УДК 620.22 – 617.3: 661.635.41; 539.4 *Оригинальная статья*

ПОЛУЧЕНИЕ БИОКОМОЗИТОВ НА ОСНОВЕ НАНОРАЗМЕРНОГО ГИДРОКСИАПАТИТА С СОЕДИНЕНИЯМИ ТИТАНА

Е.А. Богданова, В.М. Скачков, К.В. Нефедова
ФГБУН «Институт химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук»
620108, Россия, Екатеринбург, ГСП, ул. Первомайская, 91
chemi4@rambler.ru

DOI: 10.26456/pcascnn/2022.14.521

Аннотация: В статье обсуждается возможность получения упрочненного композиционного материала с пористой структурой на основе наноструктурированного гидроксиапатита, синтезированного методом осаждения из раствора. Новый материал получен путем механохимичекого синтеза гидроксиапатита с соединениями титана. Синтезированные образцы аттестованы с использованием современных физико-химических методов анализа. Показано влияние качественного и количественного состава композита на протекание процессов спекания, пористость, прочностные характеристики, степень дисперсности и морфологию исследуемых образцов. Экспериментально установлено, что максимальными прочностными характеристиками и постоянным составом обладает образец на основе гидроксиапатита, упрочненного нестехиометрическим диоксидом титана, состава $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ – 15%TiO_x. Композиционный материал обладает плотной равномерной структурой с высокой степенью кристалличности, с развитой пористостью, является перспективным материалом для дальнейших исследований с целью внедрения его в медицинскую практику. На разработанный композиционный материал подана заявка на патент.

Ключевые слова: гидроксиапатит, оксид титана, соединения титана, композиционные биоматериалы, кристалличность, микротвердость.

1. Введение

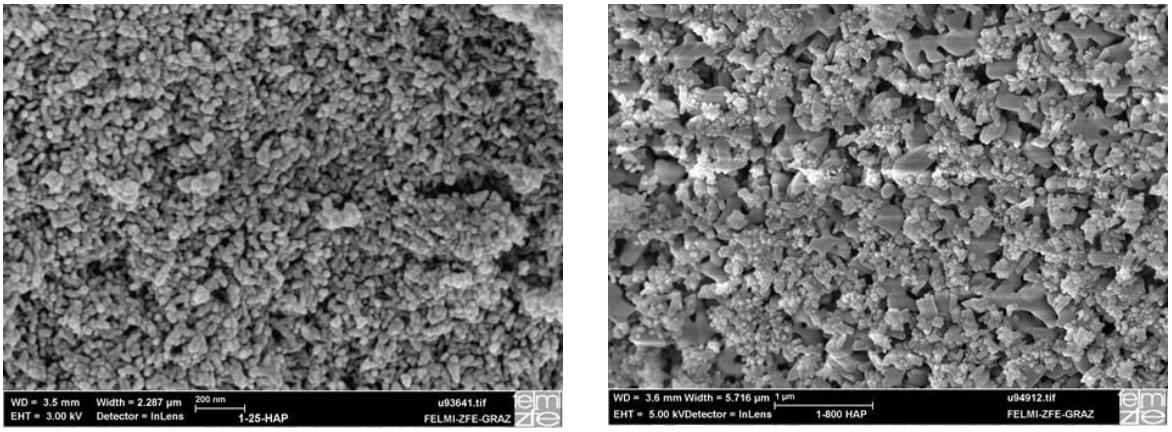
Керамические материалы на основе гидроксиапатита (ГАП) – $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$, используют в качестве материала имплантатов во многих областях медицины [1]. В настоящее время все больше исследований посвящено улучшению механических свойств гидроксиапатита для успешного применения керамики на его основе при лечении и замене костной ткани человеческого тела. Прочностные характеристики в данном случае можно повысить посредством введения упрочняющих компонентов (CaF_2, TiO_2, ZrO_2, Al_2O_3 и др. и их комбинации $ZrO_2 - Al_2O_3$, $CaO - ZrO_2$ и пр.), при этом композит будет обладать комплексом свойств, сочетающих в себе характеристики всех вводимых добавок [2-5].

