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

УДК 620.22 – 617.3: 661.635.41; 539.4

Оригинальная статья

РАЗРАБОТКА КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ НАНОРАЗМЕРНОГО ГИДРОКСИАПАТИТА, УПРОЧНЕННОГО ОКСИДАМИ АЛЮМИНИЯ И ЦИРКОНИЯ

И.М. Гиниятуллин^{1,2}, Е.А. Богданова¹, К.В. Нефедова¹

¹ФГБУН «Институт химии твердого тела Уральского отделения РАН»

620990, Россия, Екатеринбург, ГСП, ул. Первомайская, 91

²ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет
имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»

620002, Россия, Екатеринбург, ул. Мира, 19

chemi4@rambler.ru

DOI: 10.26456/pcascnn/2020.12.571

Аннотация: В статье обсуждается возможность упрочнения наноструктурированного гидроксиапатита, полученного осаждением из раствора, путем введения армирующих добавок оксида алюминия и оксида циркония. Оценено влияние количества вводимой добавки и температуры отжига на линейную усадку, морфологию и микротвердость материала. Установлено, что максимальными прочностными характеристиками, плотной равномерной структурой с высокой степенью кристалличности обладает образец $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - 15\% Al_2O_3 - 5\% ZrO_2$. Композит данного состава является перспективным материалом для дальнейших исследований с целью внедрения его в медицинскую практику.

Ключевые слова: гидроксиапатит, композиционные биоматериалы, микротвердость.

1. Введение

На сегодняшний день существует множество способов восстановления костной ткани, нарушенной в результате травм и заболеваний. Хирургическое вмешательство нередко подразумевает собой замещение дефекта кости имплантатом [1-3]. Материал имплантата должен быть биологически совместимым с тканью, то есть не быть токсичным, не вызывать отрицательных иммунных и других реакций со стороны организма, не отторгаться организмом как инородное тело [4]. В качестве имплантатов для замены и восстановления костной ткани используются биоматериалы на основе фосфатов кальция, главным образом – $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ (гидроксиапатит или ГАП), практически идентичный по структуре и химическому составу природной костной ткани. Существенным недостатком ГАП, ограничивающим область его применения, являются низкие прочностные характеристики [5]. Существует множество способов повысить прочность материалов на основе ГАП: химическое модифицирование, горячее прессование, упрочнение армирующей добавкой [6-8].

Целью данной работы было получение дисперсно-упрочненных композиционных материалов $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - Al_2O_3 - ZrO_2$ на основе наноразмерного гидроксиапатита (площадь удельной поверхности

$S_{red} = 98,8 \text{ м}^2/\text{г}$; плотность $\rho = 2,93 \text{ г/см}^3$; средний диаметр частиц $d \sim 20 \text{ нм}$), полученного осаждением из раствора [9], в которых частицы допирующих компонентов равномерно распределены по всему объему матрицы и имеют размер не более 0,5 мкм. Изучение их структуры и свойств, оценка влияния армирующих добавок на процессы спекания и упрочнения полученных материалов в интервале температур 25–1000 °С.

2. Материалы и методы

В направлении получения керамических материалов с улучшенными механическими свойствами в вибрационной мельнице (MLW 4000 KM 1) при одновременном смешивании и измельчении исходных компонентов осуществлен механохимический синтез композиционных материалов в системе $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2$. Проведенные ранее исследования двойных композитов $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2 - \text{ZrO}_2$ позволили установить оптимальное количество армирующей добавки в составе образца, которое в случае Al_2O_3 составляет 15 масс.%, а в случае ZrO_2 не должно превышать 10 масс.% [10]. В настоящей работе были получены и исследованы тройные композиты $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2 - 15\% \text{Al}_2\text{O}_3 - 5\% \text{ZrO}_2$ и $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2 - 15\% \text{Al}_2\text{O}_3 - 10\% \text{ZrO}_2$. 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. Для аттестации полученных образцов использовали современные физико-химические методы анализа: рентгенофазовый анализ (Shimadzu XRD 700, ДРОН-2,0); дифференциальный термический и термовесовой анализы (Thermoscan-2, ООО «Аналитприбор»); метод БЭТ (анализатор площади поверхности и пористости Gemini VII 2390 V1.03, V1.03 t); дисперсионный анализ (универсальный лазерный экспресс-анализатор распределения размеров частиц Horiba LA-950); морфология поверхности образцов – сканирующий электронный микроскоп JSM-6390 LA (JEOL, Япония); оценка прочностных характеристик – микротвердомер ПМТ-3М (нагрузка 0,98 Н (100 г), время нагружения – 10 с). Усадку прессовок при спекании оценивали по изменению геометрических параметров с помощью микрометра МК 0–25 мм.

