

PACS numbers: 61.46.Hk, 81.05.Je, 81.07.Bc, 81.07.Wx, 81.20.Ev, 81.20.Ka, 81.40.Pq

## **Синтез и физико-химические свойства керамики из нанокристаллического порошка диоксида циркония**

А. В. Шевченко, В. В. Лашнева, Е. В. Дудник, А. К. Рубан,  
Л. И. Подзорова\*

*Институт проблем материаловедения им. И. Н. Францевича НАН Украины,  
ул. Кржижановского, 3,  
03680 Киев, Украина*

*\*Институт металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова РАН,  
Ленинский проспект, 49,  
119991 Москва, Россия*

Разработана технология получения высокочистого нанокристаллического порошка  $ZrO_2$  и высокопрочной керамики на его основе. Исследованы химический и фазовый составы, микроструктура и физико-технические характеристики керамики. Показано, что разработанный материал характеризуется высокой низкотемпературной фазовой стабильностью и по техническим характеристикам и параметрам не уступает аналогичным материалам известных фирм.

Розроблено технологію одержання високочистого нанокристалічного порошку  $ZrO_2$  і високоміцної кераміки на його основі. Досліджено хемічний та фазовий склади, мікроструктуру і фізико-технічні характеристики кераміки. Показано, що розроблений матеріал характеризується високою низькотемпературною фазовою стабільністю і за технічними характеристиками та параметрами не поступається аналогічним матеріалам відомих фірм.

The techniques for fabrication of high-purity nanocrystalline-zirconia powder and high-performance ceramics are designed. Chemical and phase compositions, microstructure, and physical and technical properties of ceramics are investigated. As shown, the designed material is characterized by high low-temperature phase stability. The ceramics compares well with similar products of well-known companies.

**Ключевые слова:** диоксид циркония, нанокристаллический порошок, керамика, низкотемпературная стабильность, физико-технические характеристики.

*(Получено 21 ноября 2010 г.)*

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Интерес к материалам на основе диоксида циркония ( $ZrO_2$ ) определяется уникальным сочетанием их высокой прочности и вязкости разрушения, огнеупорности, коррозионной и износостойкости, биоинертности.

В настоящее время на основе  $ZrO_2$  разработаны различные классы материалов функционального, конструкционного, инструментального и другого назначения. Весьма перспективным является применение диоксида циркония в медицине. В частности, с 1985 г. этот материал наряду с кобальтохромовыми сплавами (CoCr) и керамикой на основе оксида алюминия ( $Al_2O_3$ ) широко используют в травматологии и ортопедии при тотальном эндопротезировании тазобедренного сустава в качестве головки (шарового элемента) эндопротеза в паре трения с высокоплотными полиэтиленовыми материалами типа «Chirulen» [1]. По сравнению с оксидноалюминиевой керамикой, керамика на основе  $ZrO_2$  отличается более высокими значениями прочности и трещиностойкости, что особенно важно для керамических головок эндопротезов, которые в большинстве случаев фиксируются на ножке эндопротеза за счет тугий конусной посадки, вследствие чего в головке создаются значительные растягивающие напряжения [2].

Кроме того, керамика на основе  $ZrO_2$  характеризуется более тонкой микроструктурой и более гладкой поверхностью, чем керамика на основе  $Al_2O_3$ . Это гарантирует существенное снижение трения и уменьшение количества продуктов износа и размера частичек износа, что повышает надежность и эффективность операции эндопротезирования в целом. Отметим, что применение головок из сплава CoCr также обеспечивает уменьшение трения в узле подвижности эндопротезов, но поскольку при имплантации кобальтохромовая головка насаживается на ножку из сплава титана, в эндопротезе совмещаются два разнородных металла, поэтому из-за образования гальванической пары возможно поражение окружающих тканей вследствие гальваноза. Вызывают также опасения медиков последствия повышенного содержания кобальта и хрома в отдельных органах у человека с эндопротезом из кобальтохромового сплава [3].

