальций и фосфор. То есть скол произошел практически по поверхности металла, вероятно, по области перехода металл/ПЭО-покрытие.

Наличие следовых количеств алюминия связано с составом технического титана ВТ1-0. Согласно определению на микрозонде состав используемого сплава, % (ат.): 99,12 — Ti и 0,88 — Al. По ГОСТу 19807—91 в составе технического титана ВТ1-0 допускается содержание до 0,7% вес. Al. То есть, модифицированное Та-, Са- и Р-содержащее покрытие скалывается по границе раздела с металлом, что подтверждает высокую адгезию между наносимым Та-содержащим слоем и исходным Са- и Р-содержащим ПЭО-покрытием.

Таким образом, комбинацией метода плазменно-электролитического оксидирования титана и последующего нанесения на поверхность образованного оксидного слоя Та-содержащей пасты и отжига на воздухе при 600°C получены слоистые покрытия с разви-

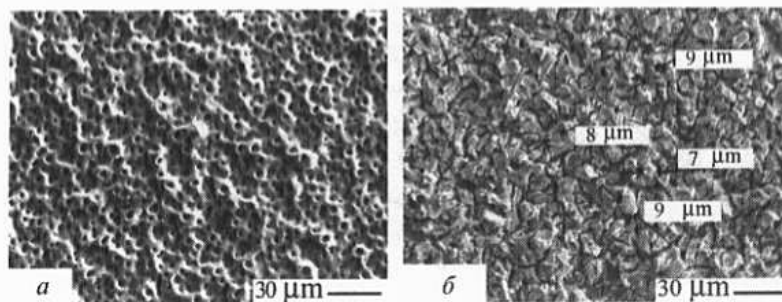


Рис. 3. Поверхность покрытий:
а — Са-, Р-содержащих исходных; б — после дополнительного нанесения Та-содержащей пасты и отжига

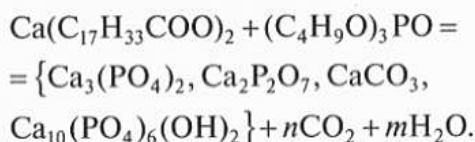
тым рельефом, на поверхности которых чередуются участки, обогащенные оксидом тантала, с участками, содержащими оксиды титана и соединения кальция и фосфора. С нашей точки зрения, такие покрытия могут проявлять свойства, присущие как оксидам тантала, так и фосфатам кальция, и могут быть перспективными для биомедицинского применения.

3. Нанодисперсные порошки гидроксиапатита, полученные из органических растворов

Наиболее распространенным заместителем в кристаллической решетке биологического апатита является карбонат, достигающий 2–8% от суммарной массы костного минерала [17]. Наряду с фосфатом и карбонатом кальция костный минерал содержит большое число других неорганических соединений, таких как натрий, магний, стронций, цинк, медь, железо, хлорид и фторид в разных количествах [18]. Известно, что эти элементы влияют на такие характеристики костного минерала, как кристалличность, поведение при разрушении и механические свойства. Описаны также биологические эффекты неорганических соединений, влияющие на процессы, связанные с образованием кости, важные для терапии болезней и разрушения костей. Примером такой терапии является клиническое применение ранелата стронция для лечения остеопороза [19]. Представляло интерес получить экстракционно-пиролитическим методом [2] фосфаты кальция и, в частности, гидроксиапатит, допированный различными металлами.

Наиболее эффективно кальций из кислых растворов экстрагируется 100%-ным трибутилфосфатом (ТБФ) в виде роданидных комплексов [20], однако в этом случае в органической фазе всегда будет избыточная по отношению к кальцию концентрация ТБФ, что приводит к образованию при пиролизе пирофосфата. При разбавлении ТБФ инертным растворителем коэффициенты распределения кальция резко падают. Смесь ТБФ с карбоновой кислотой также плохо экстрагирует кальций. Как было отмечено выше, у каждого из методов ЭП и ПЭО есть свои достоинства и недостатки. В данном случае мы столкнулись с недостатками метода ЭП, не позволяющими получить гидроксиапатит

из экстракта. Выход из этой ситуации нашелся благодаря удобному методу получения органических растворов с заданным соотношением ТБФ:Са путем растворения (жидкостно-твердофазная экстракция) карбоксилата кальция в разбавленном растворе ТБФ. После отгонки растворителя для синтеза фосфатов кальция осуществляется пиролиз при 700 °С, например, для олеата кальция по схеме



В зависимости от соотношения ТБФ:Са в инертном растворителе возможно получение различных фосфатов, таких как трикальциевый фосфат, пирофосфат кальция, гидроксиапатит (ГАП). Кроме того, эта методика синтеза позволяет получать частично замещенный гидроксиапатит, в частности на карбонато-группу, а также вводить в виде карбоксилатов допирующие элементы, такие как магний, стронций, цинк, медь, железо и т.д. В частности, при уменьшении соотношения ТБФ:Са в органической фазе в результате пиролиза образуется смесь ГАП с карбонатом кальция.

