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

Влияние способа синтеза на прочностные характеристики керамики на основе фторапатита

Е.А. Богданова[2], В.М. Скачков[1]

[1]*ФГБУН «Институт химии твердого тела Уральского отделения РАН»*
620108, Россия, Екатеринбург, ул. Первомайская, 91
[2]*АО «Гиредмет»*
111524, Россия, Москва, ул. Электродная, 2
skachkov@ihim.uran.ru

DOI: 10.26456/pcascnn/2025.17.563

Аннотация: В статье обсуждается возможность получения упрочненной биокерамики на основе фторапатита. Композиционные материалы получали двумя способами. В первом случае путем механохимичекого синтеза наноструктурированного гидроксиапатита, полученного осаждением из раствора, с расчетным количеством допирующих компонентов (фторид кальция, нестехиометрический оксид титана либо диоксид циркония) и последующей высокотемпературной обработкой. Во втором случае механохимическое армирование осуществляли при непосредственном введении упрочняющего компонента (несмтехиометрический оксид титана либо диоксид циркония) в ультрадисперсный фторапатит, полученный осаждением из раствора. 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 отвечающие требуемым функциональным характеристикам материалы удается получить при упрочнении фторапатита диоксидом циркония в количестве 5 масс.%, а также за счет совместного армирования гидроксиапатита фторидом кальция и оксидом титана в равных количествах (15 масс.%). Композиционные материалы указанного состава термически стабильны, обладают постоянным фазовым составом, плотной равномерной структурой с высокой степенью кристалличности, с развитой пористостью и являются перспективным материалом для дальнейших исследований с целью внедрения в медицинскую практику.

Ключевые слова: фторапатит, гидроксиапатит, биокерамика, упрочнение, оксид титана, диоксид циркония, фторид кальция, композиционные материалы, микротвердость.

Богданова Екатерина Анатольевна – к.х.н., ведущий научный сотрудник лаборатории электрохимических устройств для водородной энергетики, АО «Гиредмет»
Скачков Владимир Михайлович – к.х.н., старший научный сотрудник лаборатории химии гетерогенных процессов, ФГБУН «Институт химии твердого тела Уральского отделения РАН»

Original paper

The effect of the synthesis method on the strength characteristics of ceramics based on fluorapatite

E.A. Bogdanova[2], V.M. Skachkov[1]

[1]*Institute of Solid State Chemistry of the Ural Branch of RAS, Ekaterinburg, Russia*
[2]*JSC «Giredmet», Moscow, Russia*

DOI: 10.26456/pcascnn/2025.17.563

Abstract: The article discusses the possibility of obtaining hardened bioceramics based on fluorapatite. Composite materials were obtained in two ways. In the first case, by mechanical synthesis of nanostructured hydroxyapatite obtained by precipitation from a solution with an estimated amount of doping components (calcium fluoride, nonstoichiometric titanium oxide, or zirconium dioxide) and subsequent high-temperature treatment. In the second case, the mechanochemical reinforcement was carried out with the direct introduction of a reinforcing component (non-micrometeometric titanium oxide or dicyrconium) into ultrafine fluorapatite obtained by precipitation from solution. The synthesized samples are certified using modern physico-chemical analysis methods. 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 materials meeting the required functional characteristics can be obtained by hardening fluorapatite with zirconium dioxide in an amount of 5 wt.% as well as due to the joint reinforcement of hydroxyapatite with calcium fluoride and titanium oxide in equal amounts (15 wt.%). Composite materials of the specified composition are thermally stable, have a constant phase composition, a dense uniform structure with a high degree of crystallinity with developed porosity, and are a promising material for further research with a view to introduction into medical practice.
Keywords: fluorapatite, hydroxyapatite, bioceramics, hardening, titanium oxide, zirconium dioxide, calcium fluoride, composite materials, microhardness.

Ekaterina A. Bogdanova – Ph. D., Leading Researcher, Laboratory of electrochemical devices for hydrogen energy, JSC «Giredmet», ORCID: 0000-0002-6947-5368
Vladimir M. Skachkov – Ph. D., Senior Researcher, Laboratory of heterogeneous processes chemistry, Institute of Solid State Chemistry of the Ural Branch of RAS, ORCID: 0000-0003-2551-3235

Поступила в редакцию/received: 10.07.2025; после рецензирования/revised: 17.08.2025; принята/accepted 20.08.2025.

1. Введение

Растущий спрос на стоматологические и ортопедические имплантаты, обусловленный активным образом жизни и увеличением ее продолжительности, обусловливает необходимость разработки современных материалов с улучшенной биосовместимостью и механической прочностью. Гидроксиапатит (ГАП) состава $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ на сегодняшний день является важнейшим материалом в ортопедии и стоматологии благодаря своему сходству с костными тканями [1, 2].

Однако, ГАП-керамика сама по себе хрупкая и не может хорошо работать в условиях высоких напряжений [2, 3]. Гидроксиапатит термически нестабильный материал, его высокотемпературная обработка неизбежно приводит к превращению кристаллической фазы в несколько аморфных фаз. При температуре от 600-800°C ГАП декарбонизируется, далее происходит разложение гидроксиапатита путем дигидроксилирования (800-900°C). При температуре 1050-1400°C происходит разложение на трикальцийфосфат и тетракальцийфосфат [2-4]. Многочисленные исследования, направленные на решение проблем прочности и термической стабильности, сходятся на том, что перспективным направлением является создание композитов из ГАП и материалов с высокими механическими свойствами [2, 3]. Наиболее часто в качестве высокопрочных компонентов композитов используют CaF_2, TiO_x, ZrO_2, Al_2O_3 и др. [5-8].

