

## **ИЗУЧЕНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ БИОКОМОЗИТОВ НА ОСНОВЕ НАНОРАЗМЕРНОГО ГИДРОКСИАПАТИТА С МЕТАЛЛАМИ И БИОГЕННЫМИ ЭЛЕМЕНТАМИ**

Е.А. Богданова, В.М. Скачков

*ФГБУН «Институт химии твердого тела Уральского отделения*

*Российской академии наук»*

*620108, Россия, Екатеринбург, ул. Первомайская, 91*

*chemi4@rambler.ru*

DOI: 10.26456/pcascnn/2023.15.649

**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 механохимического синтеза гидроксиапатита с алюминием, кремнием, никелем, гафнием и титаном. Синтезированные образцы аттестованы с использованием современных физико-химических методов анализа. Показано влияние качественного и количественного состава композита на протекание процессов спекания и прочностные характеристики исследуемых образцов. Экспериментально установлено, что наиболее перспективной для разработки на ее основе биокompозитов является система  $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - Ti$ . Композиционные материалы данного состава с содержанием допирующего компонента (10-20 масс.%), обладают плотной равномерной структурой с высокой степенью кристалличности, с развитой пористостью, являются перспективным материалом для дальнейших исследований с целью внедрения его в медицинскую практику. На разработанный композиционный материал подана заявка на патент.

*Ключевые слова:* гидроксиапатит, титан, спекание, композиционные биоматериалы, кристалличность, микротвердость.

### **1. Введение**

Гидроксиапатит (ГАП –  $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ ) по структуре и химическому составу очень близок природной костной ткани и обладает выраженным остеотропным поведением в биологических средах, из-за чего широко распространен в медицинской практике для замены и восстановления костной ткани. ГАП применяется в различных формах – микрокапсулы, порошки, покрытия, керамические материалы [1-3]. Разработаны и продолжают совершенствоваться способы синтеза ГАП и композитов [4-7]. Особый интерес представляет ГАП-керамика, однако недостатком биокерамики на основе ГАП является низкая механическая прочность и возможно ее применения только в ненагружаемых областях [8], что не предполагает ее использование для ликвидации дефектов костных тканей, испытывающих регулярные значительные механические нагрузки. Повысить прочность и трещиностойкость биоматериалов на основе ГАП можно за счет механосинтеза кристаллического ГАП с армирующими добавками [9-11]. Во время создания композиционных материалов, как при

механосинтезе, так и при термообработке происходят процессы взаимодействия между ГАП и армирующей фазой, меняется фазовый состав, что требует исследований физико-химических процессов, происходящих в соответствующих системах, влияния вида и количества вводимого компонента на медико-биологические свойства, микроструктуру, фазовый состав и механические характеристики материалов. В настоящей работе изучены структура и свойства керамических материалов на основе гидроксипатита с добавлением порошков чистых элементов, допустимых к использованию в составе биоматериалов: кремний, алюминий, гафний, цирконий и титан, выявлены особенности химического взаимодействия ГАП с армирующими добавками при термической обработке, их влияние на изменение свойств и структуры при отжиге.

## 2. Материалы и методы

Образцы получали следующим способом: наноразмерный ГАП состава  $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$  (площадь удельной поверхности  $S_{red} - 98,8 \text{ м}^2/\text{г}$ ; плотность  $\rho - 2,93 \text{ г/см}^3$ ; средний диаметр частиц  $d_{cal} \sim 20 \text{ нм}$ ; см. рис. 1), полученный осаждением из раствора [12], перемешивали совместно с порошками соответствующих добавок, вводимых в расчетном количестве (10-20 масс.%), без добавления гомогенизатора в вибрационной мельнице (MLW 4000 KM 1) с агатовой ступкой и шариком в течение 120 мин. В результате механосинтеза получали композиционные материалы  $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ –добавка. Исходный ГАП состава  $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$  [12] использовался в качестве контрольного образца.

