

УДК 54-162.3

**СИНТЕЗ И КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ КАРБОНАТГИДРОКСИЛАПАТИТА
НА МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ИМПЛАНТАТАХ****Р.Р. Измайлов, О.А. Голованова, Т.В. Панова**

Омский государственный университет им. Ф.М. Достоевского
E-mail: golovanova2000@mail.ru

Статья поступила 25 января 2014 г.

В работе проведен синтез карбонатгидроксилапатита из прототипа синовиальной жидкости человека. Изучен процесс кристаллизации карбонатгидроксилапатита на сплавах различного состава, шероховатости и методов обработки. Рассчитаны количественные характеристики, оценивающие эффективность нанесения покрытий посредством биомиметического синтеза из модельного раствора синовиальной жидкости человека.

Ключевые слова: синтез, синовиальная жидкость, титан, карбонатгидроксилапатит, обработка поверхности, мощный ионный пучок, кристаллизация.

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы значительное внимание уделяется улучшению качества и увеличению продолжительности человеческой жизни. Заболевания суставов, травматизм и поражения представляют собой глобальную медико-социальную проблему [1, 2]. Самым эффективным способом лечения и восстановления целостности костной ткани является эндопротезирование [3–7]. В связи с этим мировая потребность в имплантатах и эндопротезах возрастает с каждым годом на сотни тысяч — миллионы в год. Российский рынок данных медицинских изделий, в основном, представлен зарубежными имплантатами, имеющими очень высокую цену. Из-за высокой стоимости они становятся недоступными для большинства людей, нуждающихся в лечении. В медицинской практике для спасения жизни и восстановления важных физиологических функций пациентов приходится прибегать к реконструкции костных тканей посредством замещения дефекта трансплантатом [8]. Ежегодно в мире проводится около 2 миллионов подобных операций, при этом в России в год реализуемый объем операций по протезированию суставов в 10 раз меньше от реально необходимого.

На сегодняшний день исследования, разработка и производство материалов медицинского назначения и собственно имплантатов — наиболее актуальные задачи для материаловедов, химиков и технологов [9–15]. Современные тенденции развития наукоемких технологий и лабораторной базы научных центров требуют усовершенствования технологии получения медицинских изделий и расширения ассортимента, удовлетворяющего требованиям международных стандартов, при неуклонном стремлении к снижению их себестоимости [16–18].

Одним из возможных путей решения данной проблемы является создание биоактивных покрытий на металлических имплантатах [19, 20]. Имплантаты в биоактивном исполнении позволяют сократить сроки лечения при тяжелых заболеваниях и исключить расшатывание и отторжение (из-за токсикоза и воспалительных реакций на инородное тело).

В настоящее время в качестве биоактивного материала для покрытий эндопротезов применяют, главным образом, гидроксилапатит и другие фосфаты кальция [3–7, 14–19, 21–28].

Преимуществом таких материалов является абсолютная биосовместимость, причина которой состоит в идентичности химического состава и кристаллической структуры гидроксилapatита естественной кости. Особенностью апатитов является подвижность химического состава и возможные отклонения от стехиометрии при сохранении кристаллической решетки и характерных химических свойств. Эта особенность апатитов широко используется при изготовлении порошков, композиционных и керамических материалов на основе гидроксилapatита. Естественный гидроксилapatит содержит в своем составе K^+ , Na^+ , Mg^{2+} , Zn^{2+} , CO_3^{2-} , F^- , Cl^- , SO_4^{2-} , SO_4^{4-} , поэтому в качестве модификаторов микроструктуры используют вещества, содержащие ионы K^+ , Na^+ , CO_3^{2-} и Mg^{2+} , Zn^{2+} , хлориды, фториды и силикаты. Таким образом, гидроксилapatитовое покрытие имплантатов обеспечивает их ускоренное и эффективное приживание в костных структурах за счет высокого уровня биологической активности поверхности.