Известно, высокопрочное состояние также может быть достигнуто за счет перехода к наноструктурным материалам, что обеспечивает получение керамики с однородным строением, открытой пористостью, близкой к нулевой, небольшим размером кристаллов и повышенной прочностью [9-11]. В этой связи важную роль играет исходный порошок,

его качество, способ получения и подготовки, что будет в конечном итоге определять микроструктуру и свойства конечного продукта, поскольку керамика обладает способностью наследовать структуру при переходе от одной технологической стадии к другой [11].

В настоящей работе в качестве исходных компонентов для создания упрочненной биокерамики использовали гидроксиапатит (ГАП) и фторапатит (ФАП), полученные осаждением из раствора [12, 13]. Порошки, полученные данными способами, которые позволяют избежать увеличения размера частиц, снижения площади удельной поверхности и дефектности кристаллической решетки, происходящих при твердофазных реакциях, в большей степени подходят для получения керамики с однородной поликристаллической микроструктурой [11]. Использование для создания керамики наряду с ГАП фторапатита, являющегося его фторзамещенным аналогом, который также используется для создания костных каркасов и покрытий металлических имплантатов [14], обусловлено его большей прочностью и устойчивостью к воздействию агрессивных сред и температур [15-17].

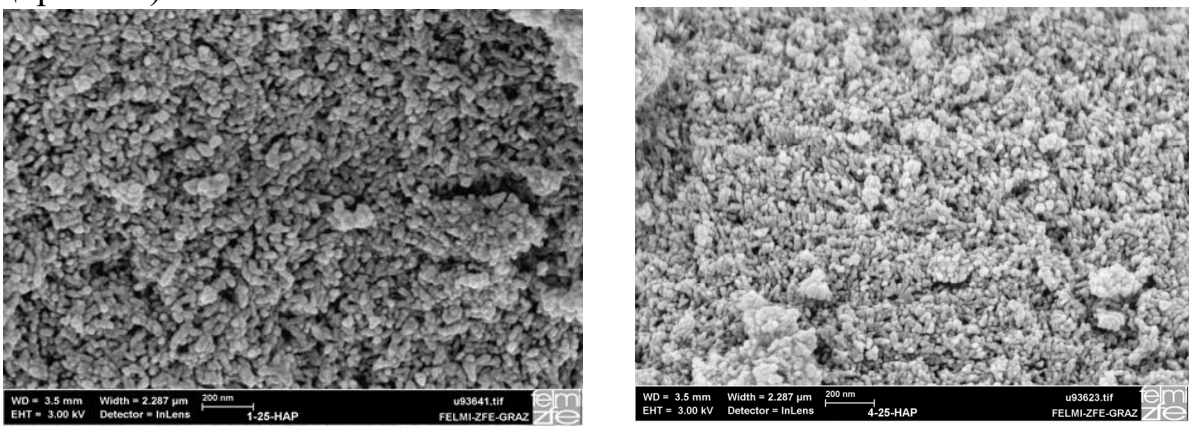
В качестве упрочняющих компонентов в работы были: фторид кальция CaF_2, который согласно проведенным ранее исследованиям при взаимодействии с ГАП под действием высоких температур обеспечивает образование фторапатита [18], улучшает спекаемость и фазовую стабильность, повышает активность остеобластов и способствует более быстрой минерализации, являясь дополнительным источником кальция и фторид-ионов [2, 16, 17]; диоксид циркония ZrO_2, который также представляет интерес с материаловедческой точки зрения, поскольку позволяет значительно улучшить механические свойства материала, повысить его стойкость, являясь при этом инертным материалом, что интерес является наиболее важным фактором при разработке материалов для ортопедических целей [19, 20]; и оксиды титана, которые в области ортопедии и восстановительной медицины также активно используются [21-23] поскольку являются биосовместимыми, биоинертным, не вызывающим побочных реакций материалами с повышенной механической прочностью, фотокаталитической активностью и бактерицидными свойствами [24-27].

Таким образом, в ходе работы оценивали влияние состава композиционной смеси и способа синтеза на прочностные характеристики биокерамики на основе фторапатита. Изучались структура и свойства керамических материалов на основе наноразмерного апатита с добавлением допирующих компонентов (фторид кальция, оксид титана, диоксид циркония), рассматривались особенности химического взаимодействия ГАП и ФАП с армирующими добавками при термической

обработке, их влияние на изменение свойств и структуры материала при отжиге.

2. Материалы и методы

Для получения упрочненных биоматериалов материалов на основе фторапатита методом механосинтеза в работе использовали два вида композиционных смесей. В первом случае композиционная смесь представляла собой наноразмерный ГАП состава $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ (площадь удельной поверхности S_{red} – 98,8 м^2/г; плотность ρ – 2,93 г/см^3; средний диаметр частиц d_{cal} ~ 20; см. рис. 1 а), полученный осаждением из раствора [12, 13], перемешанный совместно с порошками соответствующих добавок, вводимых в расчетном количестве (15 масс.% CaF_2, 10-15 масс.% TiO_x при армировании апатита оксидом титана, и 5-10 масс.% ZrO_2 при упрочнении биоматериала диоксидом циркония). Во втором случает композиционную смесь получали при непосредственном введении во фторапатит состава $Ca_{10}(PO_4)_6F_2$ (площадь удельной поверхности S_{red} – 144,8 м^2/г; плотность ρ – 1,89 г/см^3; средний диаметр частиц d_{cal} ~ 22 нм; см. рис. 1 б), полученный согласно [12, 13], расчетного количества добавок (15 масс.% CaF_2, 10-15 масс.% TiO_x при армировании апатита оксидом титана, и 5-10 масс.% ZrO_2 при упрочнении биоматериала диоксидом циркония).



