Министерство науки и высшего образования
Российской Федерации
Федеральное государственное
бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Тверской государственный университет»

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ
ИЗУЧЕНИЯ КЛАСТЕРОВ,
НАНОСТРУКТУР
И НАНОМАТЕРИАЛОВ**

**PHYSICAL AND CHEMICAL ASPECTS
OF THE STUDY OF CLUSTERS,
NANOSTRUCTURES AND
NANOMATERIALS**

**FIZIKO-HIMIČESKIE ASPEKTY
IZUČENIÂ KLASTEROV,
NANOSTRUKTUR I NANOMATERIALOV**

выпуск 12

ТВЕРЬ 2020

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145

ББК Ж36:Г5+В379

Ф50

Рецензирование статей осуществляется на основании Положения о рецензировании статей и материалов для опубликования в журнале «Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов».

Официальный сайт издания в сети Интернет:

<https://www.physchemaspects.ru>

Ф50 Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов [Текст]. – Тверь: Твер. гос. ун-т, 2020. – Вып. 12. – 908 с.

Зарегистрирован Федеральной службой по надзору в сфере связи, информационных технологий и массовых коммуникаций, свидетельство о регистрации СМИ ПИ № ФС77-47789 от 13.12.2011.

Издание составлено из оригинальных статей, кратких сообщений и обзоров теоретического и экспериментального характера, отражающих результаты исследований в области изучения физико-химических процессов с участием кластеров, наноструктур и наноматериалов физики, включая межфазные явления и нанотермодинамику. Журнал предназначен для научных и инженерно-технических работников, преподавателей ВУЗов, студентов и аспирантов. Издание подготовлено на кафедре общей физики Тверского государственного университета.

Переводное название: Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials

Транслитерация названия: Fiziko-himičeskie aspekty izučeniâ klasterov, nanostruktur i nanomaterialov

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145

ББК Ж36:Г5+В379

Print ISSN 2226-4442

Online ISSN 2658-4360

© Коллектив авторов, 2020

© Тверской государственный университет, 2020

ИССЛЕДОВАНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ СПЕКАНИЯ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ГИДРОКСИАПАТИТА И ЕГО ЗАМЕЩЕННЫХ ФОРМ

Е.А. Богданова¹, И.А. Веретенникова²

¹ФГБУН «Институт химии твердого тела Уральского отделения
Российской академии наук»

620990, Россия, Екатеринбург, ул. Первомайская, 91

²ФГБУН «Институт машиноведения Уральского отделения
Российской академии наук»

620049, Россия, Екатеринбург, ул. Комсомольская, 34
chemi4@rambler.ru

DOI: 10.26456/pcascnn/2020.12.535

Аннотация: Порошки стехиометрического и фторзамещенного гидроксиапатита с повышенной активностью к спеканию (температура начала уплотнения составляет 600 °С) синтезированы методом осаждения из раствора. Исследованы свойства синтезированных порошков и керамики после обжига. Показано, что введение фторид-ионов позволяет термически стабилизировать фазу апатита до температуры 1000 °С, повысить степень дисперсности и площадь удельной поверхности, почти в три раза увеличить микротвердость материала. Сопоставление распределения частиц по размерам в синтезированных порошках и распределения зерен в спеченной керамике подтвердили наследование керамикой наноструктуры исходных порошков.

Ключевые слова: гидроксиапатит, фторзамещенный гидроксиапатит, спекание, биокерамика.

1. Введение

В современном материаловедении гидроксиапатит $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ (ГАП) является наиболее часто используемой биокерамикой в группе кальцийфосфатных керамик [1]. Благодаря высокой биосовместимости ГАП активно используется для реконструкции и замещения участков костной ткани, протезирования фрагментов опорно-двигательного аппарата [2]. Однако невысокий уровень механических свойств, а именно недостаточная прочность и трещиностойкость препятствуют более широкому использованию керамики на основе ГАП. Для улучшения механических свойств применяются различные способы: химическое модифицирование, создание композиционных материалов и др. [2]. Кроме того, получение ГАП-керамики включает в себя синтез и подготовку порошка, формование и обжиг образцов. Наследование структуры керамикой от одной технологической стадии к следующей указывает на важность первой стадии (способ синтеза), которая определяет качество порошка и, следовательно, микроструктуру и свойства керамики [3]. Одним из доступных способов управления структурой керамики является, например, варьирование концентрации исходных реагентов. Тем не менее, информация о влиянии концентрации исходных реагентов на свойства синтезированного порошка

ГАП (состав, размер частиц, реологические свойства, активность к спеканию) и микроструктуру керамики в литературе практически отсутствует. В связи с этим разными группами исследователей изучается керамика на основе ГАП, полученного разными способами с разными концентрациями модифицирующих ионов и армирующих добавок.