В последние годы интенсивно изучаются композиционные материалы на основе гидроксиапатита с добавками титана и его оксидов различной стехиометрии [6-8], которые традиционно считаются биоинертными материалами, не вызывающими побочных реакций [9]. Такие

© Е.А. Богданова, В.М. Скачков, К.В. Нефедова, 2022

нанокомпозиты обладают не только хорошей биосовместимостью [10-12], повышенной по сравнению с ГАП-керамикой механической прочностью, а также фотокаталитической активностью и бактерицидными свойствами.

Целью данной работы было получение дисперсно-упрочненных диоксидом титана и нестехиометрическим диоксидом титана композиционных материалов $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - TiO_2$ и $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - TiO_x$ (где $x = 1{,}83 \div 1{,}90$) на основе наноразмерного гидроксиапатита (площадь удельной поверхности S_{red} – 98,8 м^2/г; плотность ρ – 2,93 г/см^3; средний диаметр частиц d_{cal} ~ 20 нм; см. рис. 1), полученного осаждением из раствора [13], в которых частицы допирующих компонентов равномерно распределены по всему объему матрицы и имеют размер не более 0,5 мкм.



а б

Рис. 1. Морфология гидроксиапатита – $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$, полученного осаждением из раствора [13], при различных температурах: а – 25°С; б – 800°С [14].

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 осуществлен механохимический синтез композиционных материалов на основе гидроксиапатита с диоксидом титана $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - TiO_2$ и нестехиометрическим диоксидом титана $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - TiO_x$ (10 – 20 масс.%). Нестехиометрический диоксид титана TiO_x (где $x = 1{,}83 \div 1{,}90$) получали при сжигании металлического титана при температуре 600-800°С на воздухе.

Формование таблеток из исследуемых порошковых образцов массой 0,5-1,0 г проводили одноосным двусторонним прессованием без введения

связующего 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; идентификация фаз с помощью картотеки Powder Diffraction File JCPDSD-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); 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

Результаты РФА (см. Таблицу 1) свидетельствуют о том, что введение допирующих добавок позволяет термически стабилизировать осажденный ГАП до температур разложения, характерных для ГАП, полученного твердофазным синтезом. В случае двойных композитов $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - TiO_2$ и $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - TiO_x$ содержание оксида титана оказывает влияние на фазовую стабильность системы. Установлено, что при содержании добавок TiO_2 или TiO_x менее 15 мас.% резко возрастает степень разложения ГАП с образованием трикальций фосфата во время термообработки.

Результаты термогравиметрического анализа свидетельствуют о том, что взаимодействие в системах $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - TiO_2$, $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - TiO_x$ (10-20 мас.%) не сопровождается выраженными термическими эффектами. Присутствие армирующих добавок TiO_2 и TiO_x в составе композита оказывает влияние на протекание процессов спекания и уплотнения материала в системе $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - TiO_2$, $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - TiO_x$ (10-20 мас.%) (см. Таблицу 2), способствуя повышению прочности композиционного материала (см. Таблицу 3).

Согласно полученным данным твердость двойных композитов превышает твердость чистого ГАП. Установлено, что при содержании более

15 мас.% TiO_2 и TiO_x происходит падение прочности получаемого биоматериала за счет снижения дисперсионного упрочнения. Наибольшей твердостью обладает двойной композиционный материал $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - TiO_x$. Исследование полученных образцов методом БЭТ показало, что при высокотемпературной обработке, 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, и результатами оценки линейной усадки, указывающей на повышение плотности материала, результатами морфологических исследований (см. рис. 2) и данным дисперсионного анализа (см. Таблицу 5).

Таблица 1. Результаты РФА исследуемых образцов при различных температурах.