а б

Рис. 1. Морфология наноструктурированных гидроксиапатита – $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ и фторапатита – $Ca_{10}(PO_4)_6F_2$, полученных осаждением из раствора [15].

В качестве допирующих компонентов использовали: нестехиометрический оксида титана TiO_x $(x = 1{,}5 \div 1{,}9)$, полученный обжигом титановой стружки при температуре 600°С в течение двух часов; диоксид циркония ZrO_2 (ч, ТУ 6-09-2486-77, размер частиц не более 0,5 мкм) и фторид кальция (х.ч, ТУ 6-09-01-572-79). Содержание армирующих

компонентов в системах $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - CaF_2 - TiO_x$, $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - CaF_2 - ZrO_2$ и $Ca_{10}(PO_4)_6F_2 - TiO_x$, $Ca_{10}(PO_4)_6F_2 - ZrO_2$ выбирали на основании ранее проведенных исследований [18, 28], согласно которым максимальное упрочнение при сохранении фазового состава и биоактивных свойств ГАП достигается при добавлении к нему 15 масс.% CaF_2, оптимальное содержание TiO_x в составе композита 10-15 масс.%, диоксида циркония ZrO_2 5-10 масс.%.

Исходные компоненты перемешивали без добавления гомогенизатора в вибрационной мельнице (MLW 4000 KM 1) с агатовыми ступкой и шариком в течение 30 мин. Полученные в результате механоактивации композиционные смеси формовали в таблетки 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 20 МПа. Обжиг исследуемых образцов производили в муфельной печи Nabertherm L 9/11 в интервале температур 25-1200°С с шагом 200°С и скоростью нагрева 10°С/мин, выдержкой 1 час в воздушной атмосфере, остывание вместе с печью.

Изменения фазового состава исследуемых материалов, происходящие в процессе высокотемпературной обработки, фиксировали рентгенофазовым анализом (РФА), который выполняли на дифрактометрах Shimadzu и ДРОН-2.0, излучение $CuK\alpha$, интервал углов $10° \le 2\Theta \le 70°$, шаг съемки 0,03°, время на точку 2 с, идентификацию фаз осуществили с помощью картотеки Powder Diffraction File JCPDSD-ICDD PDF2 [29].

Усадку прессовок при спекании оценивали по изменению геометрических параметров с помощью микрометра МК 0-25 мм. Измерение микротвердости композиционных материалов методом Виккерса проводили на микротвердомере ПМТ-3М с нагрузкой 0,98 Н (100 г) и временем нагружения 10 с. Морфологические особенности исследовали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на микроскопе JEOL JSM 6390 LA (Япония), коэффициент увеличения от ×5 до ×300000, разрешающая способность 3,0 нм при 30 кВ.

3. Результаты и обсуждение

Было изучено температурное поведение исследуемых систем $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - CaF_2 - TiO_x / ZrO_2$ и $Ca_{10}(PO_4)_6F_2 - TiO_x / ZrO_2$ в процессе отжига в широком интервале температур (200-1200°С). Согласно данным РФА исследуемые системы являются термически стабильными, поскольку не происходит характерного для фазы апатита, полученного осаждением из раствора, разложения на трикальций фосфат (ТКФ), состава $Ca_3(PO_4)_2$ при

температуре выше 800°С. В исследуемых системах следовые количества ТКФ были обнаружены лишь после отжига при 1200°С. Термическая стабильность обусловлена присутствием в составе композитов фазы фторапатита состава $Ca_{10}(PO_4)_6F_2$.

В случае системы $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - CaF_2 - TiO_x$ фторапатит согласно данным РФА образуется уже при 200°С вследствие взаимодействия ГАП и фторида кальция CaF_2, а при температуре 400°С полностью замещает гидроксиапатит. Результаты РФА свидетельствуют о том, что быстрее всего фазовые превращения, связанные с переходами ГАП в ФАП и нестехиометрического оксида титана в TiO_2, протекают в системе $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - CaF_2 - TiO_x$, которая приходит в равновесие при температуре 400°С и сохраняет постоянный фазовый состав (ФАП, CaF_2, TiO_x) до 1200°С.