Особенностью диоксида циркония является то, что он имеет три обратимые полиморфные модификации: моноклинную (M- $ZrO_2$ ), тетрагональную (T- $ZrO_2$ ) и кубическую (K- $ZrO_2$ ); при этом наиболее высокой прочностью характеризуется метастабильный диоксид циркония, частично стабилизированный в тетрагональной фазе. Поэтому, несмотря на высокую химическую стойкость и инертность, срок эксплуатации изделий из данного материала обусловлен их устойчивостью к медленному росту трещин и эффекту «ста-

рения» во влажной атмосфере. «Старение» является следствием фазового перехода  $T\text{-ZrO}_2 \rightarrow M\text{-ZrO}_2$ , локализованного, как правило, на поверхности изделия. Это явление сопровождается увеличением объема материала и возникновением микротрещин на его поверхности, что, в свою очередь, приводит к снижению механических свойств и, в конечном итоге, к разрушению изделия [4–6].

Кинетика фазового перехода зависит от химического состава керамики, характеристик исходных порошков, режимов термообработки, пористости, размера зерен. Поэтому каждый новый вариант технологии и химического состава керамики из  $ZrO_2$  требует исследования влияния «старения» на его свойства, поскольку для практического применения керамических материалов из  $ZrO_2$  важнейшее значение имеет их фазовая стабильность. Это особенно важно для керамических имплантатов, предназначенных для длительного пребывания в организме человека, являющегося многофакторной агрессивной средой.

Закономерен интерес к разработке материалов в системе  $ZrO_2\text{--}Y_2O_3\text{--}CeO_2$ , так как комплексное легирование  $ZrO_2$  оксидами иттрия ( $Y_2O_3$ ) и церия ( $CeO_2$ ) может привести к повышению вязкости разрушения материала и одновременно уменьшить отрицательное воздействие влажной среды на его прочностные характеристики [7].

Известно, что фактором, определяющим основные характеристики керамического материала, является его микроструктура, которая, в свою очередь, зависит от свойств исходных нанокристаллических порошков и методов их консолидации. Поэтому при разработке материалов в системе  $ZrO_2\text{--}Y_2O_3\text{--}CeO_2$  использовали комплексный подход ко всему процессу производства материала: от получения исходного нанокристаллического порошка сложного состава до формирования заготовки и термической обработки изделия. Это открывает перспективы достижения высокого уровня физико-механических характеристик материалов вследствие формирования их высокоплотной и однородной микроструктуры при пониженных температурах спекания.

Цель работы — разработать керамический материал на основе  $ZrO_2$  с повышенной механической прочностью и низкотемпературной фазовой стабильностью.

## 2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Для получения оксидных нанодисперсных порошков в последнее время наиболее широко используются так называемые методы «мягкой химии», основанные на синтезе наночастиц из водных растворов солей соответствующих металлов при относительно низких (до 200–300°C) температурах. Механизм формирования наночастиц в указанных условиях является достаточно сложным физи-

ко-химическим процессом и включает как минимум несколько последовательных стадий, в том числе стадию образования аморфных гидроксидов металлов, впоследствии отщепляющих воду с образованием оксидных продуктов. Структура получаемых таким образом порошков в существенной степени предопределяется промежуточным аморфным состоянием материалов [8].

В настоящем исследовании исходный нанокристаллический порошок в системе  $ZrO_2-Y_2O_3-CeO_2$  получен методом механохимической обработки. Этот метод включает два последовательных процесса: 1) гидротермальный синтез в кислой среде ( $pH < 2$ ) нанокристаллического порошка  $M-ZrO_2$ ; 2) стабилизацию полученного порошка оксидами иттрия и церия.

В качестве исходных веществ выбраны оксихлорид циркония ( $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ ), нитраты иттрия ( $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ ) и церия ( $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ ). Класс реагентов — «химически чистые».