Целью данной работы было исследование особенностей спекания керамических материалов на основе гидроксиапатита и его фторзамещенных форм, полученных осаждением из раствора. Оценка влияния фторид-ионов при их введении в структуру ГАП на протекание процессов спекания, уплотнения и упрочнения материала.

2. Материалы и методы

Стехиометрический $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ и фторзамещенный гидроксиапатит $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_{2-x}F_x$ ($x = 1; 1,5; 2$) были получены методом осаждения из раствора в соответствии с [4, 5]. Кристаллическую структуру и фазовый состав полученных образцов определяли методом рентгеновской дифракции на дифрактометрах Shimadzu XRD 700, ДРОН-2,0 методом Брегга–Брентано в интервале углов $10^\circ \leq 2\Theta \leq 70^\circ$ с пошаговым сканированием $1(2\theta) = 0,03$ и временем экспозиции 2 сек в точке в излучении $CuK\alpha$. Формование таблеток из исследуемых порошковых образцов массой 0,5–1,0 г проводили одноосным двусторонним прессованием без введения связки в цилиндрической стальной пресс-форме диаметром 10 мм на гидравлическом ручном прессе без выдержки при комнатной температуре и давлении прессования 20 МПа. Обжиг прессовок производили в муфельной печи Nabertherm L 9/11 в интервале температур 200–1000 °С с шагом 200 °С при скорости нагрева 10 °С/мин с выдержкой 1 час в воздушной атмосфере, охлаждение до комнатной температуры проводилось с печью. Усадку прессовок при спекании оценивали по изменению геометрических параметров с помощью микрометра МК 0–25 мм. Размерное распределение частиц в исследуемых образцах определяли методом лазерной дифракции порошка в воде с помощью анализатора Laser Scattering Particle Size Distribution Analyzer HORIBA LA-950V2. Пикнометрическую плотность ρ_{pic} порошков определяли с помощью гелиевого пикнометра Ассипус II 1340, используя измерительную камеру объемом 1 см³. Перед измерением пикнометрической плотности порошки сушили при температуре 200 °С в течение часа. Методом Брунауэра–Эммета–Тейлора (БЭТ) с помощью анализатора удельной поверхности Gemini VII 2390t Surface Area Analyzer измеряли площадь удельной поверхности S_{red} исходных и отожженных порошков. В приближении одинакового размера и шарообразной формы частиц по величине S_{red} и

плотности порошка оценивали средний размер частиц $D=6/\rho_{pic} S_{red}$. Определение микротвердости проводили в Центре коллективного пользования «Пластометрия» ИМАШ УрО РАН (Екатеринбург) методом инструментального индентирования [6] с использованием автоматизированной системы для измерения микротвердости FISCHERSCOPE HM2000 XYm (диапазон измерения 0,001–120000 Н/мм², точность задания нагрузки – 4 мг, перемещения измеряются с точностью 0,1 нм, скорость подвода индентора 2 мкм/с; возможный диапазон нагрузок при испытании 1–2000 мН; погрешность определения – 2 %). В качестве индентора использовали четырехгранную алмазную пирамиду Виккерса с ужесточенными требованиями к геометрии с углом при вершине 136°. Для осуществления индентирования использовали режим нагружения – треугольный, время нагрузки t_i и разгрузки t_d задавались равными друг другу. Испытания проводили с тремя нагрузками (10, 100, 200 г), время нагрузки и разгрузки составляло 20 с. Поверхность образцов предварительно не обрабатывали. На каждом образце для каждой нагрузки было получено по 6–10 отпечатков. Первичную обработку результатов осуществляли с помощью программного обеспечения прибора WIN-HCU.

