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

Исследование физико-химических свойств композиционных материалов на основе гидроксиапатита при допировании его индивидуальными веществами и их комбинациями

К.И. Сабанин[2], В.М. Скачков[1], Е.А. Богданова[3], Н.А. Сабирзянов[1]

[1]ФГБУН «Институт химии твердого тела Уральского отделения РАН»
620108, Россия, Екатеринбург, ул. Первомайская, 91
[2]ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»
620002, Россия, Екатеринбург, ул. Мира, 19
[3]АО «Гиредмет»
111524, Россия, Москва, ул. Электродная, 2
skachkov@ihim.uran.ru

DOI: 10.26456/pcascnn/2025.17.875

Аннотация: В работе изучено влияние армирующих добавок оксидов титана и циркония, как в индивидуальном порядке, так и при их совместном воздействии, на физико-химические свойства дисперсно-упрочненных композиционных материалов на основе наноразмерного гидроксиапатита, полученного осаждением из раствора, при последующей термообработке в широком интервале температур: 25-1200°C. Исследуемые композиционные материалы были получены посредством механохимического синтеза при одновременном смешении и измельчении материалов. Синтезированные образцы аттестованы методами рентгенофазового, дифференциального термического и дисперсионного анализа. Показано влияние качественного и количественного состава композиционного материала на протекание процессов спекания, прочностные характеристики и морфологию исследуемых образцов. Экспериментально установлено, что введение армирующих добавок, как в индивидуальном виде, так и в случае их комбинации, позволяет термически стабилизировать материал вплоть до температур ~1200°C, сохранив постоянный фазовый состав, предотвратив разложение гидроксиапатита на трикальций фосфат. Показано, что присутствие диоксида циркония в составе образца позволяет значительно повысить предел прочности материала на сжатие. Но вместе с тем установлено, что совместное присутствие оксидов титана и циркония в керамическом материале приводит к снижению микротвердости композита, что в случае данных добавок делает более перспективным использование двойных композитов в качестве материалов медицинского назначения.

Ключевые слова: гидроксиапатит, нестехиометрический оксид титана, диоксид циркония, композиционные биоматериалы, микротвердость.

Сабанин Кирилл Игоревич –магистрант 1 курса обучения кафедры экспериментальной физики Уральского федерального университета им. первого Президента России Б. Н. Ельцина
Скачков Владимир Михайлович – к.х.н., старший научный сотрудник лаборатории химии гетерогенных процессов, ФГБУН «Институт химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук»
Богданова Екатерина Анатольевна – к.х.н., ведущий научный сотрудник лаборатории материалов и технологий четвертого энергетического перехода, АО «Гиредмет»
Сабирзянов Наиль Аделевич – д.т.н., главный научный сотрудник, заведующий лабораторией химии гетерогенных процессов, ФГБУН «Институт химии твердого тела Уральского отделения РАН»

Original paper

Investigation of the physicochemical properties of composite materials based on hydroxyapatite doped with individual substances and their combinations

K.I. Sabanin[2], V.M. Skachkov[1], E.A. Bogdanova[3], N.A. Sabirzyanov[1]

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

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

[3]*JSC «Giredmet», Moscow, Russia*

DOI: 10.26456/pcascnn/2025.17.875

Abstract: The paper studies the effect of reinforcing additives of titanium and zirconium oxides, as in individually and with their combined effect, on the physico-chemical properties of dispersed-hardened composite materials based on nanoscale hydroxyapatite obtained by precipitation from solution, followed by a heat treatment over a wide temperature range from 25 to 1200°C. The composite materials under study have been obtained by means of mechanochemical synthesis with simultaneous mixing and grinding of materials. The synthesized samples were certified by X-ray phase analysis, differential thermal analysis, and dispersion analysis. The influence of the qualitative and quantitative composition of the composite material on the sintering processes, strength characteristics and morphology of studied samples is shown. It has been experimentally established that the introduction of reinforcing additives, both individually and in combination, makes it possible to thermally stabilize the material up to temperatures of ~1200°C, while maintaining a constant phase composition, preventing the decomposition of hydroxyapatite into tricalcium phosphate. It is shown that the presence of zirconium dioxide in the sample composition makes it possible to significantly increase the compressive strength of the material. However, it was found that the combined presence of titanium and zirconium oxides in the ceramic material leads to a decrease in the microhardness of the composite, which in the case of these additives makes the use of double composites as medical materials more promising.