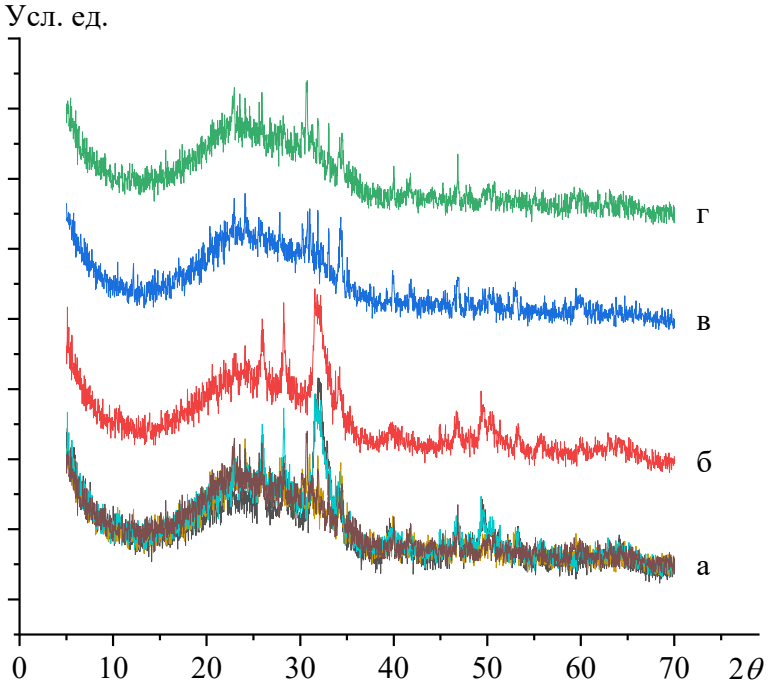


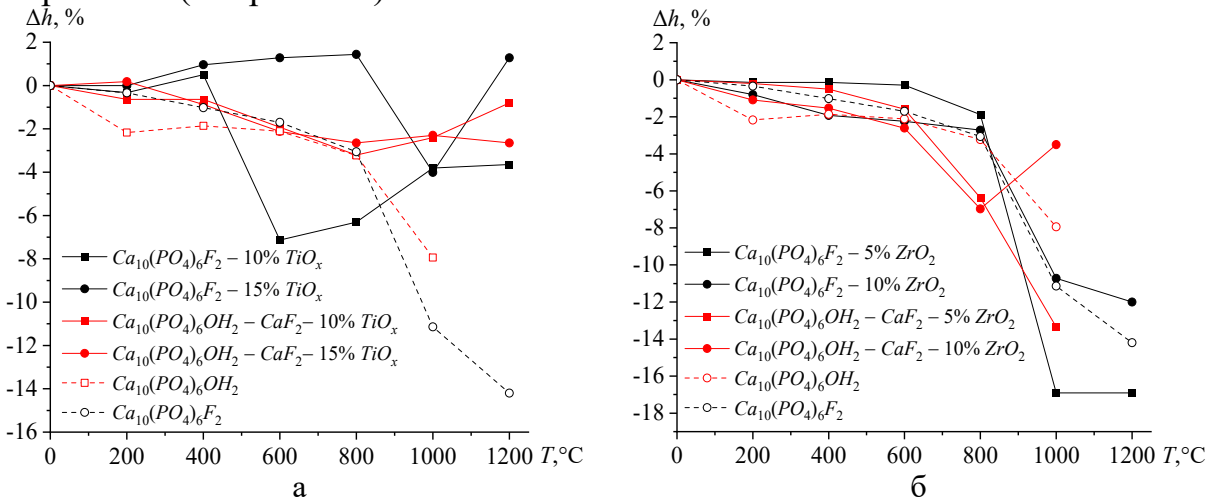
Рис. 2. Результаты рентгенофазового анализа композиционных материалов на основе фторапатита при разных температурах: а – исходный композит $Ca_{10}(PO_4)_6F_2 - 5\%ZrO_2$; б – исходный композит $Ca_{10}(PO_4)_6F_2 - 10\%ZrO_2$; в – композит $Ca_{10}(PO_4)_6F_2 - 5\%ZrO_2$ после отжига при 1200°С; г – композит $Ca_{10}(PO_4)_6F_2 - 10\%ZrO_2$ после отжига при 1200°С.

В композитах $Ca_{10}(PO_4)_6F_2 - TiO_x$ фазообразование, связанное с постепенным переходом нестехиометрического оксида TiO_x в диоксид титана TiO_2 происходит медленнее, присутствуют примесные фазы промежуточных продуктов (Ti_7O_{13}, Ti_4O_7 и др.), а постоянный состав (ФАП, CaF_2, TiO_2) достигается при температуре 800°С. После отжига при 1200°С

более ~95% титана представлено в виде TiO_2, но вместе с тем образуется до ~10% фторида кальция CaF_2, выделившегося из ФАП.

Данные РФА анализа композитов $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - CaF_2 - ZrO_2$ показывают, что взаимодействие в системе при температуре 200°С и выше также происходит с образование фазы фторапатита $Ca_{10}(PO_4)_6F_2$, но в отличие от композитов $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - CaF_2 - TiO_x$ замещение происходит не полностью, в составе образцов совместно присутствуют гидроксиапатит и фторапатит. Фазовый состав композиционных материалов $Ca_{10}(PO_4)_6F_2 - ZrO_2$ остается постоянным, примесная фаза CaF_2 (~10%) появляется после отжига при 1200°С (см. рис. 2). Диоксид циркония в данном случает выполняет роль стабилизатора, предотвращающего образование ТКФ.

Происходящие в процессе отжига композитов $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - CaF_2 - TiO_x / ZrO_2$ и $Ca_{10}(PO_4)_6F_2 - TiO_x / ZrO_2$ структурные разупорядочения, связанные с фазовыми переходами и присутствием армирующих компонентов, сопровождаются изменением линейных параметров (см. рис. 3 и 4). Анализ полученных данных указывает на то, что в интервале температур 200-800°С поведение системы $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - CaF_2 - TiO_x$ и $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - CaF_2 - ZrO_2$ определяется присутствием в составе композита гидроксиапатита и образованием фторапатита. поскольку оно аналогично температурному поведению стехиометрических ГАП и ФАП, для которых характерно монотонное снижение линейных параметров в процессе высокотемпературной обработки (см. рис. 3-4).



а б

Рис. 3. Линейная усадка исследуемых образцов в процессе обжига: а – исходные компоненты и композиты, допированные TiO_x; б – исходные компоненты и композиты на их основе, допированные ZrO_2.

Присутствие армирующих добавок в составе композитов начинает

оказывать влияние на протекание процессов спекания при дальнейшем обжиге, сопровождающимся увеличением массы и линейных размеров таблетированных образцов в интервале температур 800-1000°C.

