

УДК 539.25+548.53

СТРУКТУРА И НАНОТВЕРДОСТЬ КОМПАКТНОЙ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ ГИДРОКСИАПАТИТА

© 2019 г. В. М. Иевлев^{1, 2, *}, А. В. Костюченко³, Г. С. Кочлар¹, В. И. Путляев¹

¹Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Ленинские горы, 1, Москва, 119991 Россия

²Воронежский государственный университет, Университетская пл., 1, Воронеж, 394006 Россия

³Воронежский государственный технический университет, Московский пр., 14, Воронеж, 394026 Россия

*e-mail: rnileme@mail.ru

Поступила в редакцию 18.01.2019 г.

После доработки 19.03.2019 г.

Принята к публикации 21.03.2019 г.

Методом просвечивающей электронной микроскопии исследована субструктура, а методом наноиндентирования твердость и модуль упругости керамики гидроксиапатита, полученной холодным прессованием нанокристаллического порошка гидроксиапатита с последующим отжигом в течение 1–12 ч при 1150°C. Установлено, что в процессе компактирования реализуется процесс срастания наночастиц исходного порошка, обеспечивающий минимальную твердость компакта при его 50%-ной относительной плотности. С увеличением времени отжига твердость и модуль упругости керамики увеличиваются вследствие совершенствования ее субструктуры: увеличения размера зерен, уменьшения размера и количества пор.

Ключевые слова: пористая керамика гидроксиапатита, термообработка, субструктура, твердость

DOI: 10.1134/S0002337X19100051

ВВЕДЕНИЕ

Синтез и свойства керамики из гидроксиапатита (ГА, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)(\text{OH})_2$) как материала, применяемого в инженерии костной ткани, экстенсивно исследуются. Синтез керамики проводят спеканием порошкового компакта, активируемым традиционной термической обработкой, микроволновым нагреванием, искровым плазменным спеканием. Для нанесения фосфат-кальциевых керамических покрытий на имплантаты применяют спрей-плазменный процесс, высокочастотное магнетронное распыление [1–3].

Кинетику процесса спекания ГА исследовали методами термомеханического анализа, дилатометрии, высокотемпературной микроскопии. Показано, что процесс спекания можно представить тремя последовательными стадиями [1–3]. Считается, что первая стадия начинается от 400°C и проявляется в уменьшении площади свободной поверхности порошкового компакта в результате срастания, начинающегося с образования шеек между частицами. Этот процесс происходит без уплотнения компакта до 700–800°C. Коалесценция частиц порошка происходит посредством поверхностной диффузии [4, 5]. В зависимости от метода исследования величину энергии активации поверхностной диффузии оценивали в 120 [5] или 190–290 кДж/моль [6]. Для стехио-

метрического ГА скорость уменьшения площади поверхности остается низкой, константа скорости k при 700°C составляет всего 9.2×10^{-3} . Стадия уплотнения начинается от 750°C [6]. С увеличением количества шеек между частицами порошка объем пор уменьшается, образцы уплотняются и формируются границы зерен. При более высоких температурах происходит уплотнение в результате выхода пор, а также возможна рекристаллизация. Механизм выхода пор пока не установлен. На третьем этапе спекания возможно частичное дегидроксилирование ГА с превращением его в оксигидроксиапатит. Спекание ГА без давления обычно проводят в интервале температур 1100–1250°C. В этом интервале уплотнение происходит без образования жидкой фазы. Исследования подтвердили, что вторичные фазы (кристаллические или аморфные) не образуются [7]. ГА остается стабильным до 1450°C в атмосфере воздуха [8–10].

Уплотнение и рост зерен посредством собирающей рекристаллизации — конкурирующие процессы, поскольку происходит расширение интервала размеров зерен, увеличивается неоднородность структуры. Анализ работ по спеканию показывает, что установлены общие закономерности уплотнения в процессе синтеза ГА-керамики, но остается открытым вопрос о микроскопиче-

Таблица 1. Зависимость зеренной субструктуры, плотности и твердости керамики ГА от температуры спекания

