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

ПОЛУЧЕНИЕ БИОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ НАНОРАЗМЕРНОГО ГИДРОКСИАПАТИТА, ДОПИРОВАННОГО ОКСИДОМ ЦИРКОНИЯ И ФТОРИДОМ КАЛЬЦИЯ

Д.И. Переверзев^{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/2020.12.697

Аннотация: В статье обсуждается возможность упрочнения наноструктурированного гидроксиапатита (ГАП), полученного осаждением из раствора, путем введения оксида циркония и фторида кальция. Показано влияние качественного и количественного состава на протекание процессов спекания и прочностные характеристики исследуемых образцов. Экспериментально установлено, что максимальными прочностными характеристиками и постоянным составом обладает образец $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2 - 15\% \text{CaF}_2 - 5\% \text{ZrO}_2$. Композит обладает плотной равномерной структурой с высокой степенью кристалличности, является перспективным материалом для дальнейших исследований с целью внедрения его в медицинскую практику.

Ключевые слова: гидроксиапатит (ГАП), композиционные биоматериалы, микротвердость.

1. Введение

Основой для создания имплантатов (эндопротезы в травматологии и ортопедии, пломбировочные материалы в стоматологии, имплантаты в челюстно-лицевой хирургии) является гидроксиапатит (ГАП) – $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$. Существенной проблемой материалов на его основе является низкая механическая прочность [1]. Прочностные характеристики могут быть повышены посредством армирования ГАП частицами неорганических соединений (CaF_2 , SiO_2 , TiO_2 , ZrO_2 , Al_2O_3 и др. и их комбинации $\text{ZrO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{CaO} - \text{ZrO}_2$ и др.), при этом композит будет обладать комплексом свойств, сочетающих в себе характеристики всех вводимых добавок [2-5]. Несмотря на интенсивные исследования, многие вопросы, связанные с получением материалов для изготовления имплантатов, выявлением происходящих в процессе обработки структурных и морфологических изменений, влиянием этих процессов на формирование микроструктуры и механические свойства остаются нерешенными.

Целью данной работы было получение дисперсно-упрочненных композиционных материалов $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2 - \text{CaF}_2 - \text{ZrO}_2$ 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 [6], в которых частицы допирующих компонентов равномерно распределены по всему объему матрицы и имеют размер не более 0,5 мкм. Введение оксида циркония позволит значительно повысить прочность керамики по сравнению с чистым ГАП, а фторид кальция улучшит спекаемость и фазовую стабильность материала, являясь при этом дополнительным источником ионов кальция.

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 $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2 - \text{CaF}_2 - \text{ZrO}_2$. Проведенные ранее исследования двойных композитов $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2 - \text{ZrO}_2$ [7] и $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2 - \text{CaF}_2$ [8] позволили установить оптимальное количество армирующей добавки в составе образца, которое в случае CaF_2 составляет 15 масс.% [8], а в случае ZrO_2 не должно превышать 10 масс.% [7]. В настоящей работе были получены и исследованы тройные композиты $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2 - 15\% \text{CaF}_2 - 5\% \text{ZrO}_2$ и $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2 - 15\% \text{CaF}_2 - 10\% \text{ZrO}_2$. 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 °C с шагом 200 °C при скорости нагрева 10 °C/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 (РФА – Shimadzu XRD 700, ДРОН-2,0; идентификация фаз с помощью картотеки Powder Diffraction File JCPDS-ICDD PDF2); 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 (СЭМ) 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 РФА (см. Таблицу 1) установлено, что взаимодействие в системе $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - CaF_2 - ZrO_2$ при температуре 200 °С и выше происходит с образование фазы фторапатита (ФАП) состава $Ca_{10}(PO_4)_6F_2$.

С ростом температуры отжига степень кристалличности образцов возрастает, о чем свидетельствует увеличение разрешения пиков на рентгенограммах и уменьшение их ширины. В случае тройных композитов $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - CaF_2 - ZrO_2$ содержание оксида циркония оказывает влияние на фазовую стабильность системы. Содержание ZrO_2 10 масс.% является избыточным, поскольку приводит к образованию трикальцийфосфата (ТКФ) вследствие обширной реакции с ГАП. При температуре отжига 1000 °С следовое количество фазы ТКФ обнаруживается даже у образца, содержащего 5 масс.% ZrO_2 .

Таблица 1. Результаты РФА исследуемых образцов при различных температурах.