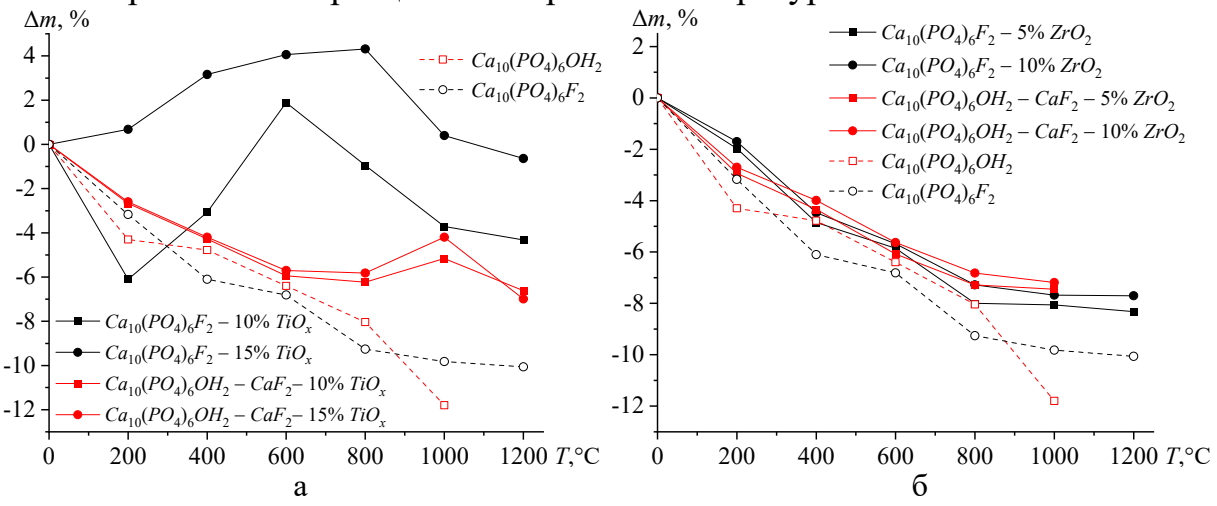


Рис. 4. Убыль массы исследуемых образцов в процессе обжига: а – исходные компоненты и композиты, допированные TiO_x; б – исходные компоненты и композиты на их основе, допированные ZrO_2.

Результаты анализа позволяют сделать вывод, что в системах $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - CaF_2 - TiO_x / ZrO_2$, где лимитирующей стадией является постепенное образование фторапатита, и $Ca_{10}(PO_4)_6F_2 - ZrO_2$, сохраняющей постоянный фазовый состав во всем интервале температур (см. рис. 2), протекание процессов спекания не так ярко выражено в отличие от композитов $Ca_{10}(PO_4)_6F_2 - TiO_x$, что способствует получению дисперсноупрочненного материала с равномерной плотной структурой (см. Таблицу 1 и рис. 5).

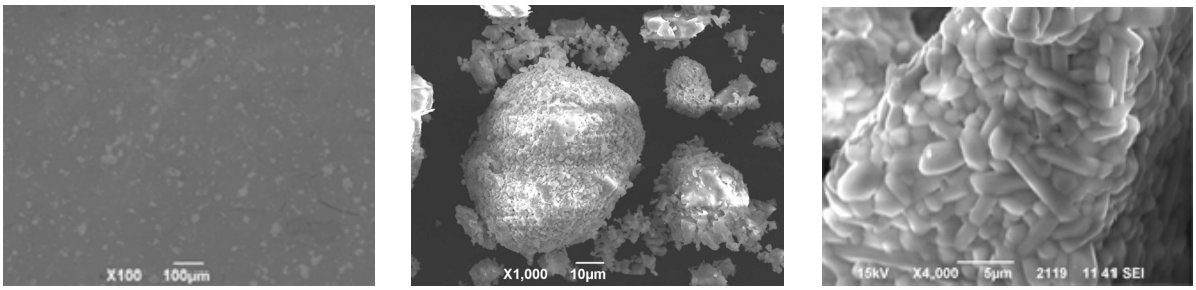
Таблица 1. Результаты оценки поверхностных характеристик образцов при 1000°C.

Исследуемый образец	Удельная поверхность, м^2/г	Площадь пор, м^2/г	Объем пор, см^3/г
$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - CaF_2 - TiO_x$	0,7269	1,0519	0,0006
$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - CaF_2 - ZrO_2$	1,1698	4,9090	0,0027
$Ca_{10}(PO_4)_6F_2 - ZrO_2$	3,2099	2,359	0,0150

В случае системы $Ca_{10}(PO_4)_6F_2 - TiO_x$ температурное поведение в большей степени определяется процессом перехода нестехиометрического оксида титана в диоксид титана и характеризуется резкими изменениями массы и линейных параметров (см. рис. 3-4), что сказывается на морфологии образцов и приводит к образованию трещин (см. рис. 6). Следует отметить, что увеличение содержания армирующей добавки до 15 масс.% способствует более равномерному спеканию.

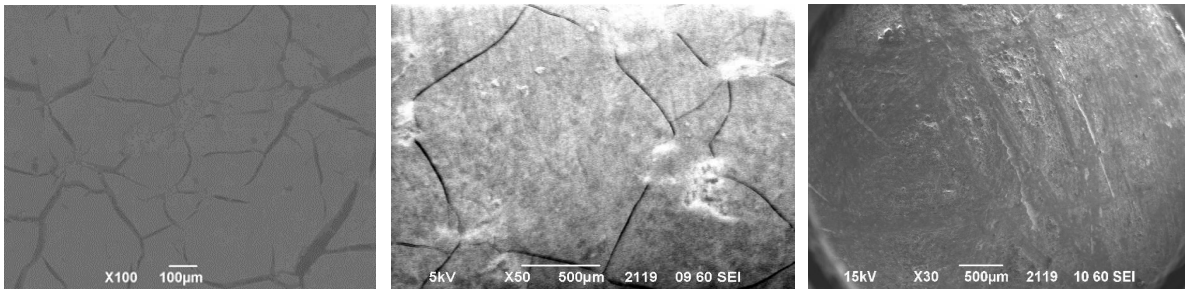
Происходящие в процессе спекания изменения параметров образца

сказываются на прочностных характеристиках исследуемых систем. Результаты измерения микротвердости исследуемых образцов представлены в Таблице 2.