Температура спекания, °С	Относительная плотность, %	Средний размер зерен, мкм	Максимальная твердость, ГПа	Источник
1100	97	0.3–0.5	5.6	[11]
1200	–	0.5-1	9.5	[12]
1300	~86	~1	1.42 ± 0.02	[13]
–	99.6	1	4.5 ± 0.6	[14]
1150–1250	88.5–95.9	0.78–2.32	~5.11	[15]
1200	97.1	1.25 ± 0.31	4.45 ± 0.18	[16]
1000	97.7 ± 0.5	0.17 ± 0.09	8.4 ± 0.4	[17]
750	~99	<0.05	5.7	[18]
1100	~78	90	2.04 ± 0.02	[19]
1300	98.4 ± 0.2	0.16–17	4.87 ± 0.15	[20]
1250	>99	2.03	6.08 ± 0.28	[21]
1300	>87	–	2.40	[22]
1200	97–98	1–5	2.94–3.04	[23]
1200	81	>0.13	4.85	[24]
1200	85	2–5	2.55	[25]
1100	>99.5%	2–6	7.04	[26]
950	97–99%	–	5.5	[27]

ских механизмах, реализуемых на разных стадиях процесса.

При некоторой разнице в количественной оценке твердости керамики из порошков разного происхождения общая закономерность – ее увеличение с повышением температуры спекания. В зависимости от среды, в которой реализуется спекание, увеличение температуры процесса выше 1100°С может привести к уменьшению твердости [11, 12]. Предварительное прессование заготовок из нанокристаллических порошков приводило к снижению температуры спекания до 670°С, и микротвердость образцов керамики достигала 5.8 ГПа [13]. Зависимость твердости керамики от размера порошков проявляется как следствие разной возможности компактирования и достигаемой пористости, размера зерен, достигаемого в процессе рекристаллизации.

Цель настоящей работы – количественная оценка твердости образцов керамики на основе ГА на последовательных стадиях спекания и ее корреляции с изменением плотности керамики.

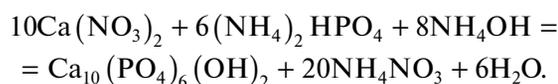
Приведенные в табл. 1 данные о твердости образцов керамики, покрытий и микрокристаллов ГА указывают на широкий диапазон величины твердости (от 1.4 до 8.4 ГПа) как следствие различной субструктуры и плотности. Твердость, определяемая методом микроиндентирования, не может быть объективной фундаментальной характеристикой керамики, поскольку в зоне локализованной деформации возможно разрушение образца,

а в случае керамики ГА возможны существенные структурные превращения (например, аморфизация [28]). Поэтому можно считать, что наноиндентирование при малой величине нагрузки на индентор дает более объективную оценку твердости.

Исследование методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) показывает [28, 29], что высокая локальная пластичность образцов ГА позволяет избежать образования трещин: механизм пластической деформации в этом материале не дислокационный.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходный порошок ГА синтезировали из раствора по реакции



Раствор $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ (1 М) добавляли по каплям к раствору $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ (0.6 М) со скоростью 3.5 мл/мин. Реакцию проводили при 60°С при интенсивном перемешивании. Раствор доводили до рН 9 добавлением 25%-ного водного раствора аммиака. После выдерживания в течение 30 мин осадок собирали на фильтровальной бумаге. Фильтрат сушили при комнатной температуре. Затем осадок дезагрегировали помолом в шаровой мельнице в среде ацетона при весовом соотношении порошок : ацетон : шары 1 : 1 : 3. Затем порошок сушили при комнатной температуре в тече-

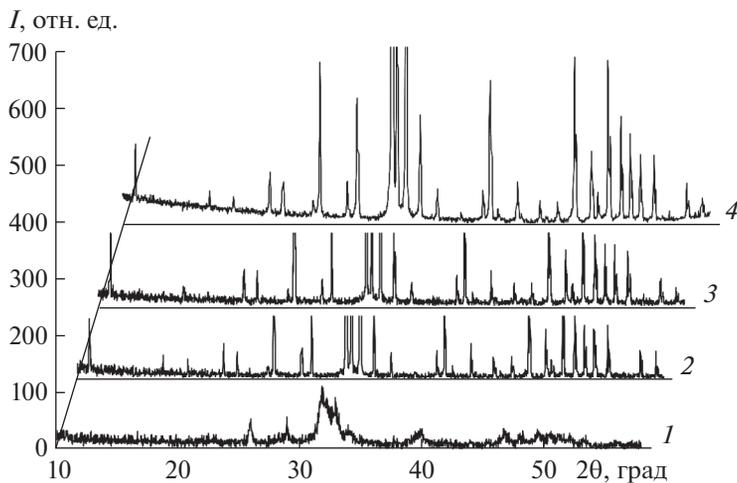


Рис. 1. Дифрактограммы исходного компакта (1) и керамики после отжига при 1150°C в течение 1 (2), 3 (3) и 12 (4) ч.