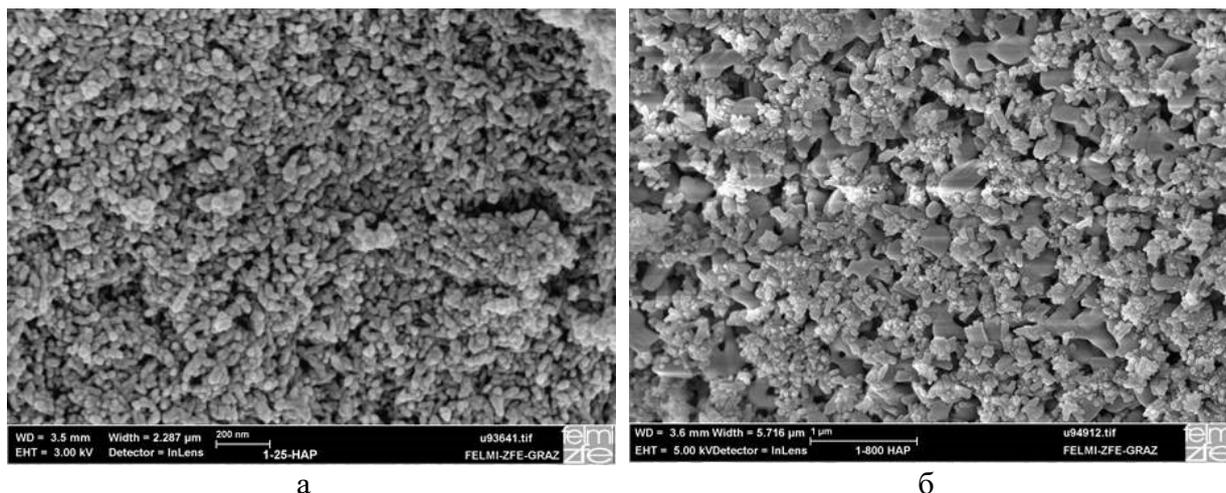


Рис. 1. Морфология гидроксипатита –  $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ , полученного осаждением из раствора [6], при различных температурах: а – 25°C; б – 800°C [13].

Формование таблеток из исследуемых порошковых образцов массой

0,5-1 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°C с шагом 200°C, скорость нагрева составляла 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 (Shimadzu XRD 700, ДРОН-2,0; излучение  $CuK\alpha$ , интервал углов  $10^\circ \leq 2\theta \leq 70^\circ$ , шаг съемки 0,03, идентификация фаз с помощью картотеки Powder Diffraction File JCPDS-ICDD PDF2); метод БЭТ (анализатор площади поверхности и пористости Gemini VII 2390 V1.03, V1.03 t), с предварительной дегазацией образцов при  $T = 200^\circ\text{C}$  1 час на станции дегазации Sample Degas System VacPrep 061, Micromeritics; оценка прочностных характеристик – микротвердомер ПМТ-3М (с нагрузкой 0,98 Н (100 г) и временем нагружения 10 с.). Усадку прессовок при спекании оценивали по изменению геометрических параметров с помощью микрометра МК 0-25 мм.

### 3. Результаты и обсуждение

Исходные порошки и композиционные обладают хорошо развитой поверхностью, что обусловлено невысокой площадью контакта частиц и наличием пор (см. Таблицу 1).

Таблица 1. Характеристики поверхности исследуемых образцов при температуре 25°C.

Исследуемый образец	Площадь удельной поверхности ( $S_{red}$ ), м <sup>2</sup> /г	Площадь пор ( $S_p$ ), м <sup>2</sup> /г	Объем пор ( $V_p$ ), см <sup>3</sup> /г
$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$	98,80	10,37	0,005483
$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - 10\%Zr$	77,41	7,14	0,003766
$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - 20\%Zr$	76,99	7,64	0,004002
$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - 10\%Si$	80,93	9,19	0,004902
$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - 20\%Si$	70,96	7,67	0,004046
$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - 20\%Ti$	127,00	7,30	0,003002

Было исследовано температурное поведение образцов в интервале температур 25-1000°C. Согласно данным РФА осажденный ГАП является структурно нестабильным, его фазовый состав сильно зависит от температуры. При 800°C начинается частичное разложение с образованием  $\beta$  – трикальцийфосфата ( $\beta$  – ТКФ). При температуре 1000°C происходит дальнейшее разложение и наряду с  $\beta$  – модификацией образуется

незначительное количество фазы  $\alpha$  – ТКФ. Последующая термическая обработка образца приведет к переходу  $\beta$  – ТКФ в высокотемпературную  $\alpha$  – модификацию (при температуре выше 1120°C) [1, 13, 14]. Все происходящие в процессе отжига ГАП фазовые и структурные изменения сказываются на изменениях параметров образца, и сопровождаются равномерным уменьшением массы и линейных параметров. Температурное поведение полученных в работе композитов отличается от стехиометрического ГАП (см. Таблицу 2).