Keywords: hydroxyapatite, nonstoichiometric titanium oxide, zirconium dioxide, composite biomaterials, microhardness.

Kirill I. Sabanin – 1st year graduate student, Department of Experimental Physics; Ural Federal University named after the first President of Russia B. N. Yeltsin, ORCID: 0009-0007-7006-5044

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

Ekaterina A. Bogdanova – Ph. D., Leading Researcher, Laboratory of materials and technologies of the fourth energy transition, JSC «Giredmet», ORCID: 0000-0002-6947-5368

Nail A. Sabirzyanov – Dr. Sc., Chief Researcher, Laboratory of heterogeneous processes chemistry, Institute of Solid State Chemistry of the Ural Branch of RAS, ORCID: 0000-0002-0304-8160

Поступила в редакцию/received: 28.06.2025; после рецензирования/revised: 01.09.2025; принята/accepted 06.09.2025.

1. Введение

За последние десятилетия в области разработки медицинских имплантатов был достигнут значительный технологический и научный прогресс. Однако до сих пор не удалось создать идеальный материал для ортопедических или стоматологических имплантатов [1, 2]. Долгое время имплантаты изготавливались из лёгких металлов (титан, магний и их сплавы), но их модуль упругости слишком высок по сравнению с натуральной костной тканью человека [3, 4], что приводит к резорбции границы между костью и имплантатом из-за экранирования напряжений, отсутствию надлежащего сращения имплантата с прилегающими костными/мышечными тканями. Кроме того, металлические имплантаты не обладают коррозионной стойкостью, усталостной прочностью и

биоактивностью, что вызывает послеоперационные осложнения. Чтобы избежать этого, материал имплантата должен обладать механическими свойствами, схожими с натуральной костью, быть биосовместимым, химически стойким, прочным, адаптируемым, простым в обработке и т.д. [1] В этой связи необходимость разработки более качественных альтернативных материалов для биомедицинских имплантатов является одной из основных задач материаловедения.

Среди биоактивных материалов в биомедицинских целях для имплантации и восстановления костной ткани широко используется гидроксиапатит (ГАП) – $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$. Однако он тоже имеет ряд ограничений [2], таких как низкая несущая способность, трудности с приданием необходимой формы и склонность к миграции из места имплантации, поэтому его используют в сочетании с полимерами, упрочняющими компонентами для создания композитных материалов с целью улучшения механических характеристик для соответствия современным требованиям, предъявляемым к биоматериалам в области биомедицины [1, 2, 5-10]. Хорошие механические свойства и биосовместимость являются одними из наиболее важных параметров при разработке любого биомедицинского материала и играют ключевую роль в эффективности и сроке службы производимых имплантатов.

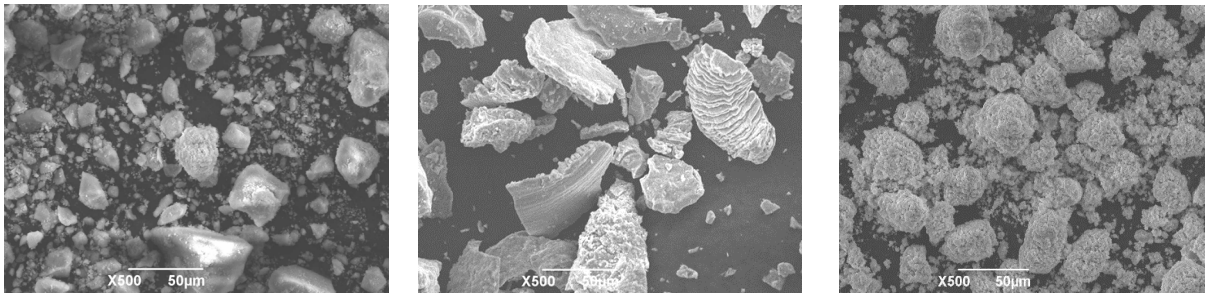
Авторы имеют большой опыт работы в области разработки композиционных биоактивных материалов на основе ГАП с улучшенными прочностными характеристиками, достичь которых удавалось за счет армирования матричной фазы биогенными элементами и их комбинациями [11, 12].

С целью продолжения исследований в данном направлении в настоящей работе была проведена оценка влияния допирующих добавок оксидов титана TiO_x и циркония ZrO_2, как в индивидуальном виде, так и при совместном присутствии, на физико-химические свойства. В том числе и прочностные, композиционных материалов 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).