При этом необходимо отметить, что такие элементы, как медь, цинк и железо, удобно вводить в органические растворы ГАП в виде экстрактов. Еще одним достоинством предлагаемой методики, на наш взгляд, является возможность и простота нанесения пленок, в частности гидроксиапатита, на инертные керамические материалы, такие как оксиды титана и алюминия и материалы на основе *Hi-Nicalon*. Кроме того, при растворении карбоксилата кальция в смеси ТБФ и органического растворителя образуется истинный раствор, не содержащий взвесей. Для получения покрытий пористая керамика пропитывается вышеуказанным раствором.

Как видно из рис. 4, размеры частиц ГАП, полученного пиролизом раствора олеата кальция в ТБФ, составляют около 100 нм, т.е. достаточно близки к костным кристаллам, которые имеют форму уплощенных призм размером 60×20×5 нм, в то время как твердофазные методы синтеза позволяют получать только крупнокристаллические образцы ГАП.

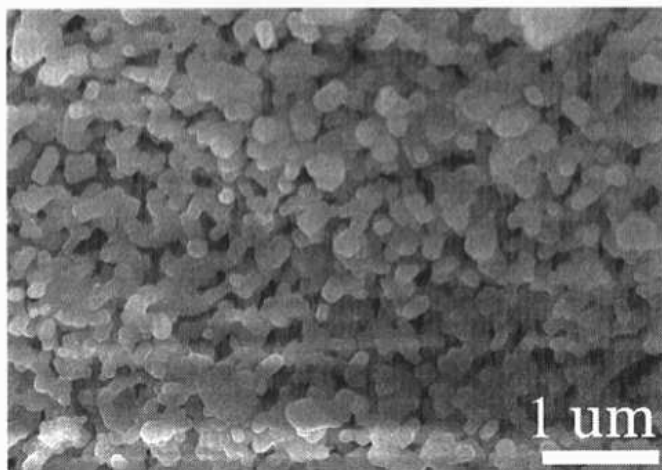


Рис. 4. ЭСМ-изображение гидроксиапатита

При пиролизе раствора олеата стронция в ТБФ образуется соединение состава $\text{Sr}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, изотипное гидроксиапатиту. Таким образом, предлагаемая методика, на наш взгляд, весьма удобна для получения материалов на основе гидроксиапатита, в котором часть атомов кальция замещена на стронций.

Нами изучена регенерация костной ткани *in vivo* после имплантации кальций-фосфатных материалов: наноразмерных порошков гидроксиапатита и стронцийзамещенного гидроксиапатита. Установлено, что после введения подопытным животным имплантируемых материалов в зону повреждения костной ткани регенерация кости происходит более интенсивно, в более полном объеме, с минимальным привлечением реактивных изменений в отдаленных участках ткани, по сравнению с животными, которым после формирования костного дефекта имплантация не проводилась. Спустя один месяц после введения неорганических имплантов происходит их полная элиминация и деградация. Морфология новообразованных костных структур при использовании стронцийзамещенного гидроксиапатита свидетельствует об ускорении темпов минерализации в остеонах, протекающей на фоне минимальных перестроек в отдаленных участках костной ткани.

4. Биостекла и покрытия на керамике

Одним из наиболее интенсивно развивающихся направлений современного медицинско-го материаловедения является создание имплантов для замены поврежденных участков костной

ткани. Биodeградирующие фосфатные и силикатные стекла являются наиболее привлекательными костными заменителями, поскольку по химическому и минералогическому составу схожи с костной тканью [21, 22]. Недостатком биостекло являются механические свойства, не позволяющие использовать их для изготовления имплантов несущих костей (низкая прочность, хрупкость и др.). Поэтому формирование биоактивных покрытий на носителях из более прочных материалов, например, керамических, является наиболее перспективным направлением. Керамическая подложка придает изделию необходимую прочность, а покрытие обеспечивает высокую биосовместимость. Одними из основных характеристик, обеспечивающих стабильную фиксацию эндопротезов в костной ткани и, следовательно, их долговечность и функциональность, являются текстура и свойства поверхности имплантов. Установка имплантов с развитым микрорельефом приводит к лучшим клиническим результатам по сравнению с гладкими имплантатами [23, 24]. В связи с этим представляется весьма актуальной разработка метода формирования покрытий на пористых носителях, повторяющих форму их пор.