а б в

Рис. 5. Морфология исследуемых образцов, отожженных при температуре 1000°С: а – $Ca_{10}(PO_4)_6F_2 - ZrO_2$ увеличение ×100; б – $Ca_{10}(PO_4)_6F_2 - ZrO_2$ увеличение ×1000; в – $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - CaF_2 - ZrO_2$ увеличение ×4000.



а б в

Рис. 6. Морфология поверхности таблетированных образцов исследуемых композиционных материалов после термообработки при 1000°С: а – ФАП-15% TiO_x; б – ГАП-15% CaF_2-10% TiO_x; в – ГАП-15% CaF_2-15% TiO_x.

Таблица 2. Микротвердость композиционных материалов на основе апатита при различных температурах.

Исследуемый образец	Твердость по Виккерсу (HV), МПа						
	25°С	200°С	400°С	600°С	800°С	1000°С	1200°С
ФАП-10% TiO_x	72	150	182	148	153	260	303
ФАП-15% TiO_x	86	117	200	193	130	293	306
ФАП-5% ZrO_2	90	89	253	198	157	473	517
ФАП-10% ZrO_2	76	112	215	214	170	395	312
ГАП-15% CaF_2-10% TiO_x	83	118	98	148	146	368	492
ГАП-15% CaF_2-15% TiO_x	72	111	143	149	185	410	675
ГАП-15% CaF_2-5% ZrO_2	62	138	118	206	282	384	-
ГАП-15% CaF_2-10% ZrO_2	79	142	98	167	276	351	-

Композиционные материалы на основе $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - CaF_2 - TiO_x / ZrO_2$ демонстрируют провал по микротвердости после термообработки при 400°С, при этой температуре происходит

перестройка структуры ГАП и потеря части кристаллической воды, кроме того присутствуют примесные фазы промежуточных продуктов. После отжига при температуре 800°С все исследуемые системы приходят в равновесие, и происходит значительный рост прочности композиционных материалов на основе ГАП и ФАП. Следует отметить, что композиционная керамика ФАП-15%TiO_x, несмотря на то, что набирается прочность в интервале температур 800-1200°С, растрескивается (см. рис. 6), при этом продолжая набирать твердость. Экспериментально установлено, что дисперсноупрочненную керамику удается получить при допировании ГАП и ФАП диоксидом циркония. В этом случае оптимальным составом с наилучшими прочностными характеристиками, обладающим постоянным фазовым составом, равномерной плотной структурой, сочетающим в себе термическую стабильность ФАП и упрочняющее действие диоксида циркония, является образец $Ca_{10}(PO_4)_6F_2-5\%ZrO_2$, который может быть использован для разработки на его основе композиционных материалов медицинского назначения. В случае допирования композитов нестехиометрическим оксидом титана TiO_x наиболее перспективными с точки зрения получения упрочненной биокерамики является система $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2-CaF_2-TiO_x$, при этом максимальные прочностные характеристики, достигаются при содержании армирующего компонента 15 масс.%. В случае композитов $Ca_{10}(PO_4)_6F_2-TiO_x$, несмотря на рост твердости образца в процессе обжига, морфологические особенности материала не позволяют использовать его в качестве упрочненной биокерамики испытывающей высокую механическую нагрузку.

4. Заключение

В ходе работы было оценено влияние состава исходных компонентов и способа синтеза на возможность получения упрочненной биокерамики на основе фторапатита. Изучена возможность получения биокомпозитов на основе фторапатита за счет упрочнения наноструктурированного осажденного ГАП посредством механохимического армирования его фторидом кальция и оксидами титана и циркония (15 масс.% CaF_2, 10-15 масс.% TiO_x при армировании апатита оксидом титана, и 5-10 масс.% ZrO_2 при упрочнении биоматериала диоксидом циркония), а также при непосредственном механохимическом армировании фторапатита оксидами титана и (10-15 масс.% TiO_x при армировании апатита оксидом титана и 5-10 масс.% ZrO_2 при упрочнении биоматериала диоксидом циркония).

В результате проведенных исследований выявлены особенности химического взаимодействия ГАП с армирующими добавками при термической обработке, их влияние на изменение свойств и структуры при

отжиге. Показано, что для композитов $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - CaF_2 - TiO_x / ZrO_2$ характерно более равномерное протекание процессов спекания, обусловленное постепенным образованием ФАП в ходе взаимодействия ГАП и фторида кальция в процессе обжига. Определены основные характеристики полученных материалов: фазовый состав, морфология, характеристики поверхности, линейная усадка и микротвердость.

Экспериментально установлено, что допирование нестехиометрическим титаном с целью получения упрочненной биокерамики на основе фторапатита предпочтительно проводить посредством механохимического синтеза осажденного ГАП совместно CaF_2 и TiO_x, в то время как при допировании апатита диоксидом циркония наилучшие характеристики показывают образцы, полученные при непосредственном введении упрочняющего компонента в матрицу фторапатита $Ca_{10}(PO_4)_6F_2$.

Анализ полученных данных позволил выделить наиболее перспективные для разработки упрочненной биокерамики композиты: $Ca_{10}(PO_4)_6F_2 - 5\%ZrO_2$ и $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - 15\%CaF_2 - 15\%TiO_x$. Композиционные материалы данного состава обладают плотной равномерной структурой с высокой степенью кристалличности, развитой поверхностью, что и делает их перспективным материалом для дальнейших исследований с целью внедрения в медицинскую практику.