2. Материалы и методы

Механохимический синтез композиционных материалов $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - TiO_x - ZrO_2$ на основе наноструктурированного осажденного ГАП [13] с расчетным количеством добавок нестехиометрического диоксида титана TiO_x (15 масс.%) и диоксида циркония ZrO_2 (5-10 масс.%) проводился в вибрационной мельнице (MLW 4000 KM 1) при одновременном смешивании и измельчении исходных

компонентов (см. рис. 1). Нестехиометрический диоксид титана TiO_x (где x=1,83÷19) получали при сжигании металлического титана при температуре 600-800°С на воздухе. Стехиометрический ГАП $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$, двойные композиты $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - 15\%TiO_x$ и $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - 10\%ZrO_2$ использовали в качестве контрольных образцов.



а б в

Рис. 1. Морфология исходных веществ и композитов: а – гидроксиапатит $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ [14]; б – нестехиометрический оксид титана TiO_x; в – диоксид циркония ZrO_2.

Формование таблеток из исследуемых порошковых образцов массой 0,5-1,0 г проводили одноосным двусторонним прессованием без введения связующего в цилиндрической стальной пресс-форме диаметром10 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. Предел прочности на сжатие определяли при комнатной температуре на электромеханической универсальной испытательной машине Liangong Group CMT-5L (КНР) с автоматическим управлением и обработкой данных на ПК программой MaterialTest 3.0, класс точности 0,5, максимальная нагрузка 5 кН (~500 кг). Скорость

перемещения траверсы нагружающего устройства составляла 1 мм/мин. Сжатию подвергались образцы цилиндрической формы (высота – 5,0±1,0; диаметр – 10,0±0,25 мм) после высокотемпературной обработки при 1000-1200°С.

3. Результаты и обсуждение

В результате механохимического синтеза получены композиционные смеси $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - 15\%TiO_x - 5\%ZrO_2$ и $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - 15\%TiO_x - 10\%ZrO_2$. Исследуемые порошковые образцы, согласно результатам измерений методом лазерной дифракции, имеют довольно широкий диапазон распределения частиц. Гистограммы распределения частиц по размерам для композиционных материалов, содержащих диоксид циркония $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - ZrO_2$ и $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - TiO_x - ZrO_2$, в отличие от системы $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - 15\%TiO_x$, представляют собой типичные одномодальные кривые и обнаруживают сходный со стехиометрическим ГАП характер распределения (см. рис. 2).

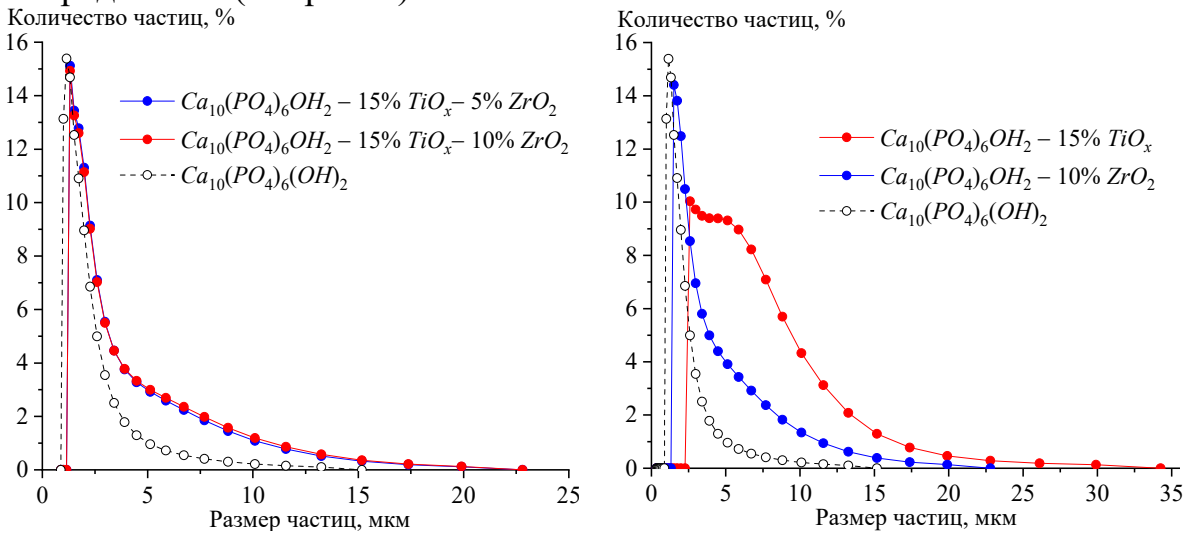


Рис. 2. Распределение частиц исследуемых порошковых образцов по размерам в сопоставлении со стехиометрическим ГАП: а – тройные композиты $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - TiO_x - ZrO_2$; б – двойные композиты $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - TiO_x / ZrO_2$.