Биопокрытия на титановых имплантатах получают электрохимическими методами, а также методами плазменного, магнетронного, лазерного напыления биоактивного материала. Высокая температура процесса или высокоэнергетические воздействия, характерные для данных методов, приводят к частичной деструкции биоактивного материала и снижению его эффективности. Кроме этого для нанесения покрытий используется сложное дорогостоящее оборудование, эксплуатация которого требует высококвалифицированного персонала, специально оборудованных помещений и т.д., что приводит к удорожанию готовой продукции.

Поэтому исследование и разработка новых методов синтеза мелкокристаллического гидроксилapatита, недорогих и технологических способов формирования биоактивных покрытий на титане из композиционных материалов являются задачей актуальной и востребованной.

Целью работы является исследование возможности кристаллизации гидроксилapatита на поверхности сплавов титана BT1-0, BT6 и стали 12X18H10T с различной шероховатостью и методами обработки.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез гидроксилapatита осуществляли из модельной среды, приближенной по ионно-электролитному составу, pH, ионной силе к синовиальной жидкости человека. Осаждение из растворов проводили при значении pH 7,4, что соответствует физиологическому значению кислотности синовиальной жидкости в норме [29]. Для получения материалов наиболее приближенных к костному апатиту в модельные опыты добавляли карбонат-ионы (CO_3^{2-}), при этом их концентрацию варьировали в интервале от 0 до 32 ммоль/л. Данные концентрационные диапазоны соответствуют содержанию ионов в межклеточной, межтканевой и синовиальной жидкости человека [29, 30]. При этом концентрация остальных минеральных составляющих соответствовала таковой для синовиальной жидкости человека (табл. 1). Кристаллизацию твердой фазы осуществляли в течение 30 суток.

После вызревания осадка под маточным раствором в течение выбранного промежутка времени раствор фильтровали под вакуумом. Осадок высушивали при температуре $\sim 100^\circ C$ до постоянной массы для полного удаления химически не связанной воды. Взвешивали полученную твердую фазу и изучали ее состав методами РФА (Дрон-3М), предел обнаружения метода составляет 0,5—1 масс.%, и ИК—Фурье-спектроскопии (ФТ-801, таблетки KBr) [31—33].

Т а б л и ц а 1

Средняя концентрация неорганических ионов синовиальной жидкости человека при разных значениях pH, ммоль/л [30]

Компонент-ион	pH		
	7,40±0,05	7,60±0,05	7,80±0,05
Ca^{2+}	12,1	10,6	11,2
HPO_4^{2-}	20,9	18,9	19,4
Na^+	140,0	140,0	140,0
Mg^{2+}	1,10	1,10	1,10
K^+	4,60	4,60	4,60
Cl^-	103,0	103,0	103,0
HCO_3^{2-}	32,00	32,00	32,00
SO_4^{2-}	11,40	11,40	11,40

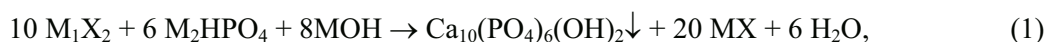
В работе использовали сплавы титана ВТ6 и ВТ1-0, а также сплав стали марки 12Х18Н10Т. Эти материалы имеют высокий предел прочности, обладают высокой биосовместимостью, не токсичны, имеют хорошую коррозионную стойкость, обладают характеристиками, близкими к механическим свойствам костной ткани [34, 35].

Поверхность образцов была подготовлена с различной шероховатостью: точеная на станке, шлифованная на микропорошке зернистостью 20 мкм, полированная на пасте ГОИ, травленая. Состав травителя для стали: 240 мл HNO_3 , 25 мл NaF , 35 мл NaCl . Титан травили в 40%-ой плавиковой кислоте.