3. Результаты и обсуждение

По данным рентгенофазового анализа (РФА) введение добавок, так же, как и в двойных системах $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - Al_2O_3$ и $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - ZrO_2$ [10], позволяет стабилизировать материал до температур 800–1000 °С. В отличие от двойных систем, отрицательное влияние ZrO_2 , приводящее к разложению ГАП на трикальций фосфат (ТКФ), в тройных системах проявляется даже при его содержании 10 масс.%, при содержании 5 масс.% ZrO_2 фаза ГАП сохраняется (см. Таблицу 1).

Таблица 1. Результаты РФА исследуемых образцов при различных температурах.

Исследуемый образец	Фазовый состав при различных температурах					
	25 °С	200 °С	400 °С	600 °С	800 °С	1000 °С
$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$	ГАП	ГАП	ГАП	ГАП	ГАП ТКФ	ГАП ТКФ
$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - 15\%Al_2O_3$	ГАП Al_2O_3	ГАП Al_2O_3	ГАП Al_2O_3	ГАП Al_2O_3	ГАП Al_2O_3	ГАП Al_2O_3
$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - 15\%Al_2O_3 - 5\%ZrO_2$	ГАП Al_2O_3 ZrO_2	ГАП Al_2O_3 ZrO_2	ГАП Al_2O_3 ZrO_2	ГАП Al_2O_3 ZrO_2	ГАП Al_2O_3 ZrO_2	ГАП Al_2O_3 ZrO_2
$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - 15\%Al_2O_3 - 10\%ZrO_2$	ГАП Al_2O_3 ZrO_2	ГАП Al_2O_3 ZrO_2	ГАП Al_2O_3 ZrO_2	ГАП Al_2O_3 ZrO_2 ТКФ	ГАП Al_2O_3 ZrO_2 ТКФ	ГАП Al_2O_3 ZrO_2 ТКФ

Результаты проведенного термогравиметрического анализа указывают на то, что взаимодействие в тройной системе $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - Al_2O_3 - ZrO_2$ происходит, так же как и в двойной, без выраженных термических эффектов. Добавление и увеличение содержания ZrO_2 в системе $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - Al_2O_3 - ZrO_2$ существенно снижает линейную усадку тройных композитов относительно двойных (см. Таблицу 2).

Таблица 2. Оценка линейной усадки исследуемых образцов при разных температурах.

Исследуемый образец	Линейная усадка, Δh , %			
	400 °С	600 °С	800 °С	1000 °С
$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$	1,86	2,11	3,23	7,94
$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - 15\%Al_2O_3$	3,75	4,38	5,31	12,11
$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - 15\%Al_2O_3 - 5\%ZrO_2$	1,50	1,90	2,50	3,30
$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - 15\%Al_2O_3 - 10\%ZrO_2$	1,00	1,50	1,80	2,80

В отличие от двойного композита $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - Al_2O_3$ образцы тройных композитов $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - Al_2O_3 - ZrO_2$ спекаются хуже, что не оказывает негативного влияния на их прочностные характеристики. В случае тройных систем прочное состояние достигается не столько за счет уплотнения материала вследствие влияния оксида алюминия, как в случае двойных композитов, сколько за счет добавлении оксида циркония, способствующего повышению механической прочности системы в целом (см. Таблицу 3). Исходя из результатов измерения микротвердости (см. Таблицу 3), наибольшей твердостью обладает образец $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - 15\%Al_2O_3 - 5\%ZrO_2$. Повышение содержания оксида циркония в системе до 10 масс. % приводит к снижению твердости материала вследствие структурного разупорядочения при протекании реакции между ГАП и оксидом циркония с образованием ТКФ в системе.

Таблица 3. Микротвердость композитов на основе ГАП при различных температурах.

Исследуемый образец	Твердость по Виккерсу (HV), ед. тв.					
	25°C	200°C	400°C	600°C	800°C	1000°C
$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$	52	71	53	75	87	183
$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - 15\%Al_2O_3$	40	86	83	95	105	270
$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - 15\%Al_2O_3 - 5\%ZrO_2$	70	182	87	207	191	381
$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - 15\%Al_2O_3 - 10\%ZrO_2$	69	123	135	195	148	206

Результаты оценки поверхностных характеристик методом БЭТ указывают на то, что при высокотемпературной обработке значение величины удельной поверхности и пористости материала, как в случае двойных, так и в случае тройных композитов, существенно снижается (см. Таблицу 4). С ростом температуры обжига площадь удельной поверхность композитов снижается, вследствие протекания спекательных процессов, сопровождающихся ростом размера зерна (см. Таблицу 5) и удалением объемных пор.