Средние размеры частиц, определенные методом лазерной дифракции, приведены в Таблице 1. Более равномерное распределение частиц по всему объему образца в системах $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - ZrO_2$ и $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - TiO_x - ZrO_2$ по сравнению с двойным композитом $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - TiO_x$ должно способствовать получению более плотной однородной керамики.

С целью получения керамических материалов был проведен ступенчатый обжиг исследуемых композиционных смесей

$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - TiO_x - ZrO_2$ и образцов сравнения. Морфологическими особенностями как исследуемых $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - TiO_x - ZrO_2$, так и контрольных образцов $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ и $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - TiO_x$ и $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - ZrO_2$ при 1000°С являются ориентированная укладка зерен, образование перемычек между отдельными элементами микроструктуры и канальных пор при снижении общей пористости керамики, свидетельствующие о прохождении процессов жидкофазного спекания (см. рис. 3).

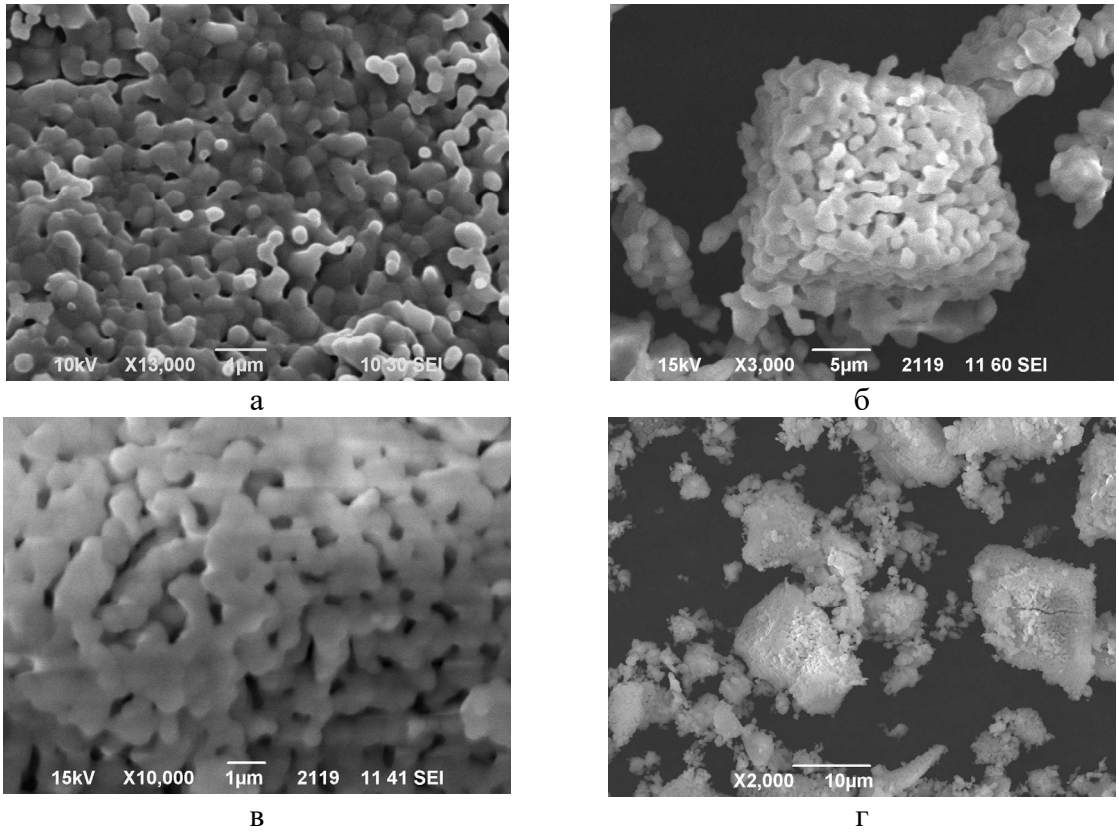
Таблица 1. Результаты дисперсионного анализа порошковых композиционных материалов при 25°С.