Для изучения морфологии поверхности использовали оптические микроскопы Neophot 2 и МБС-9, сканирующий электронный микроскоп JEOL JSM-6610LV. Для облучения использовали установку "Темп". Параметры установки "Темп": максимальная энергия частиц — 300 кэВ; плотность тока на мишени — (50—150) А/см²; длительность импульса — 60 нс; частота следования импульсов — 0,2 Гц; сечение пучка — (20—100) см²; доза ионов 1013 ион/см², состав пучка — Н (30 %), С (70 %).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В основе получения модифицированных гидроксилapatитов лежит следующая химическая реакция:



где $\text{M} = \text{Na}^+, \text{K}^+$; $\text{M}_1 = \text{Ca}^{2+}, \text{Mg}^{2+}$; $\text{X} = \text{Cl}$.

При наличии в составе биологической жидкости ионов CO_3^{2-} возможно изоморфное вхождение их в структуру апатита, которое обусловлено способностью карбонат-ионов замещать позиции OH^- (А-тип: $2\text{OH}^- \square^* [\text{CO}_3]^{2-}$) и PO_4^{3-} (В-тип: $\text{Ca}^{2+} + [\text{PO}_4]^{3-} + \text{OH}^- \square \text{Ca} + [\text{CO}_3]^{2-} + (\square\text{OH}, \text{H}_2\text{O})$ или $\text{Ca}^{2+} + [\text{PO}_4]^{3-} \square \text{Na}^+ + [\text{CO}_3]^{2-}$ [36, 37]).

По данным РФА, во всем диапазоне варьирования концентраций карбонат-ионов получены гидроксилapatиты низкой кристалличности, для которых оценены параметры кристаллической решетки (табл. 2).

Величины параметров a и c элементарной ячейки синтезированных образцов отличаются от таковых для костной ткани и стехиометрического гидроксилapatита [10, 38]. Параметр a полученных образцов по сравнению с апатитом кости больше, а c , напротив, меньше. Такие характеристики кристаллической решетки характерны для нестехиометрических кальцийдефицитных гидроксилapatитов, в том числе карбонатсодержащих [10].

ИК спектры твердых фаз (рис. 1), полученных во всем диапазоне варьирования карбонат-ионов, содержат колебания характерные для карбонатгидроксилapatита. Диапазон частот 3440—3400 см⁻¹ соответствует валентным колебаниям $\nu_{\text{H}_2\text{O}}$; интервал 1680—1610 см⁻¹ принадлежит деформационным колебаниям Н—О—Н в H_2O ; 1480—1410 см⁻¹ — асимметричным валентным колебаниям С—О в CO_3^{2-} В-типа ($\nu_3 \text{CO}_3^{2-}$); 1090—

Т а б л и ц а 2			
Кристаллографические параметры решетки апатитов			
$C_{\text{HCO}_3^-}$, ммоль/л	a , Å	c , Å	c/a
0	9,68	6,49	0,67
8	9,75	6,37	0,65
24	9,76	6,64	0,68
32	9,72	6,38	0,66
Костная ткань	9,41	6,89	0,73
Гидроксилapatит	9,43	6,89	0,73

1030 см⁻¹ — асимметричным валентным колебаниям ν_3 Р—О в PO_4^{3-} ; 968—958 см⁻¹ — полностью симметричные валентные колебания ν_1 и ν_3 Р—О в PO_4^{3-} ; 893—894 см⁻¹ — колебания HPO_4^{2-} ; 875—879 см⁻¹ — деформационное колебание О—С—О в CO_3^{2-} А- и В-типа ($\nu_2 \text{CO}_3^{2-}$); 634—632 см⁻¹ — либрационные полосы поглощения OH^- ; 605—564 см⁻¹ — деформационное колебание ν_4 О—Р—О в PO_4^{3-} .

* \square — вакансия.