Таблица 2. Изменение параметров исследуемых образцов при разных температурах.

Исследуемый образец	Изменение линейных параметров, $\pm \Delta h$ , %			
	400°C	600°C	800°C	1000°C
$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$	-1,86	-2,11	-3,23	-7,94
$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - 10\%Zr$	3,91	18,75	–	–
$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - 20\%Zr$	3,27	14,91	–	–
$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - 10\%Hf$	-2,07	-2,07	–	–
$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - 10\%Ni$	-2,20	-3,96	-5,29	-9,69
$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - 20\%Ni$	0,00	-0,49	-3,45	0,49
$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - 10\%Si$	-1,75	-3,06	-3,93	-7,42
$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - 20\%Si$	-1,57	-1,89	-2,20	-2,83
$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - 10\%Al$	-1,67	-2,33	-2,00	-7,33
$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - 20\%Al$	-1,32	-1,64	-0,99	-2,30
$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - 10\%Ti$	-0,64	-2,07	-3,19	-3,51
$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - 15\%Ti$	-1,45	-1,45	-1,50	-1,64
$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - 20\%Ti$	-1,42	-1,83	-2,03	0,81
Изменение массы, $\pm \Delta m$ , %				
$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$	-5,5	-6,89	-8,99	-9,48
$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - 10\%Zr$	-1,03	-1,03	–	–
$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - 20\%Zr$	-1,58	-4,73	–	–
$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - 10\%Hf$	-8,71	-9,04	-10,97	-9,72
$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - 10\%Ni$	-4,34	-4,91	-4,34	-3,47
$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - 20\%Ni$	-4,02	-3,68	-1,44	0
$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - 10\%Si$	-2,73	-3,75	-3,15	3,15
$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - 20\%Si$	-4,05	-4,90	-4,90	1,71
$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - 10\%Al$	-4,30	-5,33	-6,70	-5,10
$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - 20\%Al$	-3,90	-4,65	-7,31	-3,26
$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - 10\%Ti$	-5,38	6,63	7,40	-2,02
$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - 15\%Ti$	-5,27	-6,41	-6,41	0
$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - 20\%Ti$	-4,93	-6,07	-5,44	2,65

В процессе отжига в композитах, наряду с процессами,

характерными для стехиометрического ГАП, происходят структурные разупорядочения, вызванные фазовыми переходами металлического компонента в соответствующий оксид согласно данным РФА, сопровождающиеся изменением линейных параметров. Так, например, для композиционных материалов  $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - Zr$  характерно резкое увеличение параметров таблетированного образца, сопровождающееся образованием трещин, что в конечном итоге приводит к разрушению материала при температуре 600°C. При температуре 600°C так же происходит разрушение композитов  $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - Hf$ , что не позволяет рекомендовать их для дальнейших исследований с целью разработки упрочненных композиционных биоматериалов.

Для части композитов, например, для систем  $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - Ni$ ,  $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - Al$ , резкое увеличение линейных параметров в процессе спекания происходит при температуре 800°C, сопровождаясь при этом увеличением массы, что также приводит к трещинообразованию, несмотря на последующее уплотнением материала (см. Таблицу 2).

Происходящие в процессе спекания изменения параметров образца сказываются на прочностных характеристиках исследуемых систем. Результаты измерения микротвердости образцов представлены в Таблице 3.

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
$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - 10\%Zr$	147	120	54	–	–	–
$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - 20\%Zr$	122	124	55	–	–	–
$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - 10\%Hf$	143	131	95	129	139	241
$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - 20\%Hf$	151	149	137	–	–	–
$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - 10\%Ni$	139	124	60	136	171	172
$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - 20\%Ni$	170	132	106	73	110	80
$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - 10\%Si$	99	135	87	216	98	115
$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - 20\%Si$	92	148	73	166	75	105
$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - 10\%Al$	95	56	56	85	158	–
$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - 20\%Al$	141	55	36	217	115	119
$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - 10\%Ti$	66	93	127	156	131	180
$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - 15\%Ti$	60	99	122	160	157	186
$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - 20\%Ti$	67	82	153	153	152	145