3. Результаты и обсуждение

Порошки ГАП, пригодные для получения керамики, должны иметь химический состав, обеспечивающий соотношение $Ca/P = 1,67$ [2, 7, 8], поскольку в костной ткани соотношение Ca/P близко к этому значению. Апатиты с соотношением $Ca/P = 1,67$ являются более стабильными по отношению к тепловому воздействию и растворению, а керамика на основе подобных материалов имеет наилучшие показатели по механическим характеристикам, плотности, твердости и другим свойствам [9]. Кроме того, согласно [7], исходные порошки должны иметь фазовый состав, обеспечивающий после обжига заданный фазовый состав керамики, и высокую дисперсность, обеспечивающую высокую удельную поверхность.

Используемый в работе способ синтеза осаждением из раствора позволяет получить порошки $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ и $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_{2-x}F_x$ ($x=1; 1,5; 2$), отвечающие приведенным выше требованиям. Данные РФА исследуемых образцов указывают на присутствие чистых фаз ГАП и фторапатита в заданной стехиометрии. Введение в структуру ГАП ионов фтора позволяет сохранить термическую стабильность фазы апатита даже при температуре отжига 1000°C и предотвратить ее разложение на фосфат кальция (при температурах выше 600°C), характерное для осажденного стехиометрического ГАП [2, 10].

Таблица 1. Результаты измерения характеристик исследуемых образцов.

Исследуемый образец	Площадь удельной поверхности (S_{red}), м ² /г		
	25 °С	800 °С	1000 °С
$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$	98,8021	12,1417	0,4359
$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)F$	97,5297	9,3687	0,2003
$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_{0,5}F_{1,5}$	131,8210	15,1587	0,3666
$Ca_{10}(PO_4)_6F_2$	144,7631	24,4146	1,4805
Площадь пор (S_p), м ² /г			
$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$	10,3677	0,7829	0,3455
$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)F$	5,7738	0,6915	0,0468
$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_{0,5}F_{1,5}$	9,2536	–	0,2043
$Ca_{10}(PO_4)_6F_2$	10,3005	2,5498	–
Объем пор (V_p), см ³ /г			
$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$	0,005483	0,000474	0,000197
$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)F$	0,002746	0,000400	0,000032
$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_{0,5}F_{1,5}$	0,004657	–	0,000126
$Ca_{10}(PO_4)_6F_2$	0,005141	0,001300	–
Пикнометрическая плотность (ρ_{pic}), г/см ³			
$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$	2,9293	3,0827	3,1477
$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)F$	2,8370	3,0923	3,0699
$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_{0,5}F_{1,5}$	2,8854	3,0963	3,0620
$Ca_{10}(PO_4)_6F_2$	1,8876	3,0888	3,0919
Среднеповерхностный диаметр D , мкм (математический расчет)			
$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$	0,021	0,16	4,40
$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)F$	0,022	0,21	9,77
$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_{0,5}F_{1,5}$	0,016	0,13	5,34
$Ca_{10}(PO_4)_6F_2$	0,022	0,08	1,31
Средний размер частиц, мкм (дисперсионный анализ)			
$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$	1,78	2,09	1,82
$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)F$	1,88	2,92	10,33
$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_{0,5}F_{1,5}$	1,89	2,18	7,33
$Ca_{10}(PO_4)_6F_2$	1,96	1,94	0,87

Синтезированные порошки $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ и $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_{2-x}F_x$ обладают хорошо развитой поверхностью (см. Таблицу 1), что обусловлено невысокой площадью контакта частиц и наличием пор. Следует отметить,

что с увеличением содержания фторид-ионов площадь удельной поверхности возрастает.

Порошки апатита, получаемые «мокрыми» способами синтеза, как правило, плохо закристаллизованы и состоят из субмикронных (наноразмерных) частиц, объединенных в агрегаты [2]. В приближении одинакового размера и шарообразной формы частиц по величине удельной поверхности и плотности порошка в работе был рассчитан средний размер первичных частиц, а посредством дисперсионного анализа определен средний размер образовавшихся агрегатов (см. Таблицу 1). Максимальный размер агрегатов исходных порошковых материалов не превышал 12 мкм. Средние размеры частиц, определенные методом лазерной дифракции, приведены в Таблице 1.