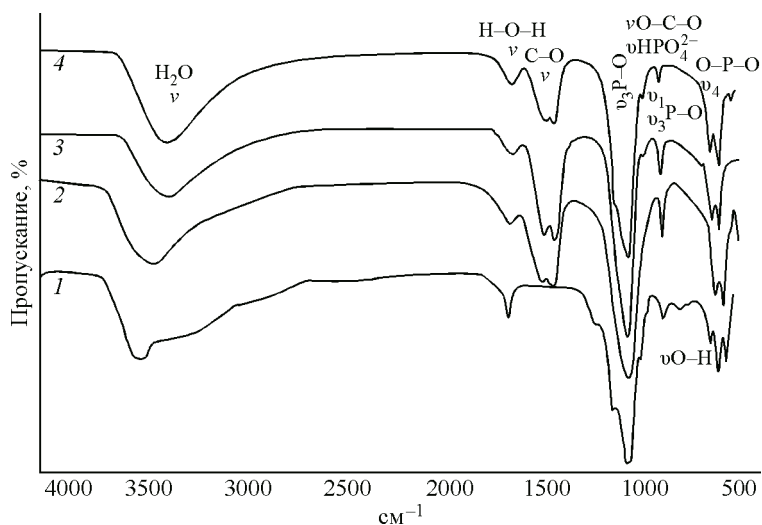


Рис. 1. ИК спектр образца, синтезированного при $C_{CO_3^{2-}}$, ммоль/л 0 (1), 8 (2), 24 (3), 32 (4)

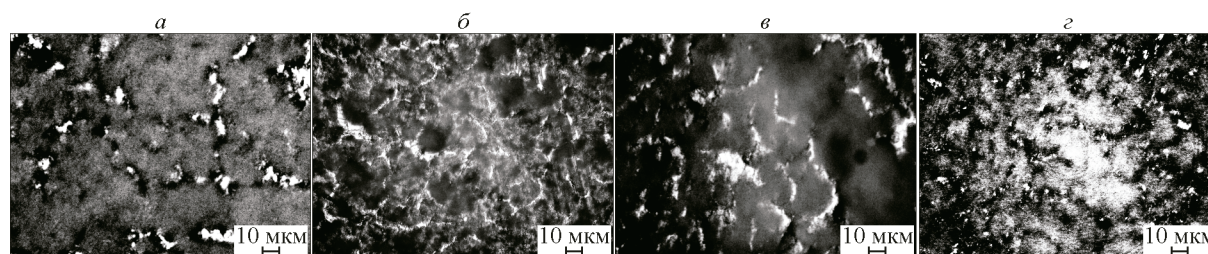


Рис. 2. Морфология поверхности с нанесенной суспензией гидроксилапатита на поверхность сплава титан ВТ1-0 с различной шероховатостью: полированная (а), точеная (б), травленая (в), шлифованная (г)

Таким образом, в результате синтеза был получен карбонатгидроксилапатит А-типа (КГА) [29, 39], который в настоящее время широко используется в хирургической практике [40].

Полученный в результате биомиметического синтеза карбонатгидроксилапатит в виде 5%-ой суспензии наносили на подготовленные образцы с различной шероховатостью. На рис. 2 представлена морфология поверхности образцов с нанесенной на них суспензией (КГА). Для всех изучаемых образцов металлов получали покрытие с трещинами.

На рис. 3, представлена морфология поверхности образцов титана ВТ1-0 и ВТ6, полученная с помощью сканирующей электронной микроскопии. Видно, что на поверхности образцов отчетливо наблюдаются частицы КГА, которые имеют округлую форму.

С помощью толщиномера была измерена толщина нанесенного слоя КГА, погрешность в измерениях составила ± 3 мкм (табл. 3), можно отметить, что толщина нанесенного слоя примерно одинакова для всех образцов.