Практически все образцы показали провал по микротвердости после

термообработки при 400°C, при этой температуре происходят перестройка структуры ГАП и потеря части кристаллической воды, а также, характерное для части исследуемых систем, начало разложения ГАП на ТКФ. Данные РФА свидетельствуют о том, что введение допирующих добавок чистых элементов не только не позволяет термически стабилизировать осажденный ГАП до температур разложения, характерных для ГАП, полученного твердофазным синтезом, но и способствует понижению температуры разложения ГАП на ТКФ, оказывая негативное влияние на уплотнение ГАП-керамики, а сам процесс разложения, вследствие образования участков новой фазы и выделения водяного пара, приводит к снижению прочностных свойств [4]. Кроме того, разложение гидроксипатита на трикальцийфосфат существенно снижает биоактивность композиционного материала и ограничивает возможность использования его в медицинской практике.

Следует отметить, что происходящие в исследуемых системах структурные изменения, вызванные протекающими при термообработке процессами фазообразования, приводят к неравномерному упрочнению композиционных материалов и существенному разбросу значений микротвердости.

Проведенные исследования и анализ полученных данных позволили выделить наиболее перспективную систему  $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - Ti$  (10-20 масс.%) для разработки на ее основе композиционных материалов медицинского назначения. Разложение ГАП в данном случае, как и у стехиометрического ГАП, начинается после 800°C, о чем свидетельствуют данные РФА (см. Таблицу 4).

Таблица 4. 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	ГАП	ГАП ТКФ	ГАП ТКФ
$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - Ti$ (10-20 масс.%)	ГАП <i>Ti</i>	ГАП <i>Ti</i> $Ti_{10}O_{19}$ $TiO_2$ (следы)	ГАП $TiO_2$ ТКФ (следы)	ТКФ ГАП $TiO_2$	ТКФ ГАП $TiO_2$

Для образца с содержанием титана 10-15 масс.%, как и для стехиометрического ГАП, характерно монотонное снижение линейных параметров образца в интервале температур 25-1000°C, дальнейшее увеличение содержания титана в составе композита, приводит к увеличению параметров таблетки после 800°C, что приводит к снижению прочностных характеристик (см. Таблицу 3).

Результаты измерения микротвердости (см. Таблицу 3) указывают на

то, что в отличие от всех исследуемых в данной работе систем, у композитов  $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - Ti$  (10-20 масс.%) отсутствует провал по микротвердости после термообработки при 400°C, незначительное снижение микротвердости начинается после 800°C, вследствие изменения фазового состава образцов (см. Таблицу 4). Таким образом, дисперсионное упрочнение порошком титана после низкотемпературной термообработки при 400-600°C позволяет получить композиционный материал с равномерным распределением упрочняющих частиц титана по всему объему, превышающий прочность стехиометрического ГАП более чем в два раза.

Экспериментально установлено, что в системе  $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - Ti$  оптимальным составом с наилучшими прочностными характеристиками, обладающим равномерной плотной структурой, является образец с содержанием армирующей добавки 15 масс.% (см. Таблицы 3, 5), который может быть использован при разработке низкотемпературных керамических материалов медицинского назначения.

Таблица 5. Результаты измерения площади удельной поверхности образцов.

Исследуемый образец	Площадь удельной поверхности ( $S_{red}$ ), м <sup>2</sup> /г			
	25°C	600°C	800°C	1000°C
$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$	98,80	–	12,14	0,44
$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - 15\%Ti$	127,75	43,94	8,82	0,01
Площадь пор ( $S_p$ ), м <sup>2</sup> /г				
$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$	10,37	–	0,78	0,35
$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - 15\%Ti$	7,42	1,49	0,50	2,53
Объем пор ( $V_p$ ), см <sup>3</sup> /г				
$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$	0,0055	–	0,0005	0,0002
$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - 15\%Ti$	0,0031	0,0007	0,0003	0,0011

#### 4. Заключение

В ходе работы изучена возможность использования керамических материалов на основе гидроксиапатита с добавлением порошков чистых элементов: кремний, алюминий, гафний, цирконий и титан в качестве упрочненных материалов медицинского назначения. Выявлены особенности химического взаимодействия ГАП с армирующими добавками при термической обработке, их влияние на изменение свойств и структуры при отжиге. Определены основные характеристики полученных материалов: фазовый состав, линейная усадка и микротвердость.