Согласно [11] управление структурой керамики возможно и часто реализуется уже на стадии синтеза порошка. В случае химического модифицирования ГАП за счет введения фторид-ионов в структуру удалось повысить степень дисперсности материала (см. Таблицу 1). Подобное анионное замещение способствует снижению параметров кристаллической решетки, и, как следствие, большей наноструктурированности материала [2, 10], что позволит получить биокерамику высокой твердости, прочности и устойчивости к воздействию высоких температур и агрессивных сред, пригодную для создания имплантатов, несущих механическую нагрузку.

Порошки, полученные осаждением из раствора, вследствие субмикронного размера частиц, обладают большой поверхностной энергией, которую стремятся снизить в процессе самопроизвольной агрегации, как в процессе синтеза, так и на стадии получения керамики [7], что объясняет укрупнение частиц (и как следствие, уменьшение площади удельной поверхности) исследуемых образцов $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ и $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_{2-x}F_x$, отожженных при температуре 800°C (см. Таблицу 1). Максимальный размер агрегатов в этом случае не превышал 14 мкм. Согласно данным дисперсионного анализа, увеличение содержания фторид-ионов в структуре ГАП способствует более равномерному распределению частиц по размерам. Средние размеры частиц, определенные методом лазерной дифракции, приведены в Таблице 1. Следует отметить, что с увеличением степени замещения в структуре ГАП размер зерна уменьшается. Таким образом, введение фторид-ионов обеспечивает наследование керамикой структуры нанопорошков, что может положительно сказаться на ее прочностных характеристиках.

Процесс спекания при температуре 1000°C сопровождается ростом размера частиц всех исследуемых образцов. Для образцов $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_{2-x}F_x$ сохраняется зависимость размера зерна от степени

замещения: размер кристаллов $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)F$ $\sim 5-10$ мкм, $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_{0,5}F_{1,5}$ состоит из частиц $\sim 1-5$ мкм, для $Ca_{10}(PO_4)_6F_2$ эта величина составляет $\sim 0,5-1$ мкм.

Порошки, полученные осаждением из раствора, наряду с высокой дисперсностью, обладают определенной структурной организацией, имеют высокую дефектность решетки отдельного кристаллита, что характерно для порошков с высокой активностью к спеканию [7]. Высокая активность к спеканию позволяет снизить температуру обжига и время выдержки. Малый размер частиц и узкое распределение агрегатов по размерам исходного порошка предполагают возможность получения керамики с однородной мелкокристаллической структурой [7].

Активность к спеканию, ее зависимость от состава и температуры обжига оценивали по изменению параметров исследуемых образцов (см. Таблицу 2). Установлено, что убыль массы фторзамещенного ГАП $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_{2-x}F_x$ достигает максимума при 800°C и ее величина существенно меньше убыли массы чистого ГАП, что свидетельствует о стабилизирующем действии фторид-ионов на ГАП (см. Таблицу 2). Уменьшение геометрических параметров в процессе спекания (линейная усадка) в большей степени выражено у фторзамещенного, чем у стехиометрического ГАП. Уплотнение материалов начинается с 600°C , что на $100-150^\circ\text{C}$ ниже, чем для порошков, синтезированных твердофазными способами. В интервале температур $700-950^\circ\text{C}$ изменение линейных размеров связано с удалением пор и уплотнением заготовки (см. Таблицу 1).

Таблица 2. Изменение параметров спрессованных образцов в процессе спекания.

Исследуемый образец	Линейная усадка, Δh , %			
	400°C	600°C	800°C	1000°C
$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$	1,86	2,11	3,23	7,94
$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)F$	1,09	1,50	2,18	8,84
$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_{0,5}F_{1,5}$	0,69	1,38	4,26	10,18
$Ca_{10}(PO_4)_6F_2$	0,73	1,60	4,64	12,19
Исследуемый образец	Убыль массы, Δm , %			
	400°C	600°C	800°C	1000°C
$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$	5,5	6,89	8,99	9,48
$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)F$	4,58	6,67	8,60	8,60
$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_{0,5}F_{1,5}$	4,49	5,39	6,60	6,61
$Ca_{10}(PO_4)_6F_2$	4,63	5,97	7,28	7,35

В связи с перспективностью применения стехиометрического и фторзамещенного ГАП в качестве материала для имплантатов, несущих

механическую нагрузку, их механические свойства исследуются достаточно активно [12], однако полученные численные значения в значительной степени разнятся. Это обусловлено несколькими причинами: анизотропное поведение, различные методы изготовления, использование или неприменение добавок (связующие, поверхностно-активные вещества и.т.д.), а также применения или неприменения дополнительных обработок, в том числе механических. Полученные в настоящей работе данные приведены в Таблице 3.