ние 2 ч, пропускали через сито 200 мкм и прессовали при 250–300 МПа в таблетки диаметром 8 мм на гидравлическом прессе Carver PG-10.

Термообработку (ТО) таблеток ГА проводили на воздухе при 1150°C в течение 1, 3, 6 и 12 ч. Скорость выхода на заданную температуру составляла 10°C/мин. Образцы оставляли в печи для охлаждения до комнатной температуры.

Плотность образцов рассчитывали исходя из объема и массы таблетки, ее изменение по мере спекания и уплотнения оценивали по отношению к теоретической плотности ГА (3.16 г/см³ [30]).

Фазовый состав образцов исследовали методами рентгеновской дифрактометрии (XRD, ARL X'TRA), субструктуру тонких срезов керамики — методом ПЭМ (Karl Zeiss Libra 2D, FEI Titan 80-300). Наноиндентирование проводили на нанотвердомере CSM Instruments с алмазным индентором Берковича. Тонкие срезы образцов исходной керамики и компактного фрагмента для исследования методом ПЭМ готовили на микроскопе Quanta 3D.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Структура. На рис. 1 приведены рентгеновские дифрактограммы исходного компакта и образцов керамики, образовавшихся в результате отжига в течение 1, 3 и 12 ч при 1150°C. Из них следует, что исходный компакт имеет нанокристаллическую субструктуру. Перекрывающиеся разрешаемые широкие пики соответствуют ГА.

ПЭМ-изображение фрагментов, полученных ультразвуковым диспергированием исходного компакта (рис. 2), подтверждает его нанокристаллическую субструктуру с размером зерен до 20 нм, которые образуют компактные агрегаты размером до 200 нм, что позволяет сделать вывод о на-

чале спекания в процессе компактирования порошка. ТО в течение 1 ч приводит к завершению формирования субмикрокристаллической зеренной структуры. Увеличение продолжительности ТО не приводит к заметным изменениям ширины пиков.

ПЭМ-изображение тонкого среза образца, синтезированного в процессе отжига в течение 1 ч (рис. 3а) показывает наличие пор субмикронного размера в количестве до 5×10^{-5} см⁻². Субструктуру характеризует рис. 3б: размер зерен в пределах от 0.2 до 1.2 мкм есть следствие прошедшего процесса спекания, включая и начало стадии рекристаллизации.

Термообработка до 12 ч приводит к увеличению размера зерен вследствие продолжения собирательной рекристаллизации. Плотность пор субмикронного размера уменьшается в 2 раза (рис. 4а), они локализуются в зернограничных узлах (рис. 4б). Поры нанометрового размера (5–

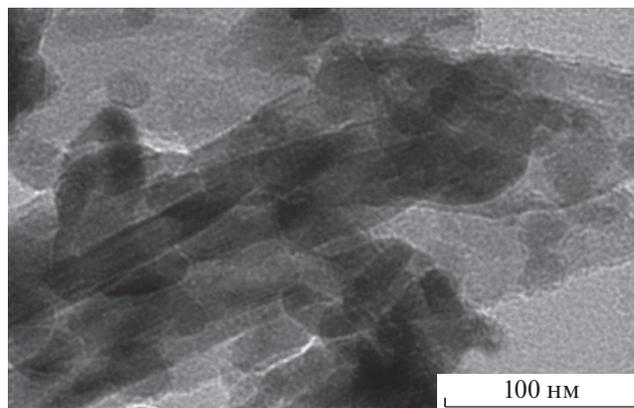


Рис. 2. ПЭМ-изображение фрагментов исходного компакта.