Гидротермальные методы синтеза порошков, в силу присущей этой технологии гибкости, позволяют получать целый спектр высококачественных, чистых порошков различного состава с регулируемой дисперсностью, спекающихся при более низких температурах, чем обычные порошки [9, 10]. Для получения исходного нанокристаллического порошка  $M-ZrO_2$  оксихлорид циркония растворяли в кипящей дистиллированной воде при постоянном перемешивании до полного растворения соли. Полученный раствор охлаждали до комнатной температуры, фильтровали и помещали в автоклав, который выдерживали в сушильном шкафу в течение 6 ч при температуре 160–200°C. После охлаждения образовавшуюся суспензию длительно отстаивали до образования осадка, который осторожно отделяли от маточного раствора и промывали сначала соляной кислотой, а потом дистиллированной водой и сушили при комнатной температуре в азеотропной смеси с изопропиловым спиртом. Кислая среда способствовала коагуляции первичных частичек  $ZrO_2$  во вторичные — сфероидные агломераты. Влияние концентрации исходного раствора на характеристики порошков было изучено путем приготовления 4 растворов оксихлорида циркония с концентрацией в пересчете на  $ZrO_2$ : 50 г/л, 85 г/л, 120 г/л, 160 г/л.

Для введения стабилизирующих добавок порошок  $M-ZrO_2$  после сушки пропитывали водными растворами нитратов иттрия и церия, взятыми в необходимом количестве. Полученную смесь измельчали и гомогенизировали в планетарной мельнице в течение 2 ч, после чего обжигали 2 ч на воздухе при температуре 600°C. Для исключения интенсивного выделения паров воды и оксидов азота, а также потери частиц порошка в интервале температур от 20 до 200°C температуру в печи повышали со скоростью не более 1°C/мин, после чего нагревали произвольно, охлаждали вместе с печью.

Заготовки образцов сформировали методом холодного изостати-

ческого прессования при давлении 200 МПа в резиновых оболочках в металлической пресс-форме и спекли при температуре 1280–1350°C на воздухе в течение 2 ч.

Свойства синтезированных порошков и полученных керамических материалов исследованы методами рентгенофазового, химического, спектрального и электронно-микроскопического анализов. Рентгеновские исследования (РФА) выполнены на дифрактометре ДРОН-1,5 ( $\text{CuK}_\alpha$ -излучение, скорость сканирования 1–4°/мин.). Интенсивность линий оценивали визуально по десятибалльной шкале или в процентах по относительной высоте пиков на дифрактограмме. Электронно-микроскопические исследования выполнены на приборе Camebax SX-50. Для исследования гомогенности синтезированных нанокристаллических порошков использовали методику концентрационных профилей, благодаря которой можно определить изменение концентрации данного химического элемента в образце вдоль определенной линии (размер зонда при сканировании — 1 мкм). Удельная поверхность нанокристаллических порошков определена по методу тепловой адсорбции азота (БЭТ).

Плотность материалов установлена методом гидростатического взвешивания. Прочность определена по методу трехточечного изгиба на полированных образцах в виде прямоугольных балочек размерами 3,5×5,0×50,0 мм с притупленными острыми углами.

Испытания на износ выполнены по методике «неподвижный стержень–вращающийся диск» [11] на лабораторной машине трения торцевого типа. Неподвижный стержень — высокоплотный полиэтилен 'Chirulen'; вращающийся диск (контртело) — материал, в паре с которым исследуется износ полиэтилена. Условия испытаний: постоянная нагрузка — 5 МПа; скорость скольжения — 0,1 м/с; температура — 37°C; среда — раствор Рингера, содержащий 9 г/л NaCl (физиологический раствор).

Коэффициент перекрытия (соотношение площадей трения) — 0,5. Продолжительность испытаний — 20 ч с регистрацией результатов через каждые 5 ч. Такая схема трения при однонаправленном вращательном движении позволяет реализовать знакопеременные деформации поверхностного слоя диска за счет разницы размеров контактирующих поверхностей. Износ полиэтилена рассчитан по уменьшению объема полиэтиленового штифта ( $\Delta V$ , см<sup>3</sup>) при трении. Для этого с точностью до 1 мкм были измерены размеры штифта до и после испытаний на вертикальном оптиметре типа ИК-6. Определен также весовой износ дисков. Для сравнения изучены также износ полиэтилена в парах трения с кобальтохромовым сплавом и с керамикой на основе оксида алюминия. Необходимо отметить, что данное исследование на износостойкость не имитирует процессы, которые имеют место в протезированном суставе во время движения, а использовано только для сравнительной оценки износа поли-

этилена в контакте с разными материалами. Режимы испытаний учитывали относительно небольшие скорости перемещения элементов конструкции, а также нагрузки, которые возникают в суставе в процессе ходьбы. Эксперименты выполнены в физиологическом растворе, что в определенной степени моделирует воздействие тканей живого организма.