Исследуемый образец	Фазовый состав при различных температурах				
	25 °С	200 °С	600 °С	800 °С	1000 °С
$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$	ГАП	ГАП	ГАП	ГАП ТКФ	ГАП ТКФ
$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - 15\%CaF_2 - 5\%ZrO_2$	ZrO ₂ CaF ₂ ГАП	CaF ₂ ZrO ₂ ГАП ФАП	CaF ₂ ZrO ₂ ГАП ФАП	CaF ₂ ZrO ₂ ГАП ФАП	CaF ₂ ZrO ₂ ГАП ФАП ТКФ (следы)
$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - 15\%CaF_2 - 10\%ZrO_2$		CaF ₂ ZrO ₂ ГАП ФАП	CaF ₂ ZrO ₂ ГАП ФАП	CaF ₂ ZrO ₂ ГАП ФАП	CaF ₂ ZrO ₂ ГАП ФАП ТКФ

Результаты термогравиметрического анализа свидетельствуют о том, что взаимодействие в системе $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - CaF_2 - ZrO_2$ с образованием фторапатита не сопровождается выраженными термическими эффектами.

Совместное присутствие CaF_2 и ZrO_2 в составе композита, а также образование фазы фторапатита при взаимодействии ГАП и фторида кальция при температурах выше 200 °С, оказывает влияние на протекание

спекательных процессов в системе $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - CaF_2 - ZrO_2$ (см. Таблицу 2). В отличие от двойного композиционного материала $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - ZrO_2$ образец тройного композита $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - 15\%CaF_2 - 5\%ZrO_2$ спекается лучше, что способствует повышению прочности композиционного материала (см. Таблицу 3).

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

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
$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - 10\%ZrO_2$	3,83	4,17	6,41	11,21
$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - 15\%CaF_2 - 5\%ZrO_2$	0,50	2,90	6,50	13,50
$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - 15\%CaF_2 - 10\%ZrO_2$	1,70	2,30	6,70	3,50

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
$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - 10\%ZrO_2$	33	73	63	143	104	270
$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - 15\%CaF_2 - 5\%ZrO_2$	62	138	118	206	282	384
$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - 15\%CaF_2 - 10\%ZrO_2$	79	142	98	167	276	351

Сопоставление результатов измерения микротвердости и РФА (см. Таблицы 1 и 3) позволяет сделать вывод, что упрочнение композита достигается не только за счет совместного присутствия CaF_2 и ZrO_2 в составе образца, но и вследствие образования более прочной фазы фторапатита $Ca_{10}(PO_4)_6F_2$ при обжиге. Согласно полученным данным твердость тройных композитов существенно превышает твердость двойных композитов и чистого ГАП. Наибольшей твердостью обладает тройной композиционный материал $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - 15\%CaF_2 - 5\%ZrO_2$.

Исследование полученных образцов методом БЭТ показало, что при высокотемпературной обработке, как в случае двойных $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - ZrO_2$ [7] и $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - CaF_2$ [8], так и в случае тройных композитов $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - CaF_2 - ZrO_2$, значение величины удельной поверхности и пористости материала существенно снижается (см. Таблицу 4). С ростом температуры отжига поверхность всех образцов становится менее развитой. Полученные данные согласуются с характерными изменениями на рентгенограммах, указывающими на

увеличение степени кристалличности, данным дисперсионного анализа (см. Таблицу 5), результатами оценки линейной усадки, указывающей на повышение плотности материала, и результатами морфологических исследований (см. рис. 1).

Таблица 4. Результаты измерения площади удельной поверхности образцов.

Исследуемый образец	Площадь удельной поверхности (S_{red}), м ² /г			
	25°C	600°C	800°C	1000°C
$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$	98,8021	–	12,1417	0,4359
$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - 10\%ZrO_2$	77,3967	–	0,8233	–
$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - 15\%CaF_2 - 5\%ZrO_2$	94,9843	11,2998	–	–
$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - 15\%CaF_2 - 10\%ZrO_2$	76,0939	20,9064	1,1698	–
Площадь пор (S_p), м ² /г				
$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$	10,3677	–	0,7829	0,3455
$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - 10\%ZrO_2$	8,0683	–	0,3384	–
$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - 15\%CaF_2 - 5\%ZrO_2$	–	20,4260	–	–
$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - 15\%CaF_2 - 10\%ZrO_2$	7,3337	5,0342	4,9090	–
Объем пор (V_p), см ³ /г				
$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$	0,005483	–	0,000474	0,00020
$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - 10\%ZrO_2$	0,004211	–	0,000204	–
$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - 15\%CaF_2 - 5\%ZrO_2$	–	0,010857	–	–
$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - 15\%CaF_2 - 10\%ZrO_2$	0,003651	0,002864	0,002697	–

Таблица 5. Результаты дисперсионного образца $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - 15\%CaF_2 - 5\%ZrO_2$.

Температура, °C	Размер частиц, мкм	
	Основной	Средний
25	6,38	5,56
400	6,65	5,76
800	9,79	7,86
1000	25,18	18,27

Согласно полученным СЭМ-изображениям, представленным на рис. 1, образцы, отожженные при 600 °C слабо закристаллизованы. Последующий отжиг при температуре выше 800 °C приводит к уплотнению материала за счет процессов удаления изолированных пор и рекристаллизации. После обжига при 1000 °C у всех исследуемых образцов происходит снижение общей пористости керамики, увеличивается число отдельных закрытых пор, и снижается доля канальных пор. У образца $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - 15\%CaF_2 - 5\%ZrO_2$ наблюдается сближение центров частиц, увеличение площади их контактов и также наблюдается образование

столбчатых кристаллов ФАП с четкой гексагональной огранкой.