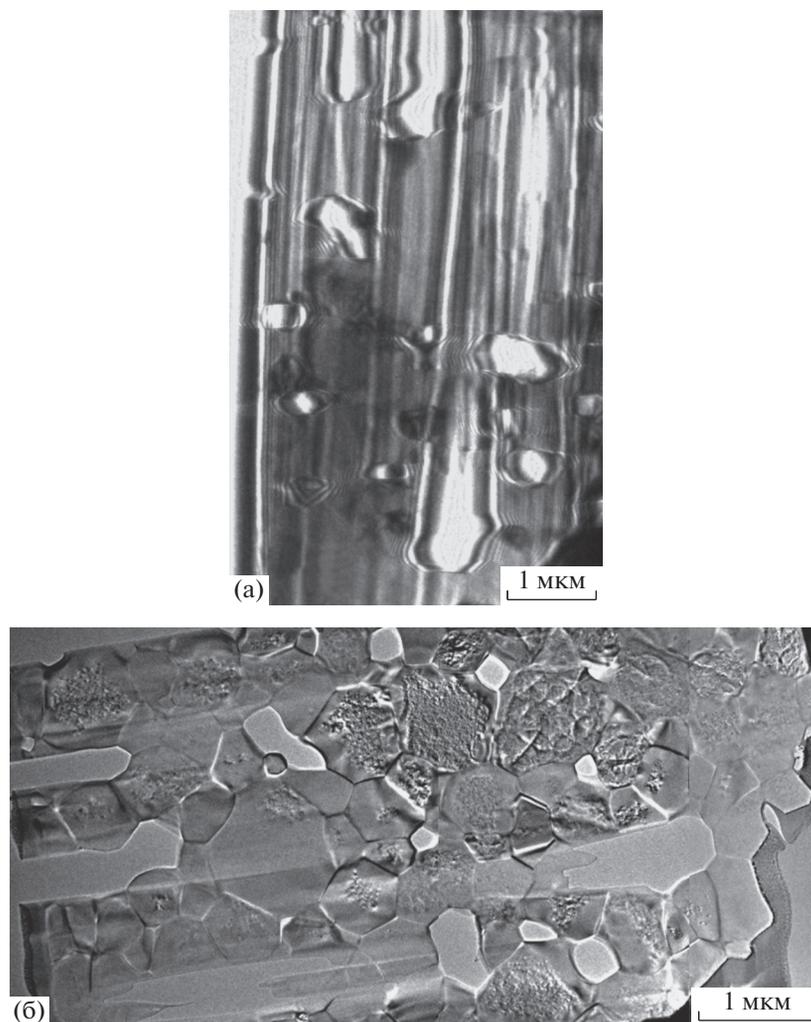


Рис. 3. ПЭМ-изображения тонкого среза образца, отожженного в течение 1 ч.

25 нм) — вблизи границ и на границах зерен (рис. 4б, 4в), что может быть следствием их движения к границам зерен.

Механические свойства. На рис. 5 приведены диаграммы нагрузка на индентор (P)-глубина погружения индентора (h), полученные по результатам индентирования исходных компактов и образцов керамики. Из них следует упруго-пластический характер деформации и закономерное увеличение твердости с увеличением продолжительности отжига.

Характерная для всех образцов и для обеих нагрузок на индентор большая доля пластической деформации в работе индентирования согласуется с результатами наноиндентирования нанокристаллических покрытий, полученных методом магнетронного распыления [28, 29], и микросталлов ГА [31], положенными в обоснование механизма их пластической деформации в условиях сосредоточенной нагрузки (межкластерное про-

скальзывание как аналог межзеренного проскальзывания в нанокристаллических материалах). При невозможности дислокационного механизма деформации кристаллического ГА реализации межкластерного проскальзывания способствует особенность структурной организации кристаллов ГА: наличие характерной структурной единицы — кластера Познера $\text{Ca}_9(\text{PO}_4)_6$ [32].

В табл. 2 сведены результаты измерения твердости (H), модуля упругости (E) и доли пластической деформации ($\delta = W_{\text{plast}}/W_{\text{total}}$) в работе индентирования исходного компакта и керамики после спекания при разной продолжительности отжига для нагрузки на индентор 5 и 100 мН.

Наблюдаемое снижение твердости образцов керамики, отожженных в течение 6 и 12 ч, при увеличении максимальной нагрузки на индентор указывает на наличие более компактного (менее пористого) по сравнению с объемом образцов приповерхностного слоя субмикронной толщи-