Проведенные исследования и анализ полученных данных позволили выделить наиболее перспективную систему  $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - Ti$  (10-

20 масс.%) для дальнейших исследований с целью разработки на ее основе низкотемпературных керамических биоматериалов. Экспериментально установлено, что оптимальным составом с наилучшими прочностными характеристиками, обладающим равномерной плотной структурой, является образец с содержанием армирующей добавки 15 масс.% Подобранное соотношение исходных компонентов позволяет сохранить биоактивность материала (в интервале температур 25-800°C не происходит разложения ГАП на ТКФ) и существенно улучшить его прочностные характеристики. 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. **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.
3. **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.
4. **Глазов, И.Е.** Осаждение гибридных нанокомпозитов гидроксиапатит / аутофибрин в слабощелочной среде / И.Е. Глазов, В.К. Крутько, Р.А. Власов и др. // *Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов*. – 2021. – Вып. 13. – С. 818-828. DOI: 10.26456/pcascnn/2021.13.818.
5. **Голованова, О.А.** Кристаллизация нанокристаллического гидроксилапатита в присутствии альбумина / О.А. Голованова // *Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов*. – 2022. – Вып. 14. – С. 71-81. DOI: 10.26456/pcascnn/2022.14.071.
6. **Крутько, В.К.** Композиты на основе кальцийфосфатной пенокерамики и геля гидроксиапатита / В.К. Крутько, Л.Ю. Маслова, О.Н. Мусская, А.И. Кулак // *Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов*. – 2022. – Вып. 14. – С. 791-799. DOI: 10.26456/pcascnn/2022.14.791.
7. **Пермяков, Н.В.** Создание и исследование материала на основе гидроксиапатита и поликапролактона для экструзионной трехмерной печати / Н.В. Пермяков, А.И. Лебедева, Е.В. Мараева // *Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов*. – 2022. – Вып. 14. – С. 838-844. DOI: 10.26456/pcascnn/2022.14.838.
8. **Kim, H-W.** Effect of CaF<sub>2</sub> 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.
9. **Крутько, В.К.** Композиты на основе кальцийфосфатной пенокерамики и геля гидроксиапатита / В.К. Крутько, Л.Ю. Маслова, О.Н. Мусская, А.И. Кулак // *Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов*. – 2022. – V.14. – P. 791-799. DOI: 10.26456/pcascnn/2022.14.791.
10. **Богданова, Е.А.** Получение биокомпозитов на основе наноразмерного гидроксиапатита с соединениями титана / Е.А. Богданова, В.М. Скачков, К.В. Нефедова // *Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов*. – 2022. – Вып. 14. – С. 521-530. DOI: 10.26456/pcascnn/2022.14.521.
11. **Богданова, Е.А.** Разработка композиционных смесей на основе гидроксиапатита и биогенных элементов для формирования биоактивных покрытий / Е.А. Богданова, В.М. Скачков, К.В. Нефедова // *Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов*. – 2022. – Вып. 14. – С. 771-780. DOI: 10.26456/pcascnn/2022.14.771.
12. 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.

13. **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.