Исследуемый образец	Фазовый состав при различных температурах				
	25°C	200°C	600°C	800°C	1000°C
$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$	ГАП			ГАП; ТКФ	
$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - 10\% TiO_2$	ГАП; TiO_2			ГАП; ТКФ; TiO_2	
$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - 10\% TiO_x$	ГАП; TiO_X			ГАП; ТКФ; TiO_X	
$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - 15\% TiO_2$	ГАП; TiO_2				
$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - 15\% TiO_x$	ГАП; TiO_X				
$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - 20\% TiO_2$	ГАП; TiO_2				
$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - 20\% TiO_x$	ГАП; TiO_X				

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
$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - 10\% TiO_2$	1,75	3,15	3,50	3,50
$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - 10\% TiO_x$	1,37	1,23	2,31	7,10
$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - 15\% TiO_2$	1,21	1,64	2,90	2,93
$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - 15\% TiO_x$	1,31	–	–	3,19
$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - 20\% TiO_2$	1,51	1,76	2,68	2,70
$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - 20\% TiO_x$	1,21	–	–	1,82

Согласно полученным СЭМ-изображениям, представленных на рис. 2, образцы, отожженные при 600°C слабо закристаллизованы. Последующий отжиг до 1000°C приводит к уплотнению материала за счет

процессов удаления изолированных пор и рекристаллизации, у всех исследуемых образцов происходит снижение общей пористости керамики, увеличивается число отдельных закрытых пор и снижается доля канальных пор.