Разработан метод формирования стеклокерамических покрытий на биоинертных подложках непосредственно из органического раствора. Метод позволяет создавать на пористых материалах тонкие биоактивные слои, повторяющие форму пор носителя.

Варьируя состав стекол, можно изменять их биоактивность и резорбируемость [25], а также вводить в биостекло на стадии приготовления добавки стронция, магния и других компонентов, содержащихся в костной ткани. Кроме того, метод не требует сложного дорогостоящего оборудования и позволяет формировать многослойные покрытия, что обеспечит выполнение медико-технических требований, предъявляемых к покрытиям на имплантах для хирургии. Изменяя количество слоев, можно влиять на толщину конечного биопокрытия на импланте.

На рис. 5 приведены микрофотография и энергодисперсионный спектр фрагмента стекла, полученного из раствора, содержащего тетраэтоксисилан, олеаты натрия и кальция в ски-

пидаре. Состав этого стекла (%): Si — 11,0; Ca — 14,9; P — 5,1; Na — 14,8; C — 9,2; O — 45; Ca/P = 2,28.

В результате пропитки органическим раствором пористых образцов из Al_2O_3 (ЭСМ изображение и энергодисперсионный спектр одного из них представлен на рис. 6), а также последующего их обжига установлено: тонкий слой биостекла не нарушает микрогеометрию поверхности (рис. 7, а). В энергодисперсионном спектре образца появились линии кальция, фосфора и натрия, а линия алюминия практически исчезла (рис. 7, б). В результате пропитки исследуемой керамики органическим раствором и ее обжига при 1200 °С в несколько стадий образуется сплошное покрытие из биостекла заданной толщины (рис. 8).

Закключение

В настоящем исследовании продемонстрированы возможности комбинирования методов плазменно-электролитического оксидирования и экстракционно-пиролитического для получения биосовместимых и биоактивных материалов.

Показано, что использование органических растворов для получения порошков ГАП, покрытий из оксида тантала, фосфатов кальция, формирования слоев биостекла на различных подложках представляет значительный интерес. В частности, метод

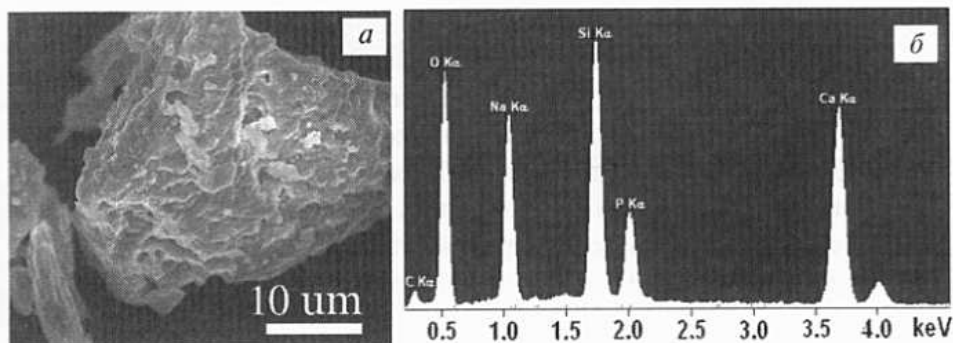


Рис. 5. Биостекло:
а — ЭСМ изображение; б — энергодисперсионный спектр

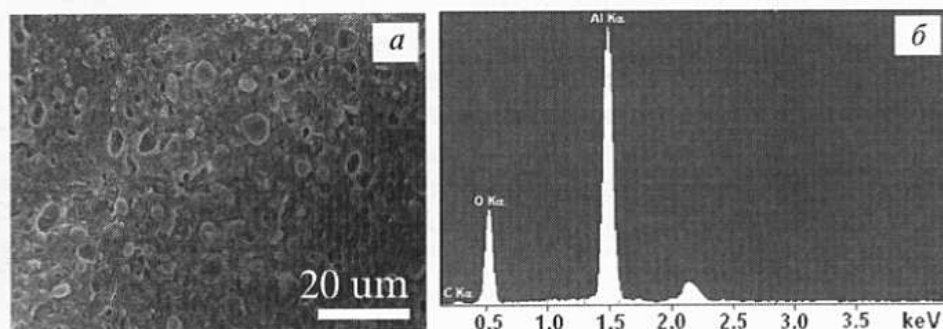


Рис. 6. Образец керамики:
а — ЭСМ изображение; б — энергодисперсионный спектр образца