Т а б л и ц а 3

Толщина (мкм) нанесенного слоя КГА на образцы

Сплав	Поверхность			
	Полиро- ванная	Точеч- ная	Трав- ленная	Шлифо- ванная
Титан ВТ1-0	30	30	30	30
Титан ВТ6	40	30	30	40
Сталь 12Х18Н10Т	40	40	30	40

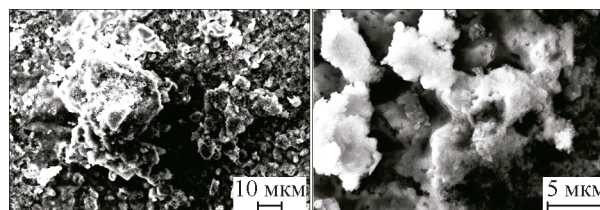


Рис. 3. Морфология поверхности с нанесенной суспензией гидроксилапатита на точеную поверхность сплава титана ВТ1-0

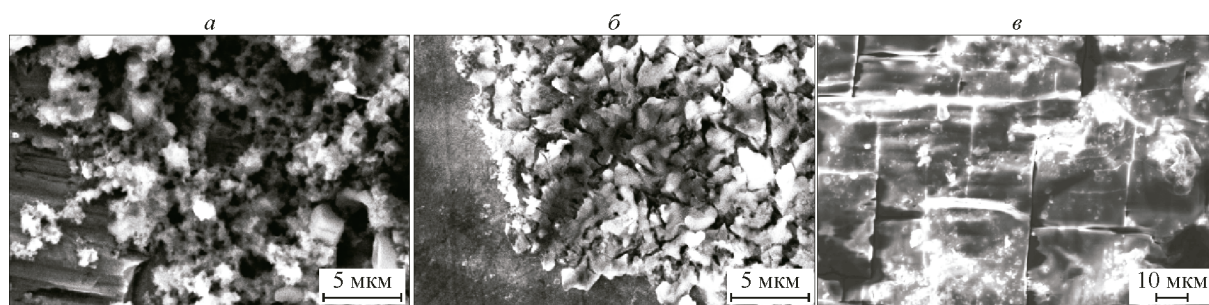


Рис. 4. Морфология поверхности с нанесенной суспензией гидроксилапатита после облучения МИП на: точеную поверхность сплава титана VT1-0 (а); точеную поверхность сплава титана VT6 после облучения МИП (б); шлифованную поверхность сплава стали 12X18H10T (в)

После получения слоя КГА образцы подвергались воздействию мощного ионного пучка (МИП) на установке "Темп". Под действием МИП, за счет возникающих высоких температур и градиентов на поверхности, происходит сплавление и частичное перемешивание нанесенного слоя и подложки.

По данным сканирующей электронной микроскопии (рис. 4), на поверхности некоторых образцов после облучения фиксируются кристаллы ГА, в отличие от КГА они имеют неправильную угловатую форму (см. рис. 4, б). По нашему мнению, это обусловлено термическими преобразованиями структуры КГА за счет удаления карбонат-ионов в виде углекислого газа при температуре выше 800 °С. Также на поверхности шлифованной стали и на точеной поверхности титана VT1-0 в некоторых местах наблюдается образование пленочной структуры, смешанной с металлом, с трещинами по плоскостям спайности (см. рис. 4, в).

На следующем этапе в течение 7 дней на облученных образцах (титан VT1-0 с точеной поверхностью, титан VT6 с полированной поверхностью, сталь 12X18H10T со шлифованной поверхностью) изучали кристаллизацию из модельного раствора приближенного по ионно-электролитному составу, кислотности pH и ионной силе к синовиальной жидкости человека. На рис. 5 видно, что более активная кристаллизация произошла на поверхности сплава титана VT6 (см. рис. 5, б). По нашему мнению это связано с тем, что после облучения нанесенного слоя суспензии на подложку образовалось больше центров кристаллизации.

Изучение кристаллизации металлических образцов из модельного раствора в случае варьирования числа импульсов (n 3 и 10) при облучении показало, что рост кристаллов активнее происходит при увеличении числа импульсов. Очевидно, при $n = 10$ поверхность образца становится более развитой, что способствует увеличению центров кристаллизации на его поверхности (табл. 4).