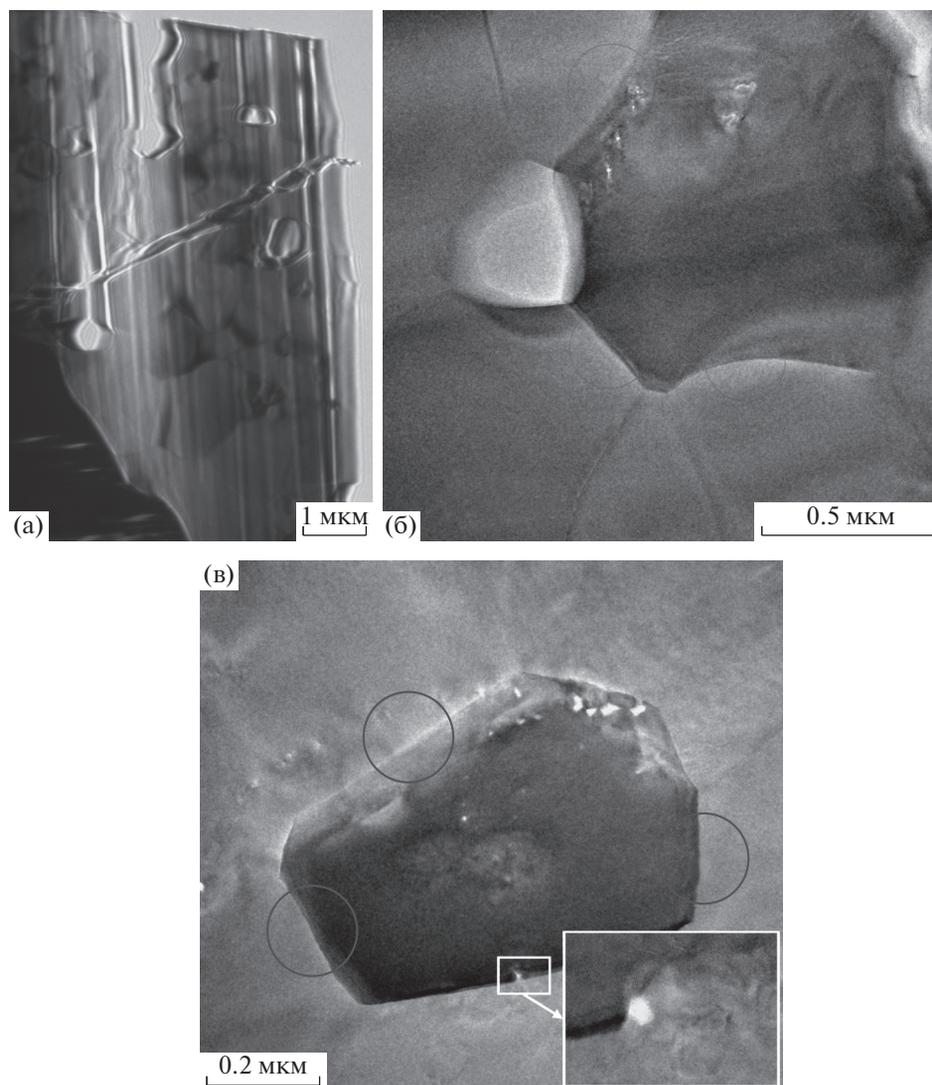


Рис. 4. ПЭМ-изображения участков тонкого среза образца, отожженного в течение 12 ч.

ны. Твердость приповерхностного слоя образца, отожженного в течение 12 ч, достигает в отдельных испытаниях 11 ГПа и соответствует твердости микрокристаллов ГА [31], что может быть следствием большей плотности приповерхностного слоя керамики, поскольку поверхности раздела (и в первую очередь свободная поверхность) слу-

жат стоком свободного объема (нанопор) в процессе уплотнения керамики.

Рисунок 6 характеризует зависимость H и E от продолжительности отжига образцов и изменение плотности, отражающее стадийность процесса спекания. Закономерное увеличение твердости

Таблица 2. Механические свойства керамики ГА при различной нагрузке на индентор

Время ТО, ч	H , ГПа	E , ГПа	δ , %	H , ГПа	E , ГПа	δ , %
	5 мН			100 мН		
0	0.8 ± 0.3	13.4 ± 2.9	75.8 ± 3.1	0.4 ± 0.2	7.7 ± 2.5	79.3 ± 2.7
1	2.7 ± 0.4	57.3 ± 6.4	74.0 ± 3.4	3.1 ± 0.4	55.5 ± 8.9	74.4 ± 3.3
6	7.0 ± 1.6	87.3 ± 10.0	60.7 ± 4.5	4.6 ± 0.9	90.7 ± 10.2	72.1 ± 4.1
12	9.2 ± 1.8	127.3 ± 18.1	55.4 ± 4.9	6.9 ± 0.4	117.2 ± 10.6	66.0 ± 4.3