Полученные данные согласуются с данными сканирующей электронной микроскопии (см. рис. 1), согласно которым при 600°C тройной композит $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - 15\%Al_2O_3 - 5\%ZrO_2$, так же как двойной композит $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - 15\%Al_2O_3$ и чистый ГАП, слабо закристаллизован. При 800°C степень кристалличности образца $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - 15\%Al_2O_3 - 5\%ZrO_2$ повышается по сравнению с другими образцами. Это доказывают ориентированная укладка зерен, образование перемычек между отдельными элементами микроструктуры и канальных пор, свидетельствующие о прохождении процессов жидкофазного спекания. Последующий отжиг при температуре выше 800°C приводит к

уплотнению всех материалов за счет процессов удаления изолированных пор.

Таблица 4. Результаты измерения площади удельной поверхности образцов.

Исследуемый образец	Площадь удельной поверхности (S_{red}), м ² /г	Площадь пор (S_p), м ² /г	Объем пор (V_p), см ³ /г
25°C			
$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$	98,80	10,37	0,005483
$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - 15\%Al_2O_3$	107,25	3,71	0,001204
$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - 15\%Al_2O_3 - 5\%ZrO_2$			
400°C			
$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$	–	–	–
$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - 15\%Al_2O_3$	49,22	–	–
$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - 15\%Al_2O_3 - 5\%ZrO_2$	28,20	2,3444	0,000934
800°C			
$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$	12,14	0,78	0,000474
$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - 15\%Al_2O_3$	6,48	1,20	–
$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - 15\%Al_2O_3 - 5\%ZrO_2$	6,21	3,28	0,001847
1000°C			
$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$	0,44	0,35	0,000197
$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - 15\%Al_2O_3$	4,78	0,07	–
$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - 15\%Al_2O_3 - 5\%ZrO_2$	3,86	0,08	–

Таблица 5. Результаты дисперсионного анализа исследуемых образцов.

Исследуемый образец	Размер частиц, мкм	
	Основной	Средний
25°C		
$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - 15\%Al_2O_3$	5,54	4,64
$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - 15\%Al_2O_3 - 5\%ZrO_2$	5,67	4,76
400°C		
$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - 15\%Al_2O_3$	5,46	4,55
$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - 15\%Al_2O_3 - 5\%ZrO_2$	6,05	5,08
800°C		
$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - 15\%Al_2O_3$	5,58	4,63
$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - 15\%Al_2O_3 - 5\%ZrO_2$	6,91	5,76
1000°C		
$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - 15\%Al_2O_3$	7,92	6,66
$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - 15\%Al_2O_3 - 5\%ZrO_2$	9,83	8,16

Рис. 1. Морфология исследуемых образцов: 1 – $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$; 2 – $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2-15\%Al_2O_3$; 3 – $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2-15\%Al_2O_3-5\%ZrO_2$, отожженных при различных температурах: а – 600 °C; б – 800 °C; в – 1000 °C.

4. Заключение

Таким образом, в ходе работы оценено влияние состава композита, количества вводимой добавки и температуры отжига на линейную усадку, морфологию и микротвердость полученных материалов. Экспериментально установлено, что максимальными прочностными характеристиками обладает образец $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2-15\%Al_2O_3-5\%ZrO_2$, обеспечивая получение плотного и прочного композиционного материала на основе наноструктурированного ГАП, его состав остается постоянным во всем интервале температур, не происходит разложения ГАП на ТКФ. Образец $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2-15\%Al_2O_3-5\%ZrO_2$ обладает плотной равномерной структурой с высокой степенью кристалличности. Композит данного состава является перспективным материалом для дальнейших исследований с целью внедрения его в медицинскую практику, на разработанный биокompозит подана заявка на патент.