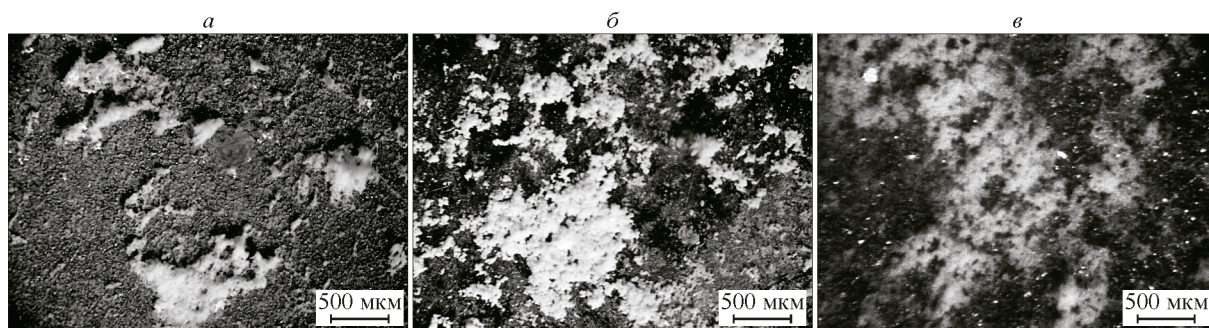


Рис. 5. Морфология поверхности кристаллов гидроксилапатита выращенных на: сплаве титана VT1-0 с точеной поверхностью (а); сплаве титана VT6 с полированной поверхностью (б); сплаве стали 12X18H10T со шлифованной поверхностью (в)

Т а б л и ц а 4

Области покрытия (%) при кристаллизации на поверхности облученных образцов

Сплав	Поверхность	
	Облученная МИП с $j = 150 \text{ A/cm}^2$, $n = 10$	Облученная МИП с $j = 150 \text{ A/cm}^2$, $n = 3$
Титан BT1-0	28	20
Титан BT6	76	32
Сталь 12X18H10T	36	24

Т а б л и ц а 5

Области покрытия КГА (%) поверхности образцов

Сплав	Поверхность			
	Полиро- ванная	Точеч- ная	Трав- ленная	Шлифо- ванная
Титан BT1-0	15	85	26	40
Титан BT6	62	40	16	20
Сталь 12X18H10T	32	54	10	19

Установлено, что при облучении МИП суспензии КГА, нанесенной на поверхность образца, происходит заплывание слоя суспензии и его надежное закрепление. Это способствует повышению биосовместимости образца, подтверждением данного факта является исследование кристаллизации из модельного раствора синовиальной жидкости на поверхностях образцов. Отмечено, что самая активная кристаллизация происходит на полированной поверхности титанового сплава BT-6, очевидно, это связано с более равномерным заплыванием суспензии при облучении. Также показано, что морфология поверхности оказывает влияние на равномерность покрытия и скорость роста кристаллов: чем более развитая морфология поверхности, тем активнее идет рост кристаллов.

Для группы подготовленных образцов с различной шероховатостью осуществляли кристаллизацию из модельного раствора, приближенного по ионно-электролитному составу, кислотности pH и ионной силе к синовиальной жидкости человека. Кристаллизацию твердой фазы осуществляли в течение 40 суток. Исследования зависимости роста кристаллов ГА и области покрытия поверхности от степени шероховатости и вида сплава проводили методами оптической микроскопии через разные промежутки времени (7, 11, 18 и 40 дней), при этом каждый раз раствор для кристаллизации обновляли.

По истечении времени кристаллизации была определена площадь покрытия КГА относительно поверхности образцов (табл. 5).