Твердость исходных образцов (25°C) при большой нагрузке (200 г) незначительно отличается друг от друга. Повышение температуры отжига до 800 °C приводит к повышению прочности спекаемых порошков для всех образцов, что согласуется с литературными данными [13].

Таблица 3. Микротвердость стехиометрического и фторзамещенного гидроксиапатита при различных температурах.

Исследуемый образец	Твердость по Виккерсу (HV), ед. тв.		
	25°C	800 °C	1000 °C
	HV_{10}		
$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$	81	160	–
$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)F$	82	128	–
$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_{0,5}F_{1,5}$	78	111	–
$Ca_{10}(PO_4)_6F_2$	69	117	–
HV_{100}			
$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$	65	144	130
$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)F$	68	108	–
$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_{0,5}F_{1,5}$	75	83	355
$Ca_{10}(PO_4)_6F_2$	75	122	465
HV_{200}			
$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$	65	95	124
$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)F$	63	126	–
$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_{0,5}F_{1,5}$	69	100	280
$Ca_{10}(PO_4)_6F_2$	69	108	375

При высоких температурах отжига на прочностные свойства материала начинает оказывать влияние присутствие фторид-ионов: микротвердость образцов возрастает пропорционально увеличению степени анионного замещения в структуре. Более высокая прочность в данном случае объясняется, меньшим размером слагающих ее одинаковых кристаллов. Твердость образцов $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_{0,5}F_{1,5}$ и $Ca_{10}(PO_4)_6F_2$, спеченных при 800 °C уже отличается на 8 % между собой, и повышается на

44 % и 56 % соответственно, по сравнению с твердостью исходных образцов; твердость $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})\text{F}$ увеличивается в 2 раза. Дальнейшее повышение температуры спекания до 1000°C приводит к значительному повышению твердости материала по сравнению с начальными значениями. Величина твердости $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_{0,5}\text{F}_{1,5}$ и $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ возрастает в 4 и 5,4 раза соответственно, что в свою очередь не наблюдается для чистого ГАП, твердость которого повышается в 2 раза по сравнению с твердостью при 25°C . Следует отметить, что на поверхности образцов, отожженных 1000°C , наблюдается большое количество микро- и макротрещин. На образце $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})\text{F}$, спеченном при 1000°C , измерения не удалось провести, поскольку он разрушился при опускании опорного кольца твердомера. Следует отметить, что при большой нагрузке размер спекаемых частиц и поры между частицами не так сильно влияют на получаемые значения твердости, как при малых нагрузках [14]. При малых нагрузках (10 и 100 г) так же отмечается повышение значений твердости. Такое явление получило название «размерный эффект при индентировании» [15]. Характер изменения параметров согласуется с характером изменений при 200 г.

4. Заключение

Таким образом, в ходе работы методом осаждения из раствора были синтезированы порошки стехиометрического $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ и фторзамещенного гидроксиапатита $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_{2-x}\text{F}_x$ ($x = 1; 1,5; 2$). Изучение особенностей температурного поведения исследуемых материалов при нагревании и обжиге показало, что используемый в настоящей работе способ синтеза способствует получению порошков с повышенной активностью к спеканию. Максимум усадки гидроксиапатита и фторзамещенного апатита в данном случае наблюдается в интервале $800\text{--}1000^\circ\text{C}$, а температура начала уплотнения составляет 600°C , что на $100\text{--}150^\circ\text{C}$ ниже, чем для порошков, синтезированных твердофазными методами. Исследованы свойства порошков: фазовый состав, распределение частиц по размерам, плотность, микротвердость. Показано влияние содержания фторид-ионов на свойства синтезированных порошков и керамики после обжига. Сопоставление распределения частиц по размерам в синтезированных порошках и распределения зерен в спеченной керамике подтвердили наследование керамикой структуры порошков. Наиболее перспективным с точки зрения получения упрочненной плотной керамики, является образец $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$.