Кобальтохромовые образцы для исследований вырезали из литых заготовок [12], керамические образцы из оксида алюминия изготавливали по технологии получения высокопрочной биоинертной керамики на основе  $Al_2O_3$  [13]. Необходимую форму и геометрические размеры металлических и керамических образцов, а также качество их рабочей поверхности достигали механической обработкой с помощью алмазного инструмента, алмазных паст и порошков. Размеры образцов: диаметр 21 мм, высота 3–4 мм. Исходный параметр шероховатости поверхности трения  $R_a$  составлял 0,05 мкм.

Образец из полиэтилена имел форму втулки с внешним диаметром 16 мм, внутренним — 8 мм, высотой 15 мм. Поверхность трения втулки представляла собой торец с тремя выступающими секторами, которую подготавливали притиркой сначала шлифовальной шкуркой, а потом чистой бумагой. Исходный параметр шероховатости поверхности трения втулки  $R_a$  составлял 2,0 мкм.

Низкотемпературная фазовая стабильность материала («старение») изучена по методу ускоренного старения керамики — гидротермальной обработки образцов при температуре 140°C в течение до 20 ч. Выдержка образцов в данных условиях в течение 7 ч эквивалентна 20 годам нахождения керамического имплантата в живом организме [14]. Изучение физико-химических характеристик образцов после такой экспозиции позволяет получить надежные данные о прогнозируемом изменении механических характеристик материала при пребывании в организме.

### 3. РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В результате исследований установлено, что после гидротермальной обработки «мягким» является только порошок, синтезированный из раствора концентрацией 85 г/л в пересчете на  $ZrO_2$ . При концентрации раствора 50 г/л  $ZrO_2$  порошок — объемно-рыхлый, а при концентрациях 120 и 160 г/л  $ZrO_2$  состоит из жестких, прочных агломератов. Это связано с тем, что при концентрациях растворов 120 и 160 г/л  $ZrO_2$  в условиях гидротермальной кристаллизации значительную роль начинают играть процессы полимеризации, что приводит к увеличению массы частичек, присутствующих в растворе. Это способствует образованию прочных связей между первичными частичками и осаждению плотных агломератов, снижающих активность порошков.

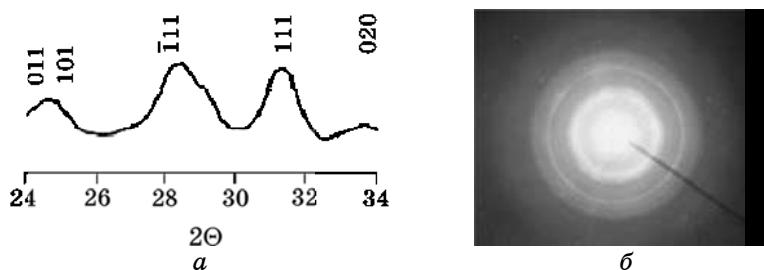
Свойства порошков после гидротермальной обработки раствора оксихлорида циркония (концентрация 85 г/л в пересчете на  $ZrO_2$ ) при различных температурах приведены в табл. 1. В процессе гидротермальной обработки при указанных температурах образовался  $M-ZrO_2$ . При температуре гидротермальной обработки  $160^\circ C$  в порошке, наряду с  $M-ZrO_2$ , отмечена аморфная (А) фаза. Размер первичных частиц нанокристаллических порошков и агломератов округлой формы при повышении температуры обработки изменяется незначительно. Вместе с тем отмечено, что после обработки при температурах  $160^\circ C$  и  $170^\circ C$  образуются «мягкие» агломераты, а после обработки при температурах  $190^\circ C$  и  $200^\circ C$  — «твердые». Уплотнение агломератов отражает и изменение удельной поверхности полученных порошков. Из таблицы 1 следует, что эти данные сопоставимы между собой в двух интервалах  $160-170^\circ C$  и  $190-200^\circ C$ . Можно предположить, что это связано с более высокой пористостью сформировавшихся агломератов первичных частиц  $M-ZrO_2$ .