Образец	Размер частиц, мкм			
	Без ультразвукового воздействия		Ультразвуковое воздействие, 2 мин	
	Основной	Средний	Основной	Средний
ZrO_2	1,59	0,80	0,58	0,49
TiO_x	5,26	7,34	1,14	1,70
$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$	1,77	1,42	0,29	0,14
$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - 15\%TiO_x$	5,52	4,60	5,10	4,24
$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - 10\%ZrO_2$	6,07	5,24	5,05	4,20
$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - 15\%TiO_x - 5\%ZrO_2$	2,75	1,92	–	–
$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - 15\%TiO_x - 10\%ZrO_2$	2,81	1,93	–	–

Изменения фазового состава в процессе обжига, оцененные методом РФА (см. Таблицу 2), их сопоставление с результатами контрольных образцов, позволяют сделать вывод, что введение допирующих добавок, в частности оксидов титана и циркония, замедляет процесс разложения ГАП, полученного осаждением из раствора, на трикальций фосфат (ТКФ), сохраняя исходный состав матричной фазы $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ до 1000-1200°С, что должно благоприятно сказаться на биоактивности материала.

Результаты термогравиметрического анализа исходных компонентов и полученных в результате механохимического синтеза порошковых композиционных смесей свидетельствуют о том, что исследуемые вещества термически стабильны. Характер кривых ДТА двойных и тройных композиционных материалов, содержащий в своем составе нестехиометрический оксид титана TiO_x аналогичен характеру кривой матричной фазы $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$, сохраняются эффекты, связанные с потерей воды на первоначальном этапе нагрева. При дальнейшем нагреве взаимодействие в тройной системе $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - TiO_x - ZrO_2$ так же, как и в двойных композитах $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - TiO_x$ не сопровождается

дополнительными выраженными термическими эффектами, характерными, например, для индивидуального нестехиометрического оксида титана TiO_x (см. рис. 4).



а б в г

Рис. 3. Морфология исследуемых образцов, отожженных при 1000°С: а – $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$; б – двойной композит $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - TiO_x$; в – двойной композит $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - ZrO_2$; г – тройной композит $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - TiO_x - ZrO_2$.

Характер кривой ДТА двойного композита $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - ZrO_2$ в большей степени определяется температурным поведением диоксида циркония, сохраняя при этом эффекты, связанные с потерей воды в структуре ГАП, на первоначальном этапе нагрева. Вместе с тем совместное присутствие армирующих добавок TiO_x и ZrO_2 в составе композита как в индивидуальном виде, так и при совместном присутствии, оказывает влияние на протекание процессов спекания и уплотнения материала в системе (см. рис. 5).

Усадка как тройного, так и двойных композиционных материалов, содержащих TiO_x, протекает более равномерно по сравнению со стехиометрическим ГАП, отсутствует резкое уменьшение линейных параметров на начальном этапе нагрева, связанное с потерей адсорбированной воды, а также уплотнение материала, вызванной разложением ГАП на ТКФ выше 800°С. В системе $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - TiO_x - ZrO_2$ процесс усадки при температурах выше 800°С

замедляется по сравнению с $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - TiO_x$, вследствие сопровождающегося ростом массы образца доокисления нестехиометрического оксида титана, (см. рис. 5 а), протекающего медленнее из-за присутствия ZrO_2. Наибольшее влияние на спекание и уплотнение материала, согласно полученным данным, оказывает присутствие в составе образца диоксида циркония в индивидуальном виде.

Таблица 2. Результаты РФА исследуемых образцов при различных температурах.