14. **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. Barinov S.M., Komlev V.S. *Biokeramika na osnove fosfatov kal'tsiya* [Calcium phosphate bioceramics]. Moscow, Nauka Publ., 2006, 204 p. (In Russian).
2. Dorozhkin S.V. Calcium orthophosphate deposits: Preparation, properties and biomedical applications, *Materials Science and Engineering: C*, 2015, vol. 55, pp. 272-326. DOI: 10.1016/j.msec.2015.05.033.
3. Tadic D., Epple M. A thorough physicochemical characterisation of 14 calcium phosphate-based bone substitution materials in comparison to natural bone, *Biomaterials*, 2004, vol. 25, issue 6, pp. 987-994. DOI: 10.1016/S0142-9612(03)00621-5.
4. Glazov I.E., Krutko V.K., Vlasov R.A. et al. Osazhdenie gibridnykh nanokompozitov gidroksiapatit / autofibrin v slaboshchelochnoj srede [Precipitation of hybrid hydroxyapatite / autofibrin nanocomposites], *Fiziko-khimicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov* [Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials], 2021, issue 13, pp. 818-828. DOI: 10.26456/pcascnn/2021.13.818. (In Russian)
5. Golovanova O.A. Kristallizatsiya nanokristallicheskogo gidroksilapatita v prisutstvii al'bumina [Crystallization of nanocrystalline hydroxyapatite in the presence of albumin], *Fiziko-khimicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov* [Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials], 2022, issue 14, pp. 71-81. DOI: 10.26456/pcascnn/2022.14.071. (In Russian)
6. Krutko V.K., Maslova L.Yu., Musskaya O.N., Kulak A.I. Kompozity na osnove kal'tsijfosfatnoj penokeramiki i gelya gidroksiapatita [Composites based on calcium phosphate ceramic foam and hydroxyapatite gel], *Fiziko-khimicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov* [Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials], 2022, issue 14, pp. 791-799. DOI: 10.26456/pcascnn/2022.14.791. (In Russian)
7. Permiakov N.V., Lebedeva A.I., Maraeva E.V. Sozdanie i issledovanie materiala na osnove gidroksiapatita i polikaprolaktona dlya ekstruzionnoj trekhmernoj pechati [Obtaininig and study of the material based on hydroxyapatite and polycaprolactone for extrusion three-dimensional printing], *Fiziko-khimicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov* [Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials], 2022, issue 14, pp. 838-844. DOI: 10.26456/pcascnn/2022.14.838. (In Russian)
8. Kim H-W., Noh Y-J., Koh Y-H., Kim H-E., Kim H-M. Effect of CaF<sub>2</sub> 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.
9. Krut'ko V.K., Maslova L.Yu., Musskaya O.N., Kulak A.I. Kompozity na osnove kal'tsijfosfatnoj penokeramiki i gelya gidroksiapatita [Composites based on calcium phosphate foam ceramic and hydroxyapatite gel], *Fiziko-khimicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov* [Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials], 2022, issue 14, pp. 791-799. DOI: 10.26456/pcascnn/2022.14.791. (In Russian)
10. Bogdanova E.A., Skachkov, Nefedova K.V. Poluchenie biokomozitov na osnove nanorazmernogo gidroksiapatita s soedineniyami titana [Preparation of biocomposites based on nanoscale hydroxyapatite with titanium compounds], *Fiziko-khimicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov* [Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials], 2022, issue 14, pp. 521-530. DOI: 10.26456/pcascnn/2022.14.521. (In Russian)
11. Bogdanova E.A., Skachkov, Nefedova K.V. Razrabotka kompozitsionnykh smesej na osnove gidroksiapatita i biogenykh elementov dlya formirovaniya bioaktivnykh pokrytij [Development of composite mixtures based on hydroxyapatite and biogenic elements for the formation of bioactive coatings], *Fiziko-khimicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov* [Physical and chemical aspects of the study of clusters,

*nanostructures and nanomaterials*], 2022, issue 14, pp. 771-780. DOI: 10.26456/pcascnn/2022.14.771. (In Russian).

12. 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).

13. 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.

14. Bogdanova E.A., Giniyatullin I.M., Pereverzev D.I., Razgulyaeva V.M. Vliyanie armiruyushchikh dobavok na protsessy spekaniya i uprochneniya nanorazmernogo gidroksiapatita [Influence of reinforcement additives on sintering and hardening processes of nanoscale hydroxyapatite], *Fiziko-khimicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov* [Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials], 2019, issue 11, pp. 548-554. DOI: 10.26456/pcascnn/2019.11.548. (In Russian).

*Original paper*

## **STUDY OF THE POSSIBILITY OF OBTAINING BIOCOSITES BASED ON NANOSCALE HYDROXYAPATITE WITH METALS AND BIOGENIC ELEMENTS**

E.A. Bogdanova, V.M. Skachkov

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

DOI: 10.26456/pcascnn/2023.15.649

**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 hydroxyapatite with aluminum, silicon, nickel, hafnium and titanium was obtained. The synthesized samples are certified using modern physico-chemical methods of analysis. The influence of the qualitative and quantitative composition of the composite on the sintering processes and the strength characteristics of the studied samples is shown. It has been experimentally established that the system  $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - Ti$  is the most promising for the development of biocomposites based on it. Composite materials of this composition with the content of the doping component (10-20 wt.%), have a dense uniform structure with a high degree of crystallinity, with developed porosity, are a promising material for further research in order to introduce it into medical practice. A patent application has been filed for the developed composite material.

*Keywords:* hydroxyapatite, titanium, sintering, 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»*

*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*

Поступила в редакцию/received: 26.08.2023; после рецензирования/revised: 19.09.2023; принята/accepted: 21.09.2023.