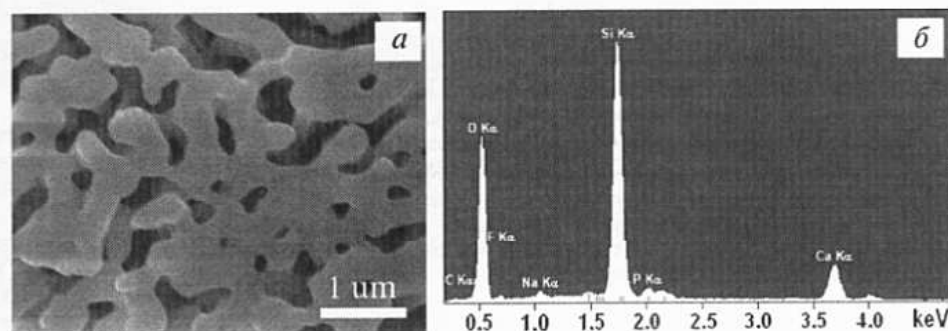


Рис. 7. Образец керамики с покрытием из биостекла:
а — ЭСМ изображение; б — энергодисперсионный спектр образца

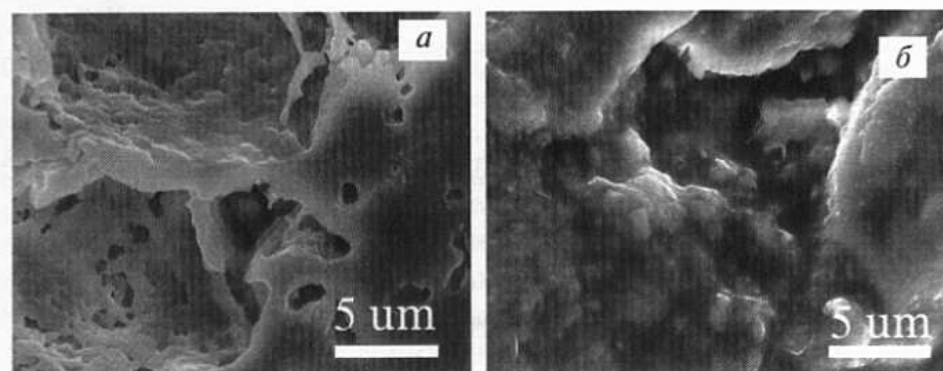


Рис. 8. Керамика из Al_2O_3 :
а — исходный образец; б — образец, покрытый тремя слоями биостекла

формирования стеклокерамических покрытий на биоинертных подложках непосредственно из органического раствора позволяет создавать на пористых материалах тонкие биоактивные слои, повторяющие форму пор носителя. Метод получения порошков ГАП и биостеклол различного состава из органических растворов имеет преимущества, с одной стороны, перед методом получения из водных растворов, так как позволяет избежать дробной кристаллизации при упаривании и, с другой стороны, перед золь-гель методом, поскольку истинные растворы легче проникают в поры биоинертных носителей.

Кроме того, метод позволяет формировать многослойные покрытия, что обеспечит выполнение медико-технических требований, предъявляемых к покрытиям на имплантатах для хирургии. Изменяя количество слоев, можно влиять на толщину конечного биопокрытия на импланте.