*Работа выполнена в соответствии с государственным заданием и планами НИР ИХТТ
УрО РАН.*

Библиографический список:

1. **Боков, А.Е.** Современные перспективы разработки материалов для стабилизирующих вмешательств на позвоночнике с применением спондилодеза (обзор) / А.Е. Боков, С.Г. Млявых, Н.Ю. Широкова, Д.В. Давыденко, Н.Ю. Орлинская // Современные технологии в медицине. – 2018. – Т. 10. – № 4. – Р. 203-219. DOI: 10.17691/stm2018.10.4.24.
2. **Рожин, В.В.** Костно-пластические материалы для выполнения спондилодеза / В.В. Рожин, С.И. Кириленко, Э.А. Надыров, В.И. Николаев // Проблемы здоровья и экологии. – 2019. – Т. 60. – № 2. – С. 13-19.
3. **Ginebra, M.P.** Calcium phosphate cement as bone drug delivery systems: A Review / M.P. Ginebra, T. Traykova, J. Planell // Journal of Controlled Release. – 2006. – V. 113. – I. 2. – Р. 102-110. DOI: 10.1016/j.jconrel.2006.04.007.
4. **Терещенко, В.П.** Материалы и методы тканевой инженерии костной ткани / В.П. Терещенко, П.М. Ларионов, И.А. Кирилова, М.А. Садовой, Е.В. Мамонова // Хирургия позвоночника. – 2016. – Т. 13. – № 1. – С. 72-81. DOI: 10.14531/ss2016.1.72-81.
5. **Баринов, С.М.** Керамические и композитные материалы на основе фосфатов кальция для медицины / С.М. Баринов // Успехи химии. – 2010. – Т. 79. – № 1. – С. 15-32.
6. **Mobasherpour, I.** Effect of the addition $ZrO_2 - Al_2O_3$ on nanocrystalline hydroxyapatite bending strength and fracture toughness / I. Mobasherpour, M. Solati Hashjin, S.S. Razavi Toosi, R. Darvishi Kamachali // Ceramics International. – 2009. – V. 35. – I. 4. – Р. 1569-1574. DOI: 10.1016/j.ceramint.2008.08.017.
7. **Karimi, E.** Electrophoretic deposition of double-layer HA/Al composite coating on NiTi / E. Karimi, J. Khalil-Allafi, V. Khalili // Materials Science and Engineering. – 2016. – V. 58. – Р. 882-890. DOI: 10.1016/j.msec.2015.09.035.
8. **Guidara, A.** The effects of MgO, ZrO_2 and TiO_2 as additives on microstructure and mechanical properties of Al_2O_3 -fap composite / A. Guidara, K. Chaari, S. Fakhfakh, J. Bouaziz // Materials Chemistry and Physics. – 2017. – V. 202. – Р. 358-368. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2017.09.039.
9. Пат. **2406693 Российская Федерация, МПК⁷ C01B25/32.** Способ получения суспензии гидроксиапатита / Сабирзянов Н.А., Богданова Е.А., Хонина Т.Г.; заявитель и патентообладатель Институт химии твердого тела УрО РАН. – № 2008140563/15; заявл. 13.10.08; опубл. 20.12.10, Бюл. № 35. – 5 с.
10. **Богданова, Е.А.** Влияние армирующих добавок на процессы спекания и упрочнения наноразмерного гидроксиапатита / Е.А. Богданова, И.М. Гиниятуллин, Д.И. Переверзев, В.М. Разгуляева // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2019. – Вып. 11. – С. 548-554. DOI: 10.26456/pcascnn/2019.11.548.

References:

1. **Bokov, A.E.** Current trends in the development of materials for bone grafting and spinal