Работа выполнена в соответствии с государственным заданием и планами НИР ИХТТ УрО РАН. Эксперименты по индентированию выполнены при финансовой поддержке НИР ИМАШ УрО РАН (AAAA-A18-118020790145-0).

Библиографический список:

1. **Tadic, D.** A thorough physicochemical characterisation of 14 calcium phosphate-based bone substitution materials in comparison to natural bone / D. Tadic, M. Epple // *Biomaterials*. – 2004. – V. 25. – I. 6. – P. 987-994. DOI: 10.1016/S0142-9612(03)00621-5.
2. **Баринов, С.М.** Биокерамика на основе фосфатов кальция / С.М. Баринов, В.С. Комлев. – М.: Наука, 2006. – 204 с.
3. **Беляков, А.В.** Регулирование открытой пористости и прочности варьированием зернового состава керамики на основе электроплавленного корунда с фарфоровой связкой / А.В. Беляков, Зо Е Мо У, Н.А. Попова, Йе Аунг Мин, Чжо Лвин У // *Новые огнеупоры*. – 2016. – № 2. – С. 34-37. DOI: 10.17073/1683-4518-2016-2-34-37.
4. **Пат. 2406693 Российская Федерация, МПК C01B25/32.** Способ получения суспензии гидроксиапатита / Сабирзянов Н.А., Богданова Е.А., Хонина Т.Г.; заявитель и патентообладатель Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии твердого тела УрО РАН. – № 2008140563/15; заявл. 13.10.08; опубл. 20.12.10, Бюл. № 35. – 5 с.
5. **Пат. 2652193 Российская Федерация, МПК C01B25/32.** Способ получения суспензии апатита / Богданова Е.А., Сабирзянов Н.А., Скачков В.М.; заявитель и патентообладатель Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии твердого тела УрО РАН. – № 2017113484; заявл. 19.04.17; опубл. 25.04.18, Бюл. № 12. – 5 с.
6. Государственная система обеспечения единства измерений. Металлы и сплавы. Измерение твердости и других характеристик материалов при инструментальном индентировании. Часть 1. Метод испытаний: ГОСТ Р 8.748-2011 (ISO 14577-1:2002); введ. 01.05.2013.
7. **Сафронова, Т.В.** Керамические материалы на основе гидроксиапатита, полученные из растворов различной концентрации / Т.В. Сафронова, М.А. Шехирев, В.И. Путляев, Ю.Д. Третьяков // *Неорганические материалы*. – 2007. – Т. 43. № 8. – С. 1005-1014.
8. **Ergun, C.** Synthesis and microstructural characterization of nano-size calcium phosphates with different stoichiometry / C. Ergun, Z. Evis, T.J. Webster, F.C. Sahin // *Ceramics International*. – 2011. – V. 37. – I. 3. – P. 971-977. DOI: 10.1016/j.ceramint.2010.11.004.
9. **Ramesh, S.** The influence of Ca/P ratio on the properties of hydroxyapatite bioceramics / S. Ramesh, C.Y. Tan, M. Hamdi, I. Sopyan, W.D. Teng // *International conference on smart materials and nanotechnology in engineering*, 1-4 July 2007, Harbin, China: proceedings. – 2007. – V. 6423. – P. 64233A-1-64233A-6. DOI: 10.1117/12.779890.
10. **Богданова, Е.А.** Исследование термической устойчивости фторзамещенного гидроксиапатита / Е.А. Богданова, Н.А. Сабирзянов // *Материаловедение*. – 2015. – № 1. – С. 52-56.
11. **Лукин, Е.С.** Современная высокоплотная оксидная керамика с контролируемой микроструктурой. Часть I. Влияние агрегации оксидных порошков на спекание и микроструктуру керамики / Е.С. Лукин // *Огнеупоры и техническая керамика*. – 1996. – № 1. – С. 5-14.
12. **Dorozhkin, S.V.** Calcium orthophosphate deposits: Preparation, properties and biomedical applications / S.V. Dorozhkin // *Materials Science and Engineering: C*. – 2015. – V. 55. – P. 272-326. DOI: 10.1016/j.msec.2015.05.033.
13. **Yetmez, M.** Sintering effects of mullite-doping on mechanical properties of bovine hydroxyapatite / M. Yetmez, Z.E. Erkmén, C. Kalkandelen, A. Fıcaı, F.N. Oktar // *Materials Science and Engineering: C*. – 2017. – V. 77 – P. 470-475. DOI: 10.1016/j.msec.2017.03.290.