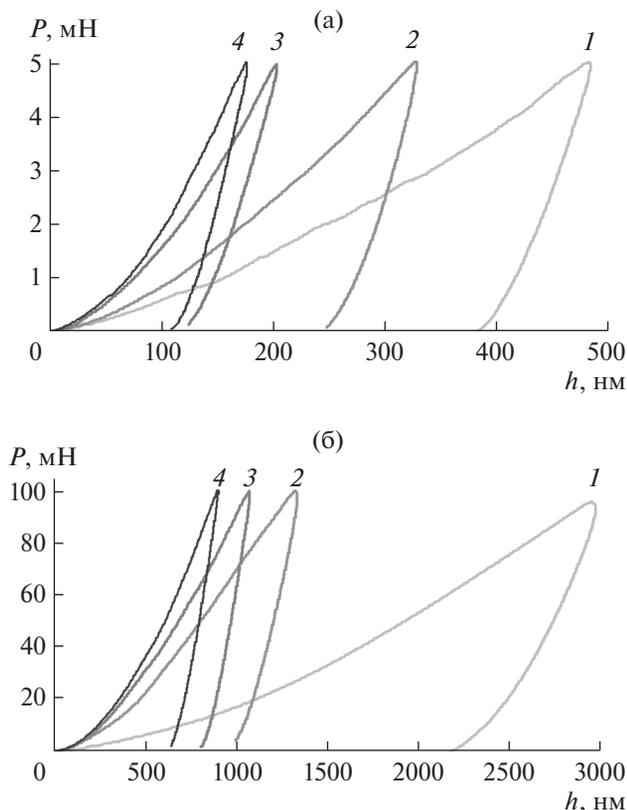


Рис. 5. Диаграммы P - h , полученные по результатам индентирования неотожженных и отоженных при 1150°C образцов керамики ГА при максимальной нагрузке на индентор $P = 5$ (а) и 100 мН (б): 1 – исходный компакт; 2 – керамика, отоженная в течение 1 ч; 3 – 6 ч; 4 – 12 ч.

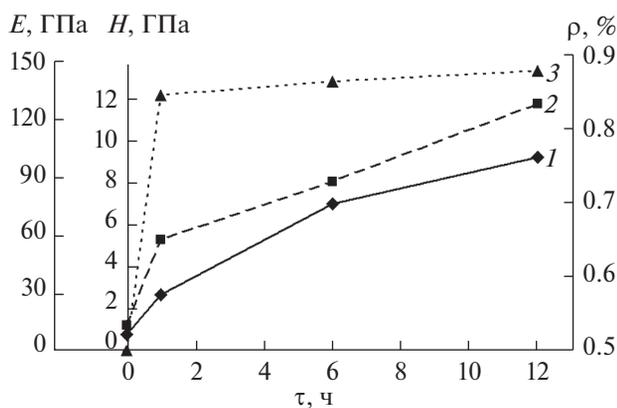


Рис. 6. Зависимости H (1), E (2) (полученных при нагрузке на индентор 5 мН) и относительной плотности ρ (3) керамики ГА от времени отжига (τ).

и модуля упругости коррелирует с уплотнением образцов в процессе спекания.

Доля пластической деформации в работе индентирования снижается по мере увеличения продолжительности отжига керамики и достигает

после 12-часового отжига значений, характерных для нанокристаллических ГА-покрытий и компактной керамики [28].

Необходимо подчеркнуть, что оцененную твердость керамики с 50%-ной долей пор в объеме нельзя считать коррелирующей с зеренной субструктурой керамики, необходима ее коррекция с использованием статистики Вейбулла [33].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В процессе компактирования реализуется процесс срастания наночастиц исходного порошка, обеспечивающий минимальную твердость компакта при его 50%-ной относительной плотности. Твердость и модуль упругости керамики ГА увеличиваются с увеличением времени отжига как следствие совершенствования ее субструктуры (увеличение размера зерен, уменьшение размера и количества пор). Относительно большая доля пластической деформации в работе индентирования плотной керамики подтверждает положение о ее высокой локальной пластичности и о кластерном механизме пластической деформации кристаллического ГА.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Rahaman M.N.* Ceramic Processing and Sintering // Mater. Manufact. Proc. 1997. V. 12. № 3. P. 555–564. <https://doi.org/10.1002/maco.19960470511>
2. *Barsoum M.W.* Fundamentals of Ceramics. Boca Raton: CRC. 2003. 624 p.
3. *Kang S.-J.L.* Sintering: Densification, Grain Growth and Microstructure. Amsterdam: Elsevier, 2005. 265 p.
4. *Raynaud S., Champion E.* Bemache Assollant. Calcium Phosphate Apatites with Variable Ca/P Atomic Ratio II. Calcination and Sintering // Biomaterials. 2002. V. 23. № 4. P. 1073–1080.
5. *Bemache-Assollant D., Ababou A., Champion E., Heughebaert M.* Sintering of Calcium Phosphate Hydroxyapatite $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ I. Calcination and Particle Growth // J. Eur. Ceram. Soc. 2003. V. 23. № 2. P. 229–241.
6. *Puylayev V., Veresov A., Pulkin M., Soin A., Kuznetsov V.* Silicon-substituted Hydroxyapatite Ceramics (Si-Hap): Densification and Grain Growth Through the Prism of Sintering Theories // Materialwissenschaft Werkstofftech. 2006. V. 37. № 6. P. 416–421. <https://doi.org/10.1002/mawe.200600007>
7. *Kleebe H.J., Bres E.F., Bernache-Assollant D., Ziegler G.* High-Resolution Electron Microscopy and Convergent-Bearn Electron Diffraction of Sintered Undoped Hydroxyapatite // J. Am. Ceram. Soc. 1997. V. 80. № 1. P. 37–44. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1997.tb02788.x>
8. *Zhou J., Zhang X., Chen J., Zeng S., De Groot K.* High Temperature Characteristics of Synthetic Hydroxyapatite // J. Mater. Sci.: Mater. Med. 1993. V. 4. № 1. P. 83–85. <https://doi.org/10.1007/BF00122983>