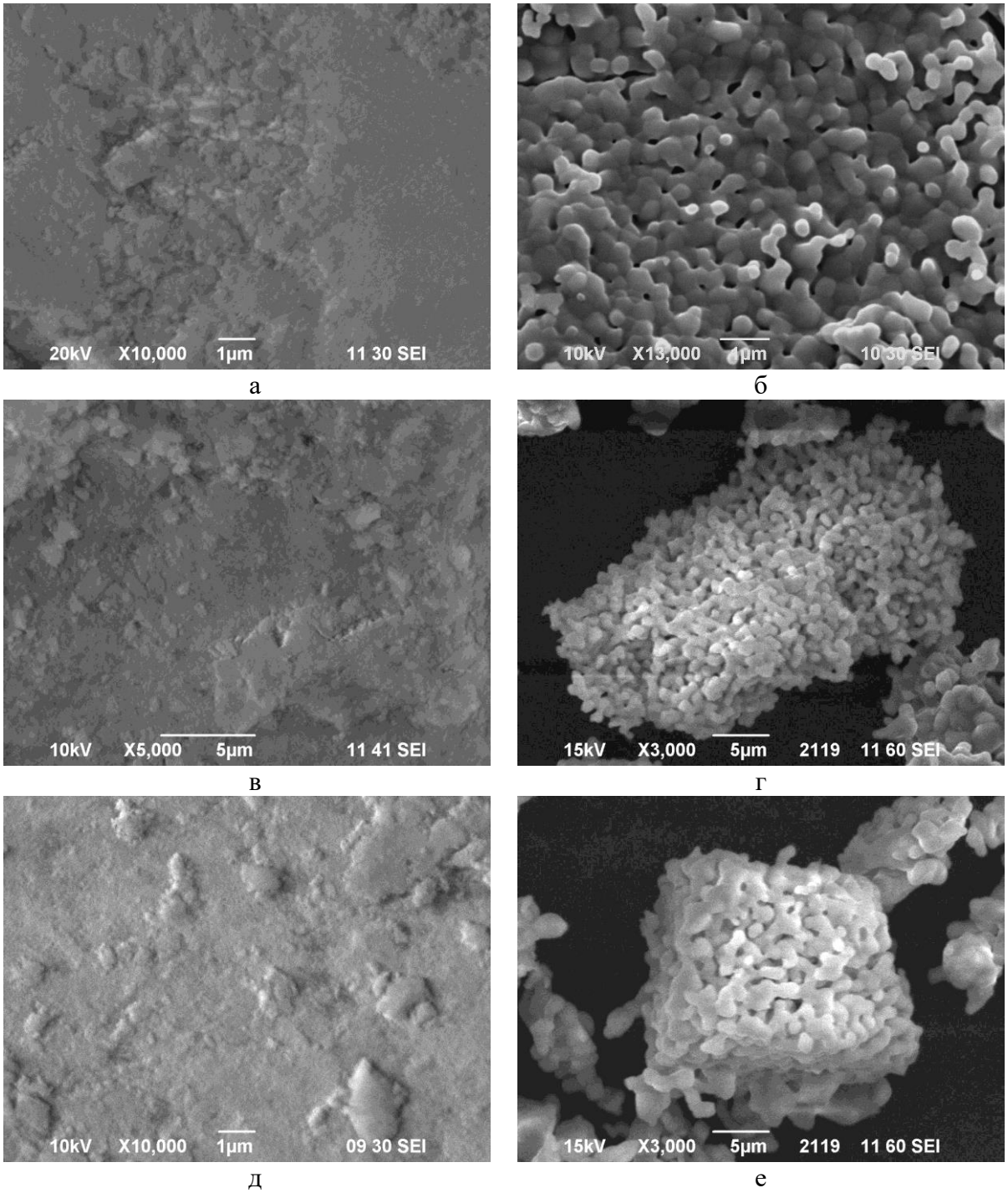


Рис. 2. Морфология исследуемых образцов: а, б – $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$; в, г – $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - 15\%TiO_2$; д, е – $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - 15\%TiO_x$; отожженных при различных температурах: а, в , д – 600°С; б, г, е – 1000°С.

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
$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - 10\% TiO_2$	82	135	204	221	204	318
$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - 10\% TiO_x$	107	155	180	124	228	329
$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - 15\% TiO_2$	97	146	171	224	148	311
$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - 15\% TiO_x$	103	139	198	245	133	341
$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - 20\% TiO_2$	93	144	165	243	167	240
$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - 20\% TiO_x$	108	143	201	218	128	197

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
TiO_2	–	1,4346	0,5348	0,4545
TiO_X	0,1821	0,3460	0,3852	–
$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - 10\% TiO_2$	82,1512	34,4225	5,6562	1,2123
$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - 10\% TiO_x$	80,6286	29,2343	5,7482	1,5135
$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - 15\% TiO_2$	83,8835	31,4286	4,8132	7,3988
$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - 15\% TiO_x$	80,3891	28,8639	4,9339	0,6257
$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - 20\% TiO_2$	81,5940	32,0244	4,2035	0,6058
$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - 20\% TiO_x$	72,6133	25,1075	6,4807	0,9241
Площадь пор (S_p), м^2/г				
$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$	10,3677	–	0,7829	0,3455
TiO_2	–	–	0,5116	–
TiO_X	0,0099	0,2412	0,4038	–
$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - 10\% TiO_2$	4,5376	3,7217	1,1446	0,4486
$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - 10\% TiO_x$	2,0099	1,9230	–	0,2516
$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - 15\% TiO_2$	5,0734	–	–	–
$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - 15\% TiO_x$	3,4767	–	0,7190	1,6615
$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - 20\% TiO_2$	5,4439	0,0615	0,7179	Не изм,
$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - 20\% TiO_x$	–	1,3253	–	0,7330
Объем пор (V_p), см^3/г				
$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$	0,005483	–	0,000474	0,00020
TiO_2	–	–	0,000304	–
TiO_X	0,000005	0,000137	0,000249	–
$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - 10\% TiO_2$	0,002047	0,002061	0,000756	0,00033
$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - 10\% TiO_x$	0,000540	0,000927	–	0,00011
$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - 15\% TiO_2$	0,002396	–	0,000021	–
$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - 15\% TiO_x$	0,001479	–	0,000477	0,00098
$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - 20\% TiO_2$	0,002717	0,000186	0,000477	Не изм,
$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - 20\% TiO_x$	–	0,000801	–	0,00046

Таблица 5. Результаты дисперсионного анализа исследуемых образцов.