Работа выполнена при поддержке Гранта ДВО РАН 15-1-3-015.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Руднев В.С. Многофазные анодные слои и перспективы их применения // Защита металлов. 2008. Т. 44. № 3. С. 283—292.
2. Холькин А.И., Патрушева Т.Н. Экстракционно-пиролитический метод. Получение функциональных оксидных материалов. М.: КомКнига, 2006. 288 с.
3. Медков М.А., Стороженко П.А., Цирлин А.М., Стеблевская Н.И., Панин Е.С., Грищенко Д.Н., Кубахова Г.С. Покрытия из ZrO_2 на волокнах SiC // Неорганические материалы. 2007. Т. 43. № 2. С. 1—6.
4. Стеблевская Н.И., Грищенко Д.Н., Медков М.А., Смольков А.А. // Экстракция висмута хлоридом триалкилбензиламиния из хлоридных растворов в присутствии дибензоилметана, ацетилацетона, метилгексилкетона и октанола // Журнал неорганической химии. 2000. Т. 45. № 10. С. 1756—1758.
5. Стеблевская Н.И., Медков М.А., Руднев В.С., Белобеленская М.В., Килин К.Н., Нелозоров П.М., Грищенко Д.Н. Покрытия оксида тантала на стали // Химическая технология. Т. 14. № 10. 2013. С. 592—598.
6. Медков М.А., Грищенко Д.Н., Стеблевская Н.И., Малышев И.В., Руднев В.С., Куравый В.Г. Получение наноразмерных порошков и покрытий фосфатов кальция // Химическая технология. 2011. Т. 12. № 6. С. 343—347.
7. Медков М.А., Грищенко Д.Н., Руднев В.С., Куравый В.Г., Гордиенко П.С. Формирование стеклокерамических покрытий на биоинертных подложках // Стекло и керамика. № 11. 2013. С. 38—42.
8. Руднев В.С., Морозова В.П., Лукиничук И.В., Адигамова М.В. Кальцийсодержащие биосовместимые оксидно-фосфатные покрытия на титане // Журнал прикладной химии. 2010. Т. 83. № 4. С. 627—633.
9. Brunette DM, Tengvall P, Textor M, Thomsen P. Titanium in Medicine: Material Science, Surface Science, Engineering, Biological Response and Medical Applications. Berlin, Germany: Springer-Verlag; 2001. 1002 p.
10. Калита В.И. Физика и химия формирования биоинертных и биоактивных поверхностей на имплантатах. Обзор // Физика и химия обработки материалов. 2000. № 5. С. 28—45.
11. Daculsi G., Laboux O., Malard O., Weiss P. Current state of the art of biphasic calcium phosphate bioceramics // J. Mater. Sci. Mater. Med. 2003. V. 14. N 3. P. 195—200.
12. Wei D.Q., Zhou Y., Jia D.C., Wang J.M. // Surf. Coat. Technol. 2007. V. 201. N 21 P. 8723.
13. Алексеевский С.А., Василевич С.В., Комлев А.Е. // Военно-медицинский журнал. 2009. Т. 330. Вып. 4. С. 70.
14. Mangal Roy, Vamsi Krishna Balla, Amit Bendyopadhyay, Susmita Bose // ACS Applied Materials and Interfaces. 2012. V. 4. N 2. P. 577.
15. Dankov N., Zykova A., Safonov V., Mateev E. // Problems of Atomic Science and Technology. 2009. N 1. Series: Plasma Physics (15). P. 153.
16. Li Y., Zhao T., Wei S. et al. // Materials Science and Engineering: C. 2010. V. 30. N 8. P. 1227.
17. Bigi A., Cozzani G., Panzavolta S., Ripamonti A., Roveri N., Romanello M. Chemical and structural characterization of the mineral phase from cortical and trabecular bone // J. Inorg. Biochem. 1997. V. 68. N 1. P. 45—51.
18. Becker R.O., Spadaro J.A., Berg E.W. The trace elements of human bone // J. Bone Joint Surg. Am. 1968. V. 50. N 2. P. 326—334.
19. Canalis E., Giustina A., Bilezikian J.P. Mechanisms of anabolic therapies for osteoporosis // N. Engl. J. Med. 2007. V. 357. N 9. P. 905—916.
20. Горбенко Ф.П., Кучкина Е.Д., Олевинский М.И. Исследование экстракции роданидных комплексов щелочноземельных элементов // Журнал аналитической химии. 1968. Т. 23. № 9. С. 1301—1306.
21. Dorozhkin S.V. Bioceramics of calcium orthophosphates // Biomaterials. 2010. V. 31. N 7. P. 1465—1485.
22. Qizhi Z. Chen, Ian D. Thompson, Aldo R. Boccacini. 45S5 Bioglass-derived glass-ceramic scaffolds for bone tissue engineering // Biomaterials. 2006. V. 27. P. 2414—2425.
23. Воложин Г.А., Алехин А.П., Маркеев А.М. и др. Влияние физико-химических свойств поверхности титановых имплантатов и способов их модификации на показатели остеоинтеграции. // Институт стоматологии. 2009. Т. 3. № 44. С. 81—83.
24. Hanson S., Norton M. The relation between surface roughness and interfacial shear strength for bone-anchored implants. A mathematical model. // J. Biomech. 1999. N 32. С. 829—836.
25. Пуляев В.И., Сафронова Т.В. Новое поколение кальций-фосфатных биоматериалов: роль фазового и химического состава // Стекло и керамика. 2006. № 3. С. 30—33.