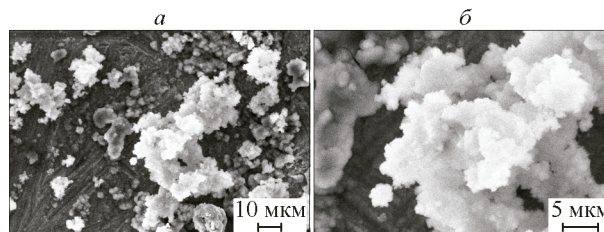
Установлено, что интенсивная кристаллизация твердой фазы происходит на образцах титана BT1-0 с точечной поверхностью, область, покрытая относительно данного образца, составляет около 85 %. На рис. 6 представлена морфология и форма кристаллов выращенных на точечной поверхности сплава титана BT1-0. Видно, что на поверхности образцов отчетливо наблюдаются частицы КГА, которые фиксировались и при нанесении суспензии на поверхность образца BT1-0 (см. рис. 3).

ВЫВОДЫ

Таким образом, в результате проведенных исследований можно сделать следующие выводы:

— при варьировании содержания карбонат-ионов в модельном растворе синовиальной жидкости возможно получение карбонатсодержащих материалов различной кристалличности;

Рис. 6. Морфология поверхности кристаллов гидроксилпатита, выращенных на точечной поверхности сплава титана BT1-0



— морфология поверхности оказывает влияние на равномерность покрытия и скорость роста кристаллов КГА: чем более развитая морфология поверхности, тем активнее идет рост кристаллов;

— наиболее благоприятной для кристаллизации твердой фазы КГА является точечная поверхность титанового сплава ВТ1-0;

— облучение МИП поверхности образцов с нанесенной суспензией гидроксилапатита способствует прочному закреплению слоя и формированию центров кристаллизации для последующего роста кристаллов;

— после облучения МИП наиболее активно кристаллизация из раствора происходит на полированной поверхности титанового сплава ВТ-6, что связано с более равномерным перемешиванием и заплыванием суспензии при облучении.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 12-03-98011-р_сибирь_а и № 13-05-90432-Укр_ф_а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Штильман М.И. // Высокомолекул. соед., Сер. А. – 2010. – **52**, № 9. – С. 1551 – 1569.
2. Астахова И.Н. // Хирургия. – 2008. – **12**. – С. 34 – 37.
3. Путляев В.И. // Соросовский образовательный журн. – 2004. – **8**, № 1. – С. 44 – 50.
4. Itoh S., Kikuchi M., Tanaka J., Ichinose S., Shinomiya K. // *Biomaterials*. – 2001. – **22**, N 13. – P. 1705 – 1711.
5. Chang M.C., Ko C.-C., Douglas W.H. // *Biomaterials*. – 2003. – **24**. – P. 2853 – 2862.
6. Фомин А.С., Баринов С.М., Иевлев В.М., Фадеева И.В., Комлев В.С., Белоногов Е.К., Тураева Т.Л. // Докл. АН. – 2006. – **411**, № 3. – С. 348 – 351.
7. Фомин А.С., Комлев В.С., Баринов С.М., Фадеева И.В., Ренгини К. // Перспективные материалы. – 2006. – № 2. – С. 51 – 54.
8. Инновационное развитие системы здравоохранения Омской области // Доклад Министра здравоохранения Омской области д.м.н. Ю.В. Ерофеева "Международный медицинский форум/выставка "Индустрия здоровья", 2009.
9. Калита В.И. // Физика и химия обработки материалов. – 2000. – № 5. – С. 28 – 45.
10. Баринов С.М., Комлев В.С. Биокерамика на основе фосфатов кальция. – М.: Наука, 2005.
11. Косяков А.Н. // Ортопедия, травматология и протезирование. – 2010. – № 4. – С. 105 – 115.
12. Шестриков Е.В. Автореф.: "Методы и оборудование для формирования гибридных биологически совместимых покрытий на имплантатах для хирургии". – Томск, 2012.
13. Кирилова И.А. // Хирургия позвоночника. – 2004. – № 3. – С. 105 – 110.
14. Ignjatovic N., Delijic K. // *J. Zeit. Metal.* – 2001. – **92**, N 2 – P. 145 – 149.
15. Okuno M., Shikunami Y. // *Biomaterials*. – 1999. – **19**, N 2. – P. 859.
16. Карлов А.В. Системы внешней фиксации и регуляторные механизмы оптимальной биомеханики / А.В. Карлов, В.П. Шахов. – Томск: STT, 2001.
17. Данильченко С.Н. Вестник СумДУ. Сер. физика, математика, механика. – 2007. – № 2. – С. 33 – 59.
18. Путляев В.И., Сафронова Т.В. // Стекло и керамика. – 2006. – № 3. – С. 30 – 33.
19. Гнеденков С. В. // Перспективные материалы. – 2011. – № 2. – С. 49 – 59.
20. Сидельников А.И. // Инфо-Дент. – 2000. – № 5. – С. 10 – 12.
21. Сафронова Т.В., Шехирев М.А., Путляев В.И., Третьяков Ю.Д. // Неорган. матер. – 2007. – **43**, № 8. – С. 1005 – 1014.
22. Orlovskii V.P., Barinov S.M. // *Rus. J. Inorg. Chem.* – 2001. – **46**, N 2. – P. 129 – 149.
23. Liu C., Huang Y., Shen W., Cui O. // *Biomaterials*. – 2001. – **22**. – P. 301 – 306.
24. Rodrigues-Lorenzo L.M., Vallet-Regi M. // *Chem. Mater.* – 2000. – **12**. – P. 2460 – 2465.
25. Fazan F., Marquis P.M. // *J. Mater. Sci. Mater. Med.* – 2000. – **11**. – P. 787 – 793.
26. Ferro D., Barinov S.M., Rau J.V. et al. // *Biomaterials*. – 2005. – **26**. – P. 805 – 812.
27. Antonov E.N., Bagratashvili V.N., Ball M. et al. // *Key Eng. Mater.* – 2001. – **192**. – P. 107 – 110.
28. Hamdi M., Ektessabi A.M. // *Thin Solid Films*. – 2001. – **398**. – P. 385 – 390.
29. Лунева С.Н. Автореф.: Биохимические изменения в тканях суставов при дегенеративно-дистрофических заболеваниях и способы биологической коррекции: Дис. ... д-ра биол. наук. – Курган, 2003.
30. Курсанов А.И. // Клиническая лабораторная диагностика. – 2001. – № 3. – С.16 – 20.