Рентгенограмма и характерная электронограмма порошка  $M-ZrO_2$  после гидротермальной обработки при температуре  $170^\circ C$  представлены на рис. 1.

Морфология порошков после высокотемпературного гидролиза раствора  $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$  при  $170^\circ C$  и после механохимической обра-

**ТАБЛИЦА 1.** Изменение свойств нанокристаллических порошков  $ZrO_2$  в зависимости от температуры гидротермальной обработки раствора  $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$  (концентрация 85 г/л в пересчете на  $ZrO_2$ ).

№ п/п	Температура, $^\circ C$	Фазовый состав	Удельная поверхность, $m^2/g$	Пикнометрическая плотность, $g/cm^3$	Размер агломератов, мкм	Размер частиц, нм
1	160	M+A	47,65	3,64	11	10
2	170	M	43,45	3,75	11	12
3	190	M	36,28	3,81	14	13
4	200	M	31,30	3,85	17	15



**Рис. 1.** Рентгенограмма и характерная электронограмма порошка  $M-ZrO_2$  после гидротермальной обработки при температуре  $170^\circ C$ .

ботки и обжига в течение 2 ч при 600°C представлена на рис. 2. Видно, что после гидротермального разложения в течение 6 ч в кислой среде при 170°C нанокристаллический порошок  $ZrO_2$  состоит из отдельных округлых агломератов со средним размером до 0,5 мкм, хотя единичные агломераты достигают 1–2 мкм (рис. 2, а), после механохимической обработки и обжига в течение 2 ч при 600°C форма агломератов сохраняется, но их средний размер увеличивается до 1 мкм, при этом встречаются единичные агломераты до 5 мкм (рис. 2, б).

Изучение химического и фазового состава спеченной керамики показало, что основу материала (не менее 99%) составляют  $ZrO_2$ ,  $Y_2O_3$ ,  $CeO_2$  и  $HfO_2$  (естественная примесь), при этом содержание  $Y_2O_3$  — от 4,5 до 5,4%,  $CeO_2$  — 3,0%,  $HfO_2$  — не более 2%; основная примесь —  $Al_2O_3$  (не более 0,5%), по фазовому составу — это тетрагональный твердый раствор на основе  $ZrO_2$  (Т- $ZrO_2$ ), в котором содержание моноклинной фазы — не более 3%.

Микроструктура керамики представлена на рис. 3. Видно, что при спекании сформировалась высокоплотная структура (плотность — не менее 6,02 г/см<sup>3</sup>) с высокой степенью гомогенности, со

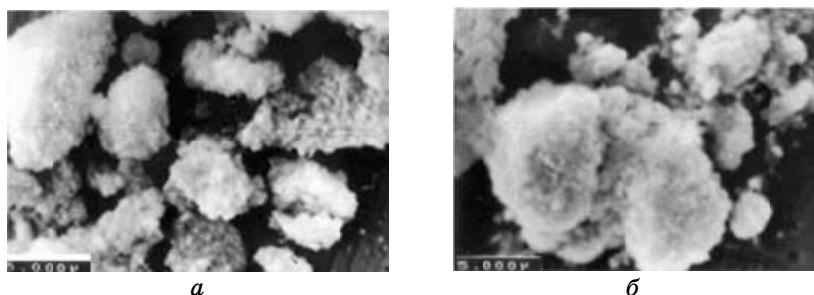


Рис. 2. Морфология нанокристаллических порошков  $ZrO_2$  после гидротермальной (а) и механохимической (б) обработки.