9. *Raynaud S., Champion E., Bemache-Assollant D., Thomas P.* Calcium Phosphate Apatites with Variable Ca/P Atomic Ratio I. Synthesis, Characterisation and Thermal Stability of Powders // *Biomaterials*. 2002. V. 23. № 4. P. 1065–1072. [https://doi.org/10.1016/S0142-9612\(01\)00218-6](https://doi.org/10.1016/S0142-9612(01)00218-6)
10. *Liao C.J., Lin F.H., Chen K.S., Sun J.S.* Thermal Decomposition and Reconstruction of Hydroxyapatite in Air Atmosphere // *Biomaterials*. 1999. V. 20. P. 1807–1813. [https://doi.org/10.1016/S0142-9612\(99\)00076-9](https://doi.org/10.1016/S0142-9612(99)00076-9)
11. *Petrakova N.V., Lysenkov A.S., Ashmarin A.A., Egorov A.A., Fedotov A.Yu., Shvomeva L.I., Komlev V.S., Barinov S.M.* Effect of Hot Pressing Temperature on the Microstructure and Strength of Hydroxyapatite Ceramic // *Inorg. Mater.: Appl. Res.* 2013. V. 4. № 4. P. 362–367. <https://doi.org/10.1134/S2075113313040072>
12. *Pramanik S., Agarwal A.K., Rai K.N., Garg A.* Development of High Strength Hydroxyapatite by Solid-State-Sintering Process // *Ceram. Int.* 2007. V. 33. № 3. P. 419–426. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2005.10.025>
13. *Goller G., Oktar F.N., Agathopoulos S., Tulyaganov D.U., Ferreira J.M.F., Kayali E.S., Peker I.* Effect of Sintering Temperature on Mechanical and Micro Structural Properties of Bovine Hydroxyapatite (BHA) // *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 2006. V. 37. № 3. P. 111–115. <https://doi.org/10.1007/s10971-006-6428-9>
14. *Hervas I., Montagne A., Van Gorp A., Bentoumi M., Thuault A., Lost A.* Fracture Toughness of Glasses and Hydroxyapatite: A Comparative Study of 7 Methods by Using Vickers Indenter // *Ceram. Int.* 2016. P. 42. P. 12740–12750. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.05.030>
15. *Song J., Liu Y., Zhang Y., Jiao L.* Mechanical Properties of Hydroxyapatite Ceramics Sintered From Powders with Different Morphologies // *Mater. Sci. Eng. A*. 2011. V. 528. P. 5421–5427. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2011.03.078>
16. *Chen B., Zhang T., Zhang J., Lin Q., Jiang D.* Microstructure and Mechanical Properties of Hydroxyapatite Obtained by Gel-Casting Process // *Ceram. Int.* 2008. V. 34. P. 359–364. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2006.10.021>
17. *Bose S., Dasgupta S., Tarafder S., Bandyopadhyay A.* Microwave-Processed Nanocrystalline Hydroxyapatite: Simultaneous Enhancement of Mechanical and Biological Properties // *Acta Biomater.* 2010. V. 6. P. 3782–3790. <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2010.03.016>
18. *Фомин А.С., Баринов С.М., Иевлев В.М., Смирнов В.В., Михайлов Б.П., Куцев С.Б., Белоногов Е.К., Дроздова Н.А.* Нанокристаллическая гидроксипатитовая керамика // *Неорган. материалы*. 2009. Т. 45. № 10. С. 1271–1274. <https://doi.org/10.1134/S0012500808010084>
19. *Wang P.E., Chaki T.K.* Sintering Behaviour and Mechanical Properties of Hydroxyapatite and Dicalcium Phosphate // *J. Mater. Sci.: Mater. Med.* 1993. V. 4. № 2. P. 150–158. <https://doi.org/10.1007/BF00120384>
20. *Pazarlioglu S., Salman S.* Sintering Effect on the Micro Structural, Mechanical, and in Vitro Bioactivity Properties of a Commercially Synthetic Hydroxyapatite // *J. Aust. Ceram. Soc.* 2017. V. 53. P. 391–401. <https://doi.org/10.1007/s41779-017-0048-4>