Исследуемый образец	Фазовый состав при различных температурах, °С					
	25	200	600	800	1000	1200
$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$	ГАП			ГАП, ТКФ		ТКФ
$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - 10\%ZrO_2$	ГАП, ZrO_2			ГАП, ZrO_2		
$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - 15\%TiO_x$	ГАП, TiO_x			ГАП, TiO_2		
$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - 15\%TiO_x - (5-10)\%ZrO_2$	ГАП, TiO_x, ZrO_2			ГАП, TiO_x, TiO_2, ZrO_2	ГАП, TiO_2, ZrO_2	

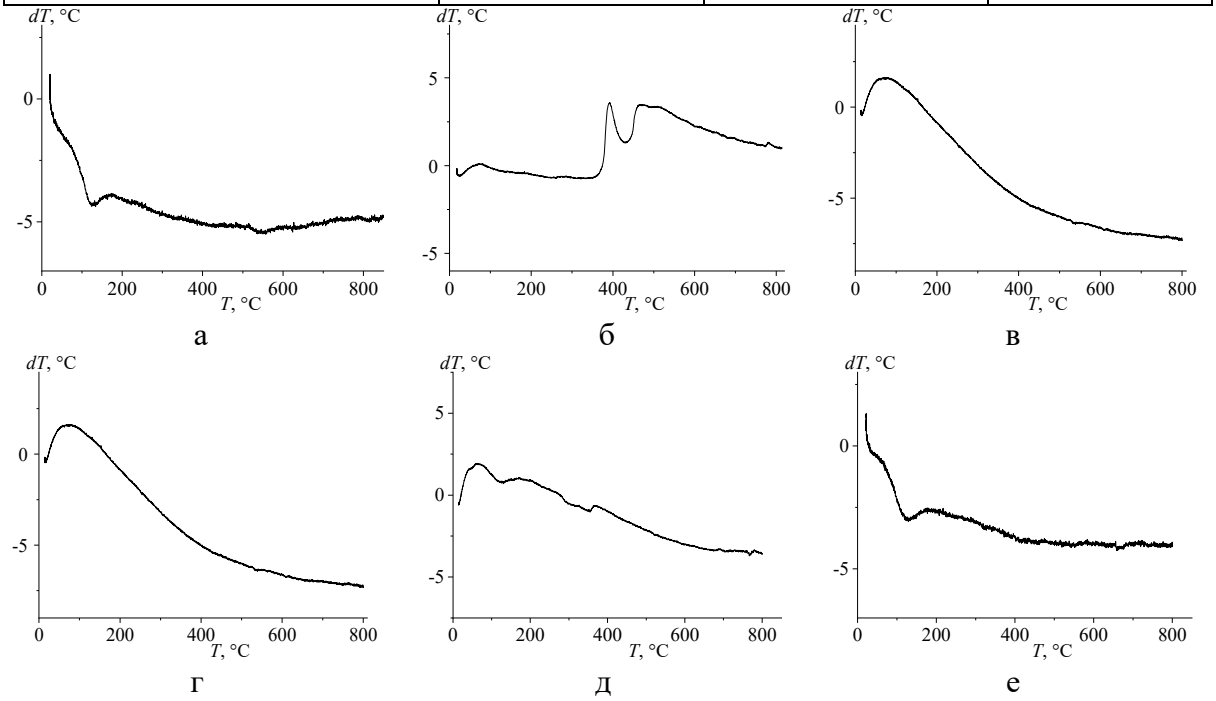


Рис. 4. Термограммы исходных веществ и композитов: а – ГАП; б – нестехиометрический оксид титана TiO_x; в – диоксид циркония ZrO_2; г – композиционный материал $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - TiO_x$; д – композиционный материал $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - ZrO_2$; е – композиционный материал $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - TiO_x - ZrO_2$.

Влияние диоксида циркония ZrO_2, который, как правило, используют для улучшения механических свойств [7, 8], хорошо проявилось при оценке предела прочности композиционных материалов на сжатие (см. Таблицу 3). Экспериментально установлено, что, несмотря на то, что совместное ведение в состав композиционного материала оксидов титана и

циркония позволяет повысить предел прочности, в данном случает наибольшее положительное влияние оказывает дисперсное упрочнение диоксидом циркония ZrO_2, предел прочности которого в индивидуальном состоянии ~500 МПа (при 1000°C).