Авторы выражают благодарность студентам 4-го курса кафедры физической и коллоидной химии «Уральского федерального университета им. первого Президента России Б.Н. Ельцина» Рябокрыс В.Д. и Папоротного О.В. за помощь в проведении экспериментов и подготовке образцов. Работа выполнена в соответствии с государственным заданием и планами НИР ФГБУН «Институт химии твердого тела Уральского отделения РАН» (№ 124020600007-8).

Библиографический список:

1. **Mondal, S.** Hydroxyapatite: A journey from biomaterials to advanced functional materials / S. Mondal, S. Park, J. Choi et al. // Advances in Colloid and Interface Science. – 2023. – V. 321. – Art. № 103013. – 27 p. DOI: 10.1016/j.cis.2023.103013.

2. **Баринов, С.М.** Биокерамика на основе фосфатов кальция / С.М. Баринов, В.С. Комлев. – М.: Наука, 2006. – 204 с.

3. **Gholamzadeh, M.** The effect of heat treatment on the microstructure and mechanical properties of plasma-sprayed functionally graded hydroxyapatite/titanium coatings / M. Gholamzadeh, F. Karimi, N. Gholamzadeh et al. // Surface and Coatings Technology. – 2025. – V. 513. – Art. № 132495. – 13 p. DOI:10.1016/j.surfcoat.2025.132495.

4. **Singh, A.** Influence of post coating heat treatment on microstructural, mechanical and electrochemical corrosion behaviour of vacuum plasma sprayed reinforced hydroxyapatite coatings / A. Singh, G. Singh, V. Chawla // Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials. – 2018. – V. 85. – P. 20-36. DOI: 10.1016/j.jmbbm.2018.05.030.

5. **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 et al. // Biomaterials. – 2002. – V. 23. – I. 20. – P. 4113-4121. DOI: 10.1016/s0142-9612(02)00150-3.

6. **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.
7. **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.
8. **Mobasherpour, I.** Effect of the addition ZrO_2-Al_2O_3 on nanocrystalline hydroxyapatite bending strength and fracture toughness / I. Mobasherpour, M. Hashjin Solati, 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.
9. **Петракова, Н.В.** Уплотнение нанопорошков гидроксиапатита с применением гидростатического прессования / Н.В. Петракова, С.М. Баринов, Е.В. Евстратов и др. // Материаловедение. – 2016. – № 11. – С. 35-41.
10. **Бакунова, Н.В.** Влияние термообработки на спекание и прочность керамики из нанопорошков гидроксиапатита / Н.В. Бакунова, С.М. Баринов, В.М. Иевлев и др. // Материаловедение. – 2010. – № 12. – С. 11-15.
11. **Сафронова, Т.В.** Керамические материалы на основе гидроксиапатита, полученные из растворов различной концентрации / Т.В. Сафронова, М.А. Шехирев, В.И. Путляев, Ю.Д. Третьяков // Неорганические материалы. – 2007. – Т. 43. – № 8. – С. 1005-1014.
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. **Пат. 2652193 Российская Федерация, МПК C01B25/32.** Способ получения суспензии апатита / Богданова Е.А., Сабирзянов Н.А., Скачков В.М.; заявитель и патентообладатель Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии твердого тела УрО РАН. – № 2017113484; заявл. 19.04.17; опубл. 25.04.18, Бюл. № 12. – 5 с.
14. **Панкратов, А.С.** Проблемы биоинтеграции микро- и нанокристаллического гидроксиапатита и подходы к их решению / А.С. Панкратов, И.С. Фадеева, В.В. Минайчев и др. // Гены и клетки. – 2018. – Т. 13. – № 3. – С. 46-51. DOI: 10.23868/201811032.
15. **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.
16. **Chen, Y.** Thermal and chemical stability of fluorohydroxyapatite ceramics with different fluorine contents / Y. Chen, X. Miao // Biomaterials. – 2005. – V. 26. – I. 11. – P. 1205-1210. DOI: 10.1016/j.biomaterials.2004.04.027.
17. **Zang, M.** Characterization, mechanical properties, corrosion behavior and bone-like apatite formation ability of fluorine substituted hydroxyapatite coating / M. Zang, L. Li, X. Sun et al. // Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials. – 2024. – V. 151. – Art. № 106364. – 8 p. DOI: 10.1016/j.jmbbm.2023.106364.
18. **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.
19. **Singh, A.** Influence of post coating heat treatment on microstructural, mechanical and electrochemical corrosion behaviour of vacuum plasma sprayed reinforced hydroxyapatite coatings / A. Singh, G. Singh, V. Chawla // Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials. – 2018 – V. 85. – P. 20-36. DOI: 10.1016/j.jmbbm.2018.05.030.
20. **Niranjan, C.A.** Effect of Al_2O_3 and ZrO_2 nanoparticles on microstructure and mechanical properties of Mg-AZ91 hybrid nanocomposites / C.A. Niranjan, K. Siddhartha, S. Srinivas et al. // Materials Today Communications. – 2024 – V. 41. – Art. № 110988. – 10 p. DOI: 10.1016/j.mtcomm.2024.110988.
21. **Rempel, S.V.** Impact of titanium monoxide stoichiometry and heat treatment on the properties of TiO_y/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.
22. **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 et al. // Inorganic Materials. – 2016. – V. 52. – I. 5. – P. 476-482. DOI: 10.1134/S0020168516050137.
23. **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 et al. // Mendeleev Communications. – 2016. – V. 26. – I. 6. – P. 543-545. DOI:

10.1016/j.mencom.2016.11.029.
24. **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.
25. **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.
26. **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
27. **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 et al. // Journal of Alloys and Compounds. – 2018. – V. 764. – P. 987-1002, DOI: 10.1016/j.jallcom.2018.06.132.
28. **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.
29. Powder Diffraction File JCPDS-ICDD PDF-2 (Set 1-47). (Release, 2016). – Режим доступа: www.url: https://www.icdd.com/pdf-2/. – 15.04.2025.