31. *Измайлов Р.Р., Голованова О.А., Лемешева С.А.* // Вестн. Каз. Гос. Техн. ун-та им. А.Н. Туполева. – Казань. – 2010. – № 1. – С. 45 – 49.
32. *Коробейничева И.К.* Метод ИК спектроскопии в структурных исследованиях. – НГУ, 1977.
33. *Лоусон К.* Инфракрасные спектры поглощения неорганических веществ / ред. Н.А. Ирисова. – М.: Мир, 1964.
34. *Мороз Л.С., Чечулин Б.Б., Полин И.В., Буталов Л.В., Шулькин С.М., Горячев А.П.* Титан его сплавы. Технически чистый титан. Т. 1. – Л.: Наука, 1987.
35. Марочник стали и сплавов: сайт. URL: <http://www.splav.kharkov.com>
36. *Frank-Kamenetskaya O., Koltsov A.* // J. Mol. Struct. – 2011. – **9**. – P. 9 – 18.
37. *Barralet J., Best S., Bonfield W.* // J. Biomed. Mater. Res. – 1998. – **41**. – P. 79 – 86.
38. *Измайлов Р.Р., Герк С.А., Голованова О.А., Панова Т.В.* // Бутлеровские сообщения. – Казань. – 2011. – **24**, № 3. – С. 133 – 137.
39. *Ulasevich S.A., Poznyak S.K., Kulak A.I., Musskaya O.N., Karpushenkov S.A., Krutko V.K., Lesnikovich L.A.* // Sviridov readings. Iss. 8. – Minsk, 2012. – P. 168.
40. *Bharati S., Sinha M., Basu D.* // Bull. Mater. Sci. – 2005. – **28**, N 6. – P. 617 – 621.