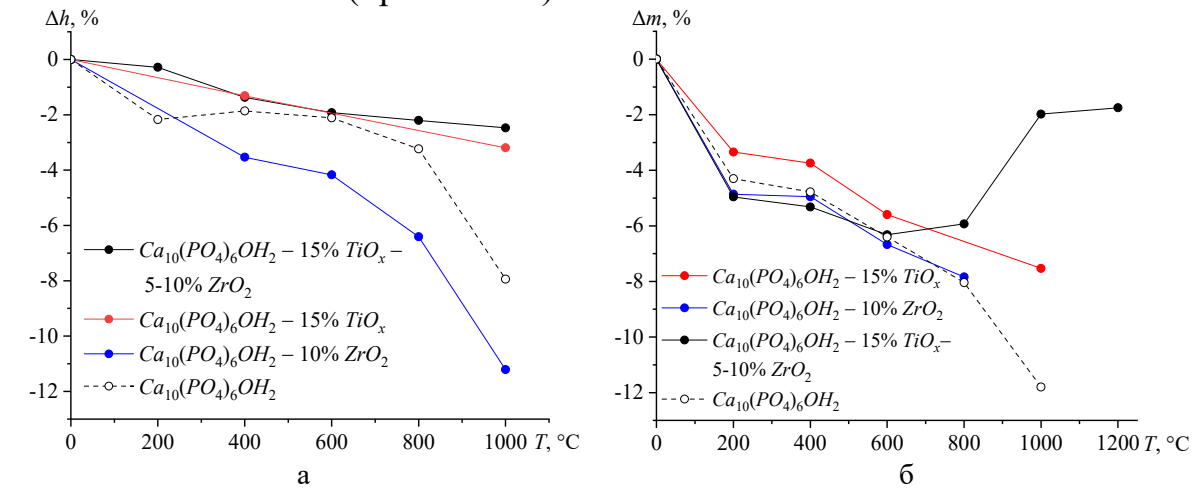


Рис. 5. Изменение параметров образцов в процессе обжига: а – линейная усадка; б – убыль массы.

Таблица 3. Результаты оценки пределов прочности на сжатие керамических композиционных материалов, отожженных при 1200°C.

Исследуемый образец	Предел прочности на сжатие (σ_{compr}), МПа
$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - 15\%TiO_x$	139
$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - 15\%TiO_x - 5\%ZrO_2$	375
$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - 15\%TiO_x - 10\%ZrO_2$	363
$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - 10\%ZrO_2$	550

Также было исследовано влияние TiO_x и ZrO_2 на микротвердость матричной фазы $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$. Сопоставление полученных результатов для тройного композита $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - TiO_x - ZrO_2$ с данными образцов сравнения, указывает на то, что введение армирующих добавок как в индивидуальном виде, так и в случае их сочетанного действия, позволяет значительно повысить прочность стехиометрического ГАП (см. рис. 6).

Однако, микротвердость тройного композита в области температур 400-1000°C, ниже, чем у двойного композита $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - TiO_x$. Процесс перехода нестехиометрического титана TiO_x в диоксид титана TiO_2 и связанные с ним структурные разупорядочения из-за присутствия допирующей добавки ZrO_2, согласно данным РФА (см. Таблицу 2) протекают медленнее, чем в двойной системе, что приводит к снижению характеристик материла, которые достигают своего максимального значения только при 1200°C. Двойной композит $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - ZrO_2$,

несмотря на активно протекающие за счет присутствия оксида циркония, процессы уплотнения и спекания (см. рис. 5), по параметрам микротвердости в интервале температур 25-800°С уступает системам, содержащим нестехиометрический оксид титана, достигая максимального значения при 1000°С.