References:

1. Mondal S., Park S., Choi J. et al. Hydroxyapatite: a journey from biomaterials to advanced functional materials, *Advances in Colloid and Interface Science,* 2023, vol. 321, art. no. 103013, 27 p. DOI: 10.1016/j.cis.2023.103013.
2. Barinov S.M., Komlev V.S. *Biokeramika na osnove fosfatov kal'tsiya* [Calcium phosphate bioceramics]. Moscow, Nauka Publ., 2006, 204 p. (In Russian).
3. Gholamzadeh M., Karimi F., Gholamzadeh N. et al. The effect of heat treatment on the microstructure and mechanical properties of plasma-sprayed functionally graded hydroxyapatite/titanium coatings, *Surface and Coatings Technology*, 2025, vol. 513, art. no. 132495, 13 p. DOI:10.1016/j.surfcoat.2025.132495.
4. Singh A., Singh G., Chawla V. Influence of post coating heat treatment on microstructural, mechanical and electrochemical corrosion behaviour of vacuum plasma sprayed reinforced hydroxyapatite coatings, *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials,* 2018, vol. 85, pp. 20-36. DOI: 10.1016/j.jmbbm.2018.05.030.
5. Kim H-W., Noh Y-J., Koh Y-H. et al. 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.
6. 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.
7. 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.
8. Mobasherpour I., Hashjin Solati M., 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.
9. Petrakova N.V., Barinov S.M., Evstratov E.V. et al. Uplotnenie nanoporoshkov gidroksiapatita s primeneniem gidrostaticheskogo pressovaniya [Compaction of hydroxyapatite nanopowders using hydrostatic pressing], *Materialovedenie [Materials Science]*, 2016, no. 11, pp. 35-41. (In Russian).
10. Bakunova N.V., Barinov S.M., Ievlev V.M. et al. Vliyanie termoobrabotki na spekanie i prochnost` keramiki iz nanoporoshkov gidroksiapatita [Effect of heat treatment on sintering and strength of ceramics made of hydroxyapatite nanopowders], *Materialovedenie [Materials Science]*, 2010, no 12, pp. 11-15. (In Russian).
11. Safronova T.V., Shekhirev M.A., Putlyaev V.I., Tret'yakov Yu.D. Hydroxyapatite-based ceramic materials prepared using solutions of different concentrations, *Inorganic Materials*, 2007, vol. 43, no. 8, pp. 901-909. DOI: 10.1134/S0020168507080158.
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. Sabirzyanov N.A., Bogdanova E.A., Skachkov V.M. Sposob polucheniya suspenzii apatita [Method of

preparing apatite suspension]. Patent RF, no. 2652193, 2018. (In Russian).
14. Pankratov A.S., Fadeeva I.S., Minaychev V.V. et al. Problemy biointegracii micro i nanokristallichekogo gidroksiapatita i podkhody k ikh resheniyu [A biointegration of micro and nanocrystalline hydroxyapatite: problem and perspectives], *Geny i kletki [Genes and Cells]*, 2018, vol. 13, no. 3, pp. 46-51. DOI: 10.23868/201811032. (In Russian).
15. 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.
16. Chen Y., Miao X. Thermal and chemical stability of fluorohydroxyapatite ceramics with different fluorine contents, *Biomaterials*, 2005, vol. 26, issue 11, pp. 1205-1210. DOI: 10.1016/j.biomaterials.2004.04.027.
17. Zang M., Li L., Sun X. et al. Characterization, mechanical properties, corrosion behavior and bone-like apatite formation ability of fluorine substituted hydroxyapatite coating, *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials,* 2024, vol. 151, art. no. 106364, 8 p. DOI: 10.1016/j.jmbbm.2023.106364.
18. Bogdanova E.A., Skachkov V.M., Skachkova O.V., Sabirzyanov N.A. Effect of high temperatures on the microstructure and properties of fluorine-containing hydroxyapatite-based materials, *Inorganic Materials*, 2020, vol. 56, issue 2, pp.172-177. DOI: 10.1134/S002016852002003X.
19. Singh A., Singh G., Chawla V. Influence of post coating heat treatment on microstructural, mechanical and electrochemical corrosion behaviour of vacuum plasma sprayed reinforced hydroxyapatite coatings, *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, 2018, vol. 85, pp. 20-36. DOI: 10.1016/j.jmbbm.2018.05.030.
20. Niranjan C.A., Siddhartha K., Srinivas S. et al. Effect of Al_2O_3 and ZrO_2 nanoparticles on microstructure and mechanical properties of Mg-AZ91 hybrid nanocomposites, *Materials Today Communications*, 2024, vol. 41, art. no. 110988, 10 p. DOI:10.1016/j.mtcomm.2024.110988.
21. 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.
22. Rempel S.V., Bogdanova E.A., Valeeva A.A. et al 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.
23. Rempel S.V., Valeeva A.A., Bogdanova E.A. et al.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.
24. 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.
25. 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.
26. 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.
27. He Y., Zhang Y., Jiang Y. et al.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.
28. 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).
29. Powder Diffraction File JCPDS-ICDD PDF-2 (Set 1-47). (Release, 2016). Available at: www.url: https://www.icdd.com/pdf-2/ (accessed 15.04.2025).