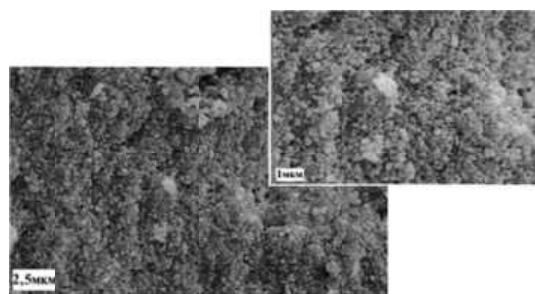


Рис. 3. Микроструктура керамики после спекания при 1300°C на воздухе в течение 2 ч.



средним размером зерна не более 0,4 мкм.

Изучение механических характеристик материала показало, что его прочность — не менее 600 МПа.

Сравнительный анализ основных физико-технических характеристик различных керамических материалов на основе  $ZrO_2$  показывает, что параметры и характеристики разработанного материала не уступают аналогичным материалам, выпускаемым известными фирмами [1], а по некоторым даже превосходят их, в частности, средний размер зерна в разработанном материале меньше (табл. 2).

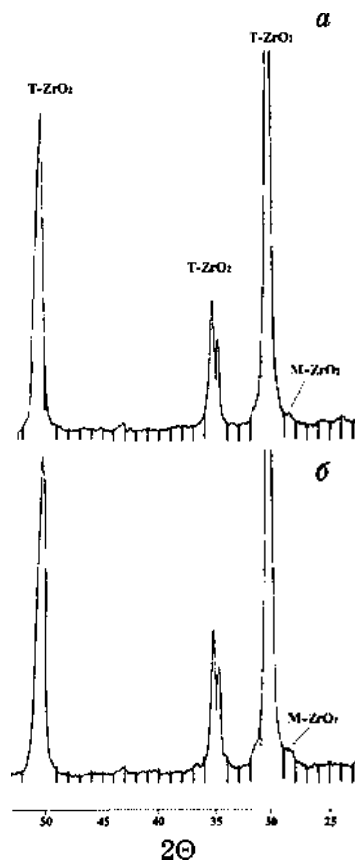
В таблице 3 представлены результаты измерения прочности образцов до и после гидротермальной обработки при температуре 140°C в течение 20 ч, а на рис. 4 — рентгенограммы материала в системе  $ZrO_2$ - $Y_2O_3$ - $CeO_2$  после спекания (рис. 4, а) и после указанной гидротермальной обработки (рис. 4, б). Видно, что после обработки

**ТАБЛИЦА 2.** Свойства керамики на основе  $ZrO_2$ .

Параметр	Керамика ИИМ	Керамика фирмы:	
		Norton Desmarques (Швейцария)	Metoxit (Франция)
Материал	Керамика на основе $ZrO_2$		
Химический состав:			
основа, % ( $ZrO_2 + Y_2O_3 + CeO_2$ )	> 99	> 99	> 99
примеси, %			
$Al_2O_3$	< 0,5	< 0,5	< 0,005
др. оксиды	< 0,5	< 0,5	< 0,03
Фазовый состав:	T- $ZrO_2$	T- $ZrO_2$	T- $ZrO_2$
содержание моноклинной фазы, %	< 3	< 1	< 5
Плотность, г/см <sup>3</sup>	> 6,02	> 6,08	6,08
Прочность, МПа	> 600	> 600	890
Размер зерен, мкм	< 0,4	< 0,5	< 0,5

**ТАБЛИЦА 3.** Прочность образцов до и после гидротермальной обработки при 140°C 20 ч.

Время экспозиции, ч	Партия 1	Партия 2
	Прочность, МПа	Прочность, МПа
0 (исходный)	670	630
5	680	630
10	680	650
15	600	620
20	630	610



**Рис. 4.** Рентгенограммы материала из нанокристаллического порошка в системе  $ZrO_2$ - $Y_2O_3$ - $CeO_2$  после: *а* — спекания при  $1300^\circ C$  2 ч на воздухе; *б* — обработки спеченных образцов ( $1300^\circ C$ , 2 ч) в гидротермальных условиях при  $140^\circ C$  20 ч.