14. **Hoepfner, T.P.** The influence of the microstructure on the hardness of sintered hydroxyapatite / T.P. Hoepfner, E.D. Case / *Ceramics International*. – 2003. – V. 29. – I. 6. – P. 699-706. DOI: 10.1016/S0272-8842(02)00220-1.
15. **Gubicza, J.** Comment on indentation size effect: reality or artifact / J. Gubicza, N. Rozlosnik, A. Juhász // *Journal of Material Science Letter*. – 1997. – V. 16. – I. 23. – P. 1904-1905.

References:

1. **Tadic, D.** A thorough physicochemical characterisation of 14 calcium phosphate-based bone substitution materials in comparison to natural bone / D. Tadic, M. Eppe // *Biomaterials*. – 2004. – V. 25. – I. 6. – P. 987-994. DOI: 10.1016/S0142-9612(03)00621-5.
2. **Barinov, S.M.** Biokeramika na osnove fosfatov kal'tsiya [Calcium phosphate bioceramics] / S.M. Barinov, V.S. Komlev. – M.: Nauka, 2006. – 204 p. (In Russian).
3. **Belyakov, A.V.** Regulirovanie otkrytoi poristosti i prochnosti var'irovaniem zernovogo sostava keramiki na osnove ehlektroplavlenogo korunda s farforovoi svyazkoi [Open porosity and strength controlling by means of grain composition variation for the ceramics on base of fused-cast corundum with porcelain binder] / A.V. Belyakov, Z. Mo U, N.A. Popova, Y. Min, C. Lvin U // *Novye ognepory (New refractories)*. 2016;(2):34-37. DOI: 0.17073/1683-4518-2016-2-34-37. (In Russian).
4. **Pat. 2406693 Russian Federation, IPC C01B25/32.** Sposob polucheniya suspenzii gidroksiapatita [Method of obtaining a suspension of hydroxyapatite] / Sabirzyanov N.A., Bogdanova E.A., Khonina T.G.; zayavitel' i patentoobladatel' Federal'noe gosudarstvennoe byudzhethoe uchrezhdenie nauki Institut khimii tverdogo tela UrO RAN. – № 2008140563/15; zayavl. 13.10.08; opubl. 20.12.10, Byul. № 35. – 5 p. (In Russian).
5. **Pat. 2652193 Russian Federation, IPC C01B25/32.** Sposob polucheniya suspenzii apatita [Method for preparing apatite suspension] / Bogdanova E.A., Sabirzyanov N.A., Skachkov V.M.; zayavitel' i patentoobladatel' Federal'noe gosudarstvennoe byudzhethoe uchrezhdenie nauki Institut khimii tverdogo tela UrO RAN. – № 2017113484; zayavl. 19.04.17; opubl. 25.04.18, Byul. № 12. – 5 p. (In Russian).
6. State system for ensuring the uniformity of measurements. Metallic materials. Instrumented indentation test for hardness and materials parameters. Part 1. Test method: GOST R 8.748-2011 (ISO 14577-1:2002); vved. 01.05.2013. (In Russian).
7. **Safronova, T.V.** Hydroxyapatite-based ceramic materials prepared using solutions of different concentrations / T.V. Safronova, M.A. Shekhirev, V.I. Putlyayev, Yu.D. Tret'yakov // *Inorganic Materials*. 2007. – V. 43. – I. 8. – P. 901-909. (In Russian). DOI: 10.1134/S0020168507080158.
8. **Ergun, C.** Synthesis and microstructural characterization of nano-size calcium phosphates with different stoichiometry / C. Ergun, Z. Evis, T.J. Webster, F.C. Sahin // *Ceramics International*. – 2011. – V. 37. – I. 3. – P. 971-977. DOI: 10.1016/j.ceramint.2010.11.004.
9. **Ramesh, S.** The influence of Ca/P ratio on the properties of hydroxyapatite bioceramics / S. Ramesh, C.Y. Tan, M. Hamdi, I. Sopyan, W.D. Teng // *International conference on smart materials and nanotechnology in engineering*, 1-4 July 2007, Harbin, China: proceedings. – 2007. – V. 6423. – P. 64233A-1-64233A-6. DOI: 10.1117/12.779890.
10. **Bogdanova, E.A.** Issledovanie termicheskoi ustoychivosti fluorozameshchennogo gidroksiapatita [Investigation of the thermal stability of fluorine-substituted hydroxyapatite] / E.A. Bogdanova, N.A. Sabirzyanov // *Materialovedenie*. – 2015. – № 1. – P. 52-56. (In Russian).