Образец	Размер частиц, мкм			
	Без ультразвукового воздействия		Ультразвуковое воздействие, 2 мин	
	Основной	Средний	Основной	Средний
25°C				
$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - 10\%TiO_2$	6,39	5,48	5,67	4,84
$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - 10\%TiO_x$	5,63	4,70	4,57	3,50
$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - 15\%TiO_2$	6,52	5,66	5,71	4,90
$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - 15\%TiO_x$	5,52	4,60	5,10	4,24
$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - 20\%TiO_2$	6,55	5,76	5,67	4,93
$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - 20\%TiO_x$	5,00	4,02	4,34	3,34
600°C				
$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - 10\%TiO_2$	5,77	4,88	6,02	5,18
$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - 10\%TiO_x$	5,13	4,16	4,05	2,96
$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - 15\%TiO_2$	6,25	5,44	5,99	5,17
$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - 15\%TiO_x$	5,45	4,52	4,38	3,37
$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - 20\%TiO_2$	6,65	5,84	6,02	5,26
$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - 20\%TiO_x$	4,91	3,95	3,87	2,83
800°C				
$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - 10\%TiO_2$	6,53	5,56	4,86	3,91
$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - 10\%TiO_x$	6,23	5,15	–	–
$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - 15\%TiO_2$	7,40	6,45	5,03	4,13
$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - 15\%TiO_x$	6,22	5,16	–	–
$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - 20\%TiO_2$	7,46	6,56	5,19	4,32
$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - 20\%TiO_x$	7,34	6,10	2,47	1,64
1000°C				
$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - 10\%TiO_2$	11,83	9,68	7,47	6,13
$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - 10\%TiO_x$	12,53	9,95	6,76	5,31
$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - 15\%TiO_2$	12,41	10,27	7,62	6,42
$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - 15\%TiO_x$	12,77	10,02	6,88	5,34
$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - 20\%TiO_2$	13,35	10,95	8,26	7,03
$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - 20\%TiO_x$	15,31	11,26	10,59	8,41

Согласно проведенным исследованиям в двойных системах $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - TiO_x$ и $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - TiO_2$ оптимальным составом с наилучшими прочностными характеристиками, обладающим равномерной плотной структурой, является образец $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - 15\%TiO_x$, который

может быть использован при разработке упрочненных композиционных материалов медицинского назначения.

4. Заключение

В ходе работы оценено влияние на композиционный материал количества вводимой добавки и температуры отжига. Определены основные характеристики полученных материалов: фазовый состав, линейная усадка, пористость, морфология и микротвердость. Экспериментально установлено, что максимальными прочностными характеристиками обладает композиционный материал на основе гидроксиапатита, упрочненного нестехиометрическим диоксидом титана, состава $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - 15\% TiO_x$. Такой состав обеспечивает получение плотного, прочного композиционного материала на основе наноструктурированного ГАП, при этом обладающего поверхностью с развитой пористостью. Подобранное соотношение исходных компонентов позволяет сохранить биоактивность материала (в интервале температур 25-1000°С не происходит разложения ГАП на ТКФ) и существенно улучшить его прочностные характеристики. Композит данного состава является перспективным материалом для дальнейших исследований с целью внедрения его в медицинскую практику, на разработанный биокомпозит 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. **Rempel, S.V.** Impact of titanium monoxide stoichiometry and heat treatment on the properties of TiOy/HAp nanocomposite / S.V. Rempel, D.A. Eselevich, E.Yu. Gerasimov, A.A. Valeeva // Journal of Alloys and Compounds. – 2019. – V. 800. –P. 412-418. DOI: 10.1016/j.jallcom.2019.06.057.
7. **Rempel, S.V.** The effect of substoichiometric nanocrystalline titanium monoxide (TiO_y) additions on the strength properties of hydroxyapatite (HAp) / S.V. Rempel, E.A. Bogdanova, A.A. Valeeva, H. Schroettner, N.A. Sabirzyanov, A.A. Rempel // Inorganic Materials. – 2016. – V. 52. – I. 5. – P. 476-482. DOI:

10.1134/S0020168516050137.
8. **Rempel, S.V.** Vacuum-made nanocomposite of low-temperature hydroxyapatite (HAp) and hard nonstoichiometric titanium monoxide (TiO_y) with enhanced mechanical properties / S.V. Rempel, A.A. Valeeva, E.A. Bogdanova, H. Schroettner, N.A. Sabirzyanov, A.A. Rempel // Mendeleev Communications. – 2016. – V. 26. – I. 6. – P. 543-545. DOI: 10.1016/j.mencom.2016.11.029.
9. **Placido, F.** Titanium dioxide coatings for medical devices / F. Placido, A. McLean, A.A. Ogwu, W. Ademosu // In: Surgical Tools and Medical Devices; ed. by M.J. Jackson, W. Ahmed. – Cham: Springer, 2016. – pp. 81-91. DOI: 10.1007/978-3-319-33489-9_3.
10. **Farzin, A.** Comparative evaluation of biocompatibility of dense nanostructured and microstructured Hydroxyapatite/Titania composites / A. Farzin, M. Ahmadian, M.H. Fathi // Materials Science and Engineering: C. – 2013. – V. 33. – I. 4. – P. 2251-2257. DOI: 10.1016/j.msec.2013.01.053.
11. **Khalajabadi, S.Z**. In vitro biodegradation, electrochemical corrosion evaluations and mechanical properties of an Mg/HA/TiO_2 nanocomposite for biomedical applications / S.Z. Khalajabadi, N. Ahmad, S. Izman et al. // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2017. – V. 696. – P. 768-781. DOI: 10.1016/j.jallcom.2016.11.106
12. **He, Y.** Microstructure evolution, electrochemical properties and in-vitro properties of Ti-Nb-Zr based biocomposite by hydroxyapatite bioceramic / Y. He, Y. Zhang, Y. Jiang, R. Zhou, J. Zhang // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2018. – V. 764. – P. 987-1002, DOI: 10.1016/j.jallcom.2018.06.132
13. **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.
14. **Bogdanova, E.A.** Formation of nanodimensional structures in precipitated hydroxyapatite by fluorine substitution / E.A. Bogdanova, V.M. Skachkov, I.S. Medyankina et al. // SN Applied Sciences. – 2020. – V. 2. – I. 9. – Art. № 1565. – 7 p. DOI: 10.1007/s42452-020-03388-5.

References:

1. Barinov S.M., Komlev V.S. *Biokeramika na osnove fosfatov kal'tsiya* [Calcium phosphate bioceramics]. Moscow, Nauka Publ., 2006, 204 p. (In Russian).
2. Kim H-W., Noh Y-J., Koh Y-H., Kim H-E., Kim H-M. Effect of CaF_2 on densification and properties of hydroxyapatite–zirconia composites for biomedical applications, *Biomaterials*, 2002, vol. 23, issue 20, pp. 4113-4121. DOI: 10.1016/s0142-9612(02)00150-3.
3. Guidara A., Chaari K., Fakhfakh S., Bouaziz J. The effects of MgO, ZrO_2 and TiO_2 as additives on microstructure and mechanical properties of Al_2O_3–FAP composite, *Materials Chemistry and Physics*, 2017, vol. 202, pp. 358-368. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2017.09.039.
4. Htun Z.L., Ahmad N., Thant A.A., Noor A.-F.M. Characterization of CaO –ZrO_2 reinforced hap biocomposite for strength and toughness improvement, *Procedia Chemistry*, 2016, vol. 19, pp. 510-516. DOI: 10.1016/j.proche.2016.03.046.
5. Mobasherpour I., Hashjin M. Solati, Toosi S.S. Razavi, Kamachali R. Darvishi Effect of the addition ZrO_2–Al_2O_3 on nanocrystalline hydroxyapatite bending strength and fracture toughness, *Ceramics International*, 2009, vol. 35, issue 4, pp. 1569-1574. DOI: 10.1016/j.ceramint.2008.08.017.
6. Rempel S.V., Eselevich D.A., Gerasimov E.Yu., Valeeva A.A. Impact of titanium monoxide stoichiometry and heat treatment on the properties of TiO_y/HAp nanocomposite, *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, vol. 800, pp. 412-418. DOI: 10.1016/j.jallcom.2019.06.057.
7. Rempel S.V., Bogdanova E.A., Valeeva A.A., Schroettner H., Sabirzyanov N.A., Rempel A.A. The effect of substoichiometric nanocrystalline titanium monoxide (TiO_y) additions on the strength properties of hydroxyapatite (HAp), *Inorganic Materials.* 2016, vol. 52, issue 5, pp. 476-482. DOI: 10.1134/S0020168516050137.
8. Rempel S.V., Valeeva A.A., Bogdanova E.A., Schroettner H., Sabirzyanov N.A., Rempel A.A. Vacuum-made nanocomposite of low-temperature hydroxyapatite (HAp) and hard nonstoichiometric titanium monoxide (TiO_y) with enhanced mechanical properties, *Mendeleev Communications*, 2016, vol. 26, issue 6, pp. 543-545. DOI: 10.1016/j.mencom.2016.11.029.
9. Placido F., McLean A., Ogwu A.A., Ademosu W. Titanium dioxide coatings for medical devices, Surgical Tools and Medical Devices, ed. by M.J. Jackson, W. Ahmed. Cham, Springer, 2016, pp. 81-91. DOI: 10.1007/978-3-319-33489-9_3.
10. Farzin A., Ahmadian M., Fathi M.H. Comparative evaluation of biocompatibility of dense nanostructured and microstructured Hydroxyapatite/Titania composites, *Materials Science and Engineering: C*, 2013, vol. 33, issue 4, pp. 2251-2257. DOI: 10.1016/j.msec.2013.01.053.
11. Khalajabadi S.Z., Ahmad N., Izman S. et al. In vitro biodegradation, electrochemical corrosion evaluations