в гидротермальных условиях фазовый состав образцов практически не изменился. На рисунке 4, *б* отмечено незначительное увеличение интенсивности отражения, характерного для  $M-ZrO_2$ . Прочность образцов также изменилась незначительно. Это свидетельствует о высокой стабильности свойств данного материала в течение не менее 40 лет.

Таким образом, специально разработанный метод синтеза нанокристаллического порошка  $ZrO_2$  (размер частичек меньше 100 нм), а также комплексная стабилизация диоксида циркония оксидом иттрия и диоксидом церия, позволили снизить температуру спекания и оптимизировать плотность, микроструктуру, механическую прочность и надежность материала.

На рисунке 5 приведены результаты измерения износа высоко-

плотного полиэтилена «Chirulen» в парах трения с разработанной керамикой на основе  $ZrO_2$ , а также с керамикой на основе  $Al_2O_3$  и со сплавом CoCr.

Как видно из рис. 5, износ полиэтилена «Chirulen» в парах трения с разработанной керамикой на основе  $ZrO_2$  и с керамикой на ос-

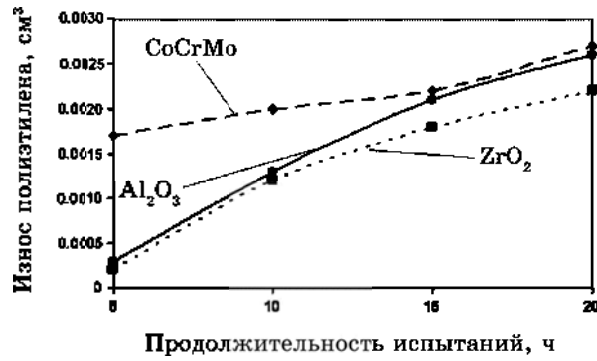


Рис. 5. Износ полиэтилена ‘Chirulen’ в парах трения с разработанной керамикой на основе  $ZrO_2$ , а также с керамикой на основе  $Al_2O_3$  и со сплавом CoCr.

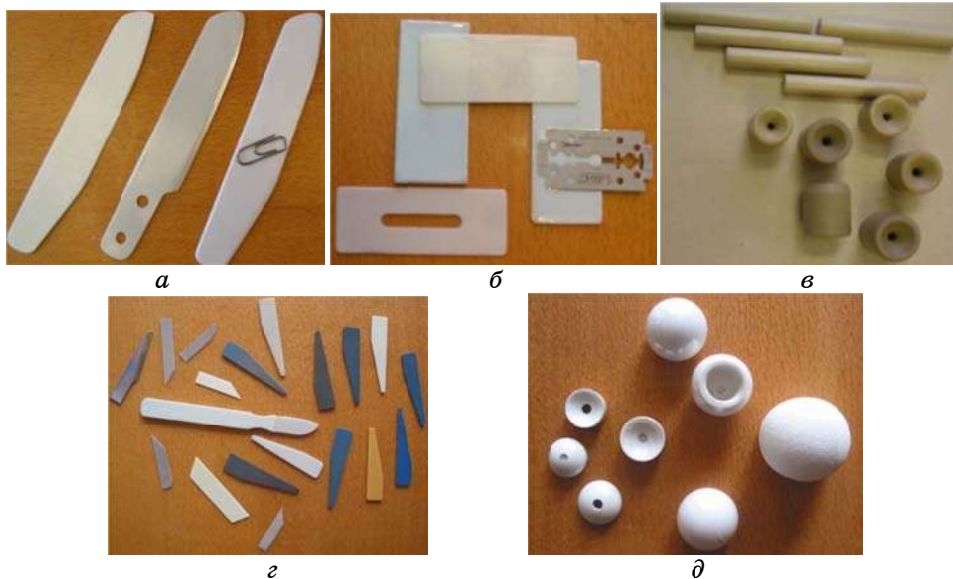


Рис. 6. Материалы из нанокристаллических порошков на основе  $ZrO_2$ : а — бытовые ножи; б — ножи для резки фольги; в — валки и фильеры; г — хирургические скальпели; д — головки эндопротеза тазобедренного сустава и искусственные фаланги пальцев.