11. **Lukin, E.S.** Sovremennaya vysokoplotnaya oksidnaya keramika s kontroliruemoi mikrostrukturoi. Chast' I. Vliyanie agregatsii oksidnykh poroshkov na spekanie i mikrostrukturu keramiki [Modern high-density oxide ceramics with controlled microstructure. Part I. Influence of the aggregation of oxide powders on sintering and microstructure of ceramics] / E.S. Lukin // *Ogneupory i tekhnicheskaya keramika*. – 1996. – № 1. – P. 5-14. (In Russian).
12. **Dorozhkin, S.V.** Calcium orthophosphate deposits: Preparation, properties and biomedical applications / S.V. Dorozhkin // *Materials Science and Engineering: C*. – 2015. – V. 55. – P. 272-326. DOI: 10.1016/j.msec.2015.05.033.
13. **Yetmez, M.** Sintering effects of mullite-doping on mechanical properties of bovine hydroxyapatite / M. Yetmez, Z.E. Erkmén, C. Kalkandelen, A. Fıcaı, F.N. Oktar // *Materials Science and Engineering: C*. – 2017. – V. 77 – P. 470-475. DOI: 10.1016/j.msec.2017.03.290.
14. **Hoepfner, T.P.** The influence of the microstructure on the hardness of sintered hydroxyapatite / T.P. Hoepfner, E.D. Case // *Ceramics International*. – 2003. – V. 29. – I. 6. – P. 699-706. DOI: 10.1016/S0272-8842(02)00220-1.
15. **Gubicza, J.** Comment on indentation size effect: reality or artifact / J. Gubicza, N. Rozlosnik, A. Juhász // *Journal of Material Science Letter*. – 1997. – V. 16. – I. 23. – P. 1904-1905.

Original paper

INVESTIGATION OF SINTERING FEATURES OF CERAMIC MATERIALS BASED ON HYDROXYAPATITE AND ITS SUBSTITUTED FORMS

E.A. Bogdanova¹, I.A. Vertennikova²

¹*Institute of Solid State Chemistry of the Ural Branch of RAS*

²*Institute of Engineering Science of the Ural Branch of RAS*

DOI: 10.26456/pcascnn/2020.12.535

Abstract: Stoichiometric and fluorsubstituted hydroxyapatite powders with increased sintering activity (the initial compaction temperature is 600 °C) were synthesized by precipitation from solutions. Properties of synthesized powders and ceramics after firing were investigated. It is shown that the introduction of fluoride ions can thermally stabilize the apatite phase to a temperature of 1000 °C, increase the degree of dispersion and the specific surface area, and almost three times increase the microhardness of the material. Comparison of the particle size distribution in synthesized powders and the grain distribution in sintered ceramics confirmed that ceramics inherited the nanostructure of the original powders.

Keywords: *hydroxyapatite, fluorsubstituted hydroxyapatite, sintering, bioceramics.*

Богданова Екатерина Анатольевна – к.х.н., старший научный сотрудник лаборатории химии гетерогенных процессов ФГБУН «Институт химии твердого тела Уральского отделения РАН»

Веретенникова Ирина Андреевна – к.т.н., научный сотрудник лаборатории микромеханики материалов ФГБУН «Институт машиноведения Уральского отделения РАН»

Ekaterina A. Bogdanova – Ph. D., Senior Researcher, Laboratory of Heterogeneous Processes, Institute of Solid State Chemistry of the Ural Branch of RAS

Irina A. Veretennikova – Ph. D., Researcher, Laboratory of Material Micromechanics, Institute of Engineering Science of the Ural Branch of RAS

Поступила в редакцию/received: 10.08.2020; после рецензирования/revised: 01.09.2020; принята/accepted 08.09.2020.