Рис. 1. Морфология исследуемых образцов: 1 – $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$; 2 – $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2 - 10\% \text{ZrO}_2$; 3 – $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2 - 15\% \text{CaF}_2 - 5\% \text{ZrO}_2$, отожженных при различных температурах: а – 600 °C; б – 800 °C; в – 1000 °C.

Таким образом, согласно проведенным исследованиям, в тройной системе $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2 - \text{CaF}_2 - \text{ZrO}_2$ оптимальным составом с наилучшими прочностными характеристиками, обладающим равномерной плотностной структурой, является образец $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2 - 15\% \text{CaF}_2 - 5\% \text{ZrO}_2$, который может быть использован при разработке упрочненных композиционных материалов медицинского назначения.

4. Заключение

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 $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - 15\%CaF_2 - 5\%ZrO_2$ на основе наноструктурированного ГАП. Его состав остается постоянным во всем интервале температур, не происходит разложения ГАП на ТКФ. Образец $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - 15\%CaF_2 - 5\%ZrO_2$ 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. **Баринов, С.М.** Биокерамика на основе фосфатов кальция / С.М. Баринов, В.С. Комлев. – М.: Наука, 2006. – 204 с.
2. **Kim, H-W.** Effect of CaF_2 on densification and properties of hydroxyapatite–zirconia composites for biomedical applications / H-W. Kim, Y-J. Noh, Y-H. Koh, H-E. Kim, H-M. Kim // *Biomaterials*. – 2002. – V. 23. – I. 20. – P. 4113-4121. DOI: 10.1016/S0142-9612(02)00150-3.
3. **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.
4. **Htun, Z.L.** Characterization of $CaO-ZrO_2$ reinforced hap biocomposite for strength and toughness improvement / Z.L. Htun, N. Ahmad, A.A. Thant, A.-F.M. Noor // *Procedia Chemistry*. – 2016. – V. 19. – P. 510-516. DOI: 10.1016/j.proche.2016.03.046.
5. **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.
6. 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.
7. **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.
8. **Богданова, Е.А.** Влияние высоких температур на микроструктуру и свойства фторсодержащих материалов на основе гидроксиапатита / Е.А. Богданова, В.М. Скачков, О.В. Скачкова, Н.А. Сабирзянов // *Неорганические материалы*. – 2020. – Т. 56. – № 2. – С. 181-186. DOI: 10.31857/S0002337X20020037.

References:

1. **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).
2. **Kim, H-W.** Effect of CaF_2 on densification and properties of hydroxyapatite–zirconia composites for biomedical applications / H-W. Kim, Y-J. Noh, Y-H. Koh, H-E. Kim, H-M. Kim // *Biomaterials*. – 2002. – V. 23. – I. 20. – P. 4113-4121. DOI: 10.1016/S0142-9612(02)00150-3.
3. **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.
4. **Htun, Z.L.** Characterization of CaO – ZrO_2 reinforced hap biocomposite for strength and toughness improvement / Z.L. Htun, N. Ahmad, A.A. Thant, A.-F.M. Noor // *Procedia Chemistry*. – 2016. – V. 19. – P. 510-516. DOI: 10.1016/j.proche.2016.03.046.
5. **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.
6. **Pat. 2406693 Russian Federation, IPC⁷ C01B25/32.** Sposob polucheniya suspensii 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).
7. **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).
8. **Bogdanova, E.A.** Effect of high temperatures on the microstructure and properties of fluorine-containing hydroxyapatite-based materials E.A. Bogdanova, V.M. Skachkov, O.V. Skachkova, N.A. Sabirzyanov// *Inorganic Materials*. – 2020 – V. 56. – I. 2. – P. 172-177. DOI: 10.1134/S002016852002003X.

Original paper

**CREATING BIOCOMPOSITES BASED ON NANO-SIZED HYDROXYAPATITE DOPED
WITH ZIRCONIUM OXIDE AND CALCIUM FLUORIDE**

D.I. Pereverzev^{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/2020.12.697

Abstract: The article discusses the possibility of strengthening nanostructured hydroxyapatite (HAP) obtained by precipitation from a solution by introducing zirconium oxide and calcium fluoride. The influence of qualitative and quantitative composition on sintering processes and strength characteristics of investigated samples has been shown. It was found experimentally that the sample has the maximum strength characteristics and constant composition

$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2 - 15\% \text{CaF}_2 - 5\% \text{ZrO}_2$. The composite has a dense uniform structure with a high degree of crystallinity and is a promising material for further research in order to introduce it into medical practice.

Keywords: hydroxyapatite, composite biomaterials, microhardness.

Переверзев Данил Ильич – 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»

Danil I. Pereverzev – 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.