21. *Muralithran G., Ramesh S.* The Effects of Sintering Temperature on the Properties of Hydroxyapatite // *Ceram. Int.* 2000. V. 26. P. 221–230. [https://doi.org/10.1016/S0272-8842\(99\)00046-2](https://doi.org/10.1016/S0272-8842(99)00046-2)
22. *Herliansyah M.K., Hamdi M., Ide-Ektessabi A., Wildan M.W., Toque J.A.* The Influence of Sintering Temperature on the Properties of Compacted Bovine Hydroxyapatite // *Mater. Sci. Eng. C*. 2009. V. 29. P. 1674–1680. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2009.01.007>
23. *Gibson R., Ke S., Best S.M., Bonfield W.* Effect of Powder Characteristics on the Sinterability of Hydroxyapatite Powders // *J. Mater. Sci.: Mater. Med.* 2001. V. 12. P. 163–171. <https://doi.org/10.1023/A:1008930313194>
24. *Veljovic D., Zalite I., Palcevskis E., Smiciklas I., Petrovic R., Janac'kovic D.* Microwave Sintering of Fine Grained HAP and HAP/TCP Bioceramics // *Ceram. Int.* 2010. V. 36. P. 595–603. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2009.09.038>
25. *Veljovic' D., Palcevskis E., Dindune A., Putic' S., Balac' I., Petrovic' R., Janac'kovic D.* Microwave Sintering Improves the Mechanical Properties of Biphasic Calcium Phosphates from Hydroxyapatite Microspheres Produced from Hydrothermal Processing // *J. Mater. Sci.* 2010. V. 45. P. 3175–3183. <https://doi.org/10.1007/s10853-010-4324-8>
26. *Gua Y.W., Loha N.H., Khora K.A., Tora S.B., Cheang P.* Spark Plasma Sintering of Hydroxyapatite Powders // *Biomaterials*. 2002. V. 23. P. 37–43.
27. *Ramesh S., Tan C.Y., Tolouei R., Amiriyani M., Purbolaksono J., Sopyan I., Teng W.D.* Sintering Behavior of Hydroxyapatite Prepared from Different Routes // *Mater. Design*. 2012. V. 34. P. 148–154.
28. *Иевлев В.М., Костюченко А.В., Белоногов Е.К., Баринов С.М.* Твердость и природа микропластичности гидроксипатита // *Неорган. материалы*. 2013. Т. 49. № 4. С. 434–440. <https://doi.org/10.1134/S0020168513040043>
29. *Иевлев В.М., Костюченко А.В., Даринский Б.М., Баринов С.М.* Твердость и микропластичность нанокристаллических и аморфных фосфат-кальциевых покрытий // *Физика твердого тела*. 2014. Т. 56. № 2. С. 318–325. <https://doi.org/10.1134/S1063783414020127>
30. *Peon E., Fuentes G., Delgado J.A., Morejon L., Almirall A., Garcia R.* Preparation and Characterization of Porous Blocks of Synthetic Hydroxyapatite // *Lat. Am. Appl. Res.* 2004. V. 34. P. 225–228.
31. *Viswanath B., Raghavan R., Ramamurty U., Ravishankar N.* Mechanical Properties of Hydroxyapatite Single Crystals // *Scr. Mater.* 2007. V. 57. P. 361–364. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2007.04.027>
32. *Posner A.S., Betts F.* Synthetic Amorphous Calcium Phosphate and Its Relation to Bone Mineral Structure // *Acc. Chem. Res.* 1975. V. 8. P. 273–281. <https://doi.org/10.1021/ar50092a003>
33. *Fan X., Case E.D., Ren F., Shu Y., Baumann M.J.* Porosity Dependence of the Weibull Modulus for Hydroxyapatite and Other Brittle Materials // *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.* 2012. V. 8. P. 21–36. <https://doi.org/10.1016/j.jmbbm.2011.12.010>