- fusion (review) / A.E. Bokov, S.G. Mlyavykh, N.Y. Shirokova, D.V. Davydenko, N.Y. Orlinskaya // *Modern Technologies in Medicine*. – 2018. – V. 10. – I. 4. – P. 203-219. DOI: 10.17691/stm2018.10.4.24.
2. **Rozhin, V.V.** Grafts used for spine fusion formation / V.V. Rozhin, S.I. Kirilenko, E.A. Nadyrov, V.I. Nikolaev // *Problemy zdorov'ya i ekologii*. – 2019. – V. 60. – № 2. – P. 13-19. (In Russian).
3. **Ginebra, M.P.** Calcium phosphate cement as bone drug delivery systems: A Review / M.P. Ginebra, T. Traykova, J. Planell // *Journal of Controlled Release*. – 2006. – V. 113. – I. 2. – P. 102-110. DOI: 10.1016/j.jconrel.2006.04.007.
4. **Tereshchenko, V.P.** Materialy i metody tkanevoi inzhenerii kostnoi tkani [Materials and methods of bone tissue engineering] / V.P. Tereshchenko, P.M. Larionov, I.A. Kirilova, M.A. Sadovoy, E.V. Mamonova // *Hirurgia pozvonochnika [Journal of Spine Surgery]*. – 2016. – V. 13. – I. 1. – P. 72-81. DOI: 10.14531/ss2016.1.72-81. (In Russian).
5. **Barinov, S.M.** Calcium phosphate-based ceramic and composite materials for medicine / S.M. Barinov // *Russian Chemical Reviews*. – 2010. – V. 79. – I. 1. – P. 13-29. DOI: 10.1070/rc2010v079n01abeh004098.
6. **Mobasherpour, I.** Effect of the addition $ZrO_2 - Al_2O_3$ on nanocrystalline hydroxyapatite bending strength and fracture toughness / I. Mobasherpour, M. Solati Hashjin, S.S. Razavi Toosi, R. Darvishi Kamachali // *Ceramics International*. – 2009. – V. 35. – I. 4. – P. 1569-1574. DOI: 10.1016/j.ceramint.2008.08.017.
7. **Karimi, E.** Electrophoretic deposition of double-layer HA / Al composite coating on NiTi / E. Karimi, J. Khalil-Allafi, V. Khalili // *Materials Science and Engineering*. – 2016. – V. 58. – P. 882-890. DOI: 10.1016/j.msec.2015.09.035.
8. **Guidara, A.** The effects of MgO, ZrO_2 and TiO_2 as additives on microstructure and mechanical properties of Al_2O_3 -fap composite / A. Guidara, K. Chaari, S. Fakhfakh, J. Bouaziz // *Materials Chemistry and Physics*. – 2017. – V. 202. – P. 358-368. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2017.09.039.
9. **Pat. 2406693 Russian Federation, IPC⁷ C01B25/32.** Sposob polucheniya suspenzii gidroksiapatita [A method of obtaining a suspension of hydroxyapatite] / Sabirzyanov N.A., Bogdanova E.A., Khonina T.G.; zayavitel' i patentoobladatel' Institut khimii tverdogo tela UrO RAN. – № 2008140563/15; zayavl. 13.10.08; opubl. 20.12.10, Byul. № 35. – 5 p. (In Russian).
10. **Bogdanova, E.A.** Vliyanie armiruyushchikh dobavok na protsessy spekaniya i uprochneniya nanorazmernogo gidroksiapatita [Influence of reinforcement additives on sintering and hardening processes of nanoscale hydroxyapatite] / E.A. Bogdanova, I.M. Giniyatullin, D.I. Pereverzev, V.M. Razgulyaeva // *Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials*. – 2019. – I. 11. – P. 548-554. DOI: 10.26456/pcascnn/2019.11.548. (In Russian).

Original paper

**DEVELOPMENT OF COMPOSITE MATERIALS BASED ON NANOSCALE
HYDROXYAPATITE REINFORCED WITH ALUMINUM AND ZIRCONIUM OXIDES**

I.M. Giniyatullin^{1,2}, E.A. Bogdanova¹, K.V. Nefedova¹

¹*Institute of Solid State Chemistry of the Ural Branch of RAS, Yekaterinburg, Russia*

²*Ural Federal University named after the first President of Russia B. N. Yeltsin, Yekaterinburg, Russia*

DOI: 10.26456/pcascnn/2020.12.571

Abstract: The article discusses the possibility of strengthening nanostructured hydroxyapatite obtained by precipitation from a solution by introducing reinforcing additives of aluminum oxide and

zirconium oxide. The influence of the amount of the added additive and the annealing temperature on the linear shrinkage, morphology and microhardness of the material was evaluated. It was found that the sample has the maximum strength characteristics, a dense uniform structure with a high degree of crystallinity $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2 - 15\% \text{Al}_2\text{O}_3 - 5\% \text{ZrO}_2$. The composite of this composition is a promising material for further research in order to introduce it into medical practice.

Keywords: hydroxyapatite, composite biomaterials, microhardness.

Гиниятуллин Игорь Маратович – инженер лаборатории химии гетерогенных процессов ФГБУН «Институт химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук»; студент, ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»

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

Нефедова Ксения Валерьевна – научный сотрудник лаборатории перспективных и функциональных материалов для ХИТ ФГБУН «Институт химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук»

Igor M. Giniyatullin – engineer, Laboratory of Heterogeneous Processes, Institute of Solid State Chemistry of the Ural Branch of RAS; student, Ural Federal University named after the first President of Russia B. N. Yeltsin
Ekaterina A. Bogdanova – Ph. D., Senior Researcher, Laboratory of Heterogeneous Processes, Institute of Solid State Chemistry of the Ural Branch of RAS

Ksenia V. Nefedova –Researcher, Laboratory of Promising and Functional Materials for CCS, Institute of Solid State Chemistry of the Ural Branch of RAS

Поступила в редакцию/received: 01.07.2020; после рецензирования/revised: 9.07.2020; принята/accepted 15.07.2020.