нове  $Al_2O_3$  примерно одинаковый на протяжении всего времени испытаний. А в паре трения со сплавом CoCr в течение первых 5 ч испытаний износ примерно в 6–8 раз больше, чем с керамическими материалами. При дальнейшем увеличении продолжительности испытаний эта разница уменьшается и износ полиэтилена в парах трения с керамикой ( $ZrO_2$  и  $Al_2O_3$ ) и со сплавом CoCr становится практически сопоставимым. При этом износ керамических дисков и дисков из кобальтохромового сплава не превышал ошибки измерения. Визуальный анализ состояния поверхностей трения полиэтиленового штифта и дисков после испытаний показал, что шероховатость, близкая к исходной, сохранялась на контактирующих поверхностях.

Полученные результаты позволяют рекомендовать разработанный материал для изготовления керамических головок эндопротезов суставов.

Данный материал был использован для изготовления имплантатов для ортопедии и травматологии (головки эндопротеза тазобедренного сустава, искусственные фаланги пальцев), хирургических скальпелей, бытовых ножей и ножниц, валков, фильер и др. (рис. 6).

#### 4. ВЫВОДЫ

1. Разработана технология высокочистого неагломерированного нанокристаллического порошка  $ZrO_2$  сложного состава с узким распределением частиц по размерам.
2. Разработан керамический материал на основе  $ZrO_2$ , физико-технические характеристики которого не уступают аналогичным материалам, выпускаемым известными фирмами.
3. Разработанный материал характеризуется высокой низкотемпературной фазовой стабильностью, позволяющей его использовать для изготовления изделий конструкционного, инструментального, медицинского и другого назначения.

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. A. Dambreville, M. Phillipe, and A. Ray, *Maitrise Orthop.*, No. 78: 1 (1998).
2. О. В. Михайлов, Л. Н. Ткаченко, М. Б. Штерн, В. А. Дубок, В. В. Лашнева, Г. В. Гайко, В. М. Подгаецкий, Т. В. Низалов, *Вісник ортопедії, травматології та протезування*, № 1: 43 (2006).
3. S. C. Kelly and R. C. Johnston, *Clin. Orthop.*, **285**: 140 (1992).
4. B. J. Hulm and W. J. Evans, *J. Am. Ceram. Soc.*, **83**, No. 2: 321 (2000).
5. L. Gremillard, J. Chevalier, T. Epicier et al., *J. Eur. Ceram. Soc.*, **24**: 3483 (2004).
6. L. Gremillard, J. Chevalier, T. Epicier et al., *J. Am. Ceram. Soc.*, **83**: 401 (2000).

7. А. В. Шевченко, А. К. Рубан, Е. В. Дудник, *Огнеупоры и техническая керамика*, № 9: 2 (2000).
8. Г. Я. Копица, В. К. Иванов, С. В. Григорьев и др., *Письма в ЖЭТФ*, 85: № 2: 132 (2007).
9. А. В. Шевченко, *Неорганическое материаловедение. Основы науки о материалах* (Киев: Наукова думка: 2008), т. 2, с. 272.
10. Е. В. Дудник, *Порошковая металлургия*, №3/4: 146 (2009).
11. В. Т. Coll and P. Jagot, *Surface and Coatings Technology*, 36: 867 (1988).
12. Yu. F. Anikin, N. I. Maksyuta, V. M. Slepchenko, V. V. Lashneva, Yu. G. Tkachenko, and V. V. Sychov, *Inter. Conf. 'Advanced Materials'. Symposium A: 'Engineering of Composites: Investigations, Technologies and Perspectives'* (Kiev: 1999), p. 195.
13. В. В. Лашнева, Ю. Н. Крючков, С. В. Сохань, *Стекло и керамика*, № 11: 26 (1998).
14. S. Deville, J. Chevalier, and L. Gremillard, *Biomaterials*, 27: 2186 (2006).