and mechanical properties of an Mg/HA/TiO_2 nanocomposite for biomedical applications, *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, V. 696, pp. 768-781. DOI: 10.1016/j.jallcom.2016.11.106.
12. He Y., Zhang Y., Jiang Y., Zhou R., Zhang J. Microstructure evolution, electrochemical properties and in-vitro properties of Ti-Nb-Zr based biocomposite by hydroxyapatite bioceramic, *Journal of Alloys and Compounds*, 2018, V. 764, pp. 987-1002. DOI: 10.1016/j.jallcom.2018.06.132.
13. Sabirzyanov N.A., Bogdanova E.A., Khonina T.G. *Sposob polucheniya suspenzii gidroksiapatita* [A method of obtaining a suspension of hydroxyapatite]. Patent RF, no. 2406693, 2010. (In Russian).
14. Bogdanova E.A., Skachkov V.M., Medyankina I.S. et al. Formation of nanodimensional structures in precipitated hydroxyapatite by fluorine substitution, *SN Applied Sciences*, 2020, vol. 2, issue 9, art. no. 1565, 7 p. DOI: 10.1007/s42452-020-03388-5.

Original paper

PREPARATION OF BIOCOMPOSITES BASED ON NANOSCALE HYDROXYAPATITE WITH TITANIUM COMPOUNDS

E.A. Bogdanova, V.M. Skachkov, K.V. Nefedova
Institute of Solid State Chemistry of the Ural Branch of RAS, Yekaterinburg, Russia

DOI: 10.26456/pcascnn/2022.14.521

Abstract: The article discusses the possibility of obtaining a hardened composite material with a porous structure based on nanostructured hydroxyapatite (HAP) synthesized by precipitation from a solution. The new material by the mechanochemical synthesis of HAP with reinforcing additives of titanium compounds was obtained. The synthesized samples are certified using some modern physico-chemical methods of analysis. The influence of the qualitative and quantitative composition of the composite on the sintering processes, porosity, strength characteristics, the degree of dispersion and morphology of the studied samples is shown. It has been experimentally established that a sample based on hydroxyapatite, reinforced with non-stoichiometric titanium dioxide of the composition $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ – 15%TiO_x has the maximum strength characteristics and constant composition. The composite material, having a dense uniform structure with a high degree of crystallinity and a developed porosity, is a promising material for further research in order to introduce it into medical practice. A patent application has been filed on the developed composite material.

Keywords: hydroxyapatite, titanium oxide, titanium compounds, composite biomaterials, crystallinity, microhardness.

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

Ekaterina A. Bogdanova – Ph. D., Senior Researcher, Laboratories of heterogeneous processes chemistry, Institute of Solid State Chemistry of the Ural Branch of RAS
Vladimir M. Skachkov – Ph. D., Senior Researcher, Laboratories of heterogeneous processes chemistry, 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: 15.08.2022; после рецензирования/revised: 04.09.2022; принята/accepted 10.09.2022.