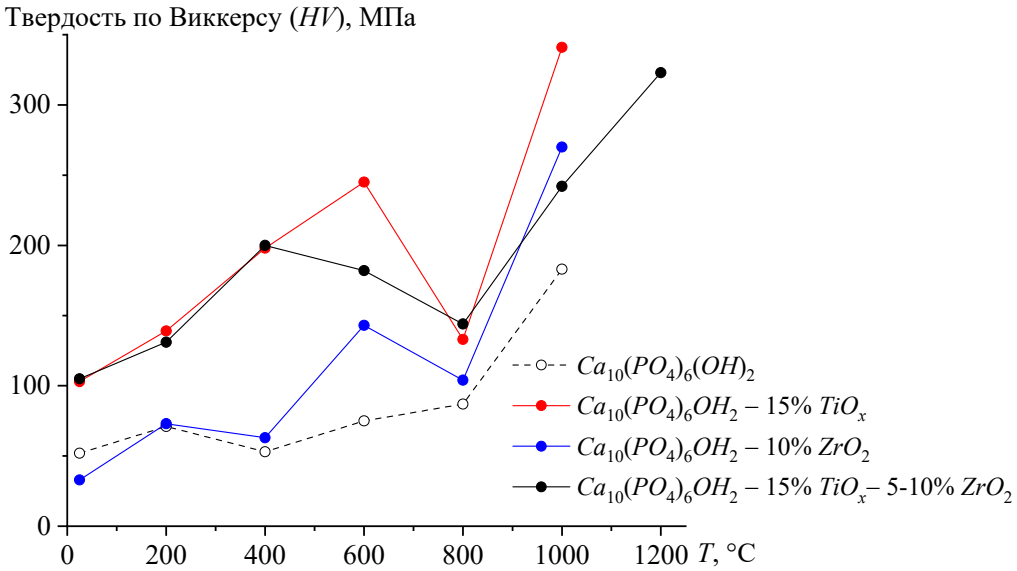


Рис. 6. Изменение микротвердости исследуемых образцов в процессе обжига.

На основании полученных данных можно заключить что, несмотря на то, что механохимическим синтезом удалось получить термически стабильный, обладающий однородной плотной структурой, превосходящий по своим характеристикам стехиометрический ГАП композиционный материал $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - TiO_x - ZrO_2$, введение дополнительной армирующей добавки ZrO_2 является в данном случае неоправданным, поскольку приводит к снижению прочностных характеристик материала по сравнению с двойными композитами $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - TiO_x$ и $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - ZrO_2$.

4. Заключение

В ходе работы оценена возможность получения композиционного материала сложного состава, влияние качественного и количественного состава вводимых добавок на физико-химические свойства композиционного материала на основе наноразмерного ГАП, полученного осаждением из раствора, после термообработке в широком интервале температур 25-1200°С. Определены основные характеристики полученных материалов: фазовый состав, термическая стабильность, линейная усадка, морфология и прочностные характеристики. Анализ полученных экспериментальных данных свидетельствует о том, что вопреки ожиданиям, дополнительное введение диоксида циркония ZrO_2 в качестве широко используемого упрочняющего компонента наряду с

нестехиометрическим оксидом титана TiO_x в матрицу $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ является неоправданным. Несмотря на то, что подобранные исходные компоненты и их соотношение позволяют сохранить биоактивность материала (не происходит разложения ГАП на ТКФ при температурах выше 800°С), существенно повысить предел прочности материала на сжатие за счет присутствия в составе материала диоксида циркония ZrO_2, многокомпонентные композиты $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - 15\%TiO_x - (5-10)\%ZrO_2$ не могут быть рекомендованы в качестве перспективного материала для внедрения в медицинскую практику. Совместное присутствие TiO_x и ZrO_2 приводит к снижению микротвердости материала в широком интервале температур 400-1000°С, по сравнению с композитам $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - 10\%ZrO_2$ и $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - 15\%TiO_x$, которые в данном случае является оптимальными составами.

Работа выполнена в соответствии с государственным заданием и планами НИР ИХТТ УрО РАН (№ 124020600007-8).

Библиографический список:

1. **Verma, S.** Evaluating the mechanical properties of novel HAp reinforced polyaryletherketone biocomposites via molecular dynamics simulation / S. Verma, N. Sharma // Materials Chemistry and Physics. – 2023. – V. 307. – Art. № 128106. – 9 p. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2023.128106.
2. **Баринов, С.М.** Биокерамика на основе фосфатов кальция / С.М. Баринов, В.С. Комлев. – М.: Наука, 2006. – 204 с.
3. **Suresh, S.** Mechanical properties and in vitro cytocompatibility of dense and porous Ti–6Al–4V ELI manufactured by selective laser melting technology for biomedical applications / S. Suresh, C-N. Sun, S. Tekumalla et al. // Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials. – 2021. – V. 123. – Art. № 104712. – 12 p. DOI: 10.1016/j.jmbbm.2021.104712.
4. **Cai, D.** A novel biomedical titanium alloy with high antibacterial property and low elastic modulus / D. Cai, X. Zhao, L. Yang et al. // Journal of Materials Science & Technology. – 2021. – V. 81. – P. 13-25. DOI: 10.1016/j.jmst.2021.01.015.
5. **Shekhawat, D.** Bioceramic composites for orthopaedic applications: A comprehensive review of mechanical, biological, and microstructural properties / D. Shekhawat, A. Singh, M.K. Banerjee et al. // Ceramics International. – 2021. – V. 47. – I. 3. – P. 3013-3030. DOI: 10.1016/j.ceramint.2020.09.214.
6. **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.
7. **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.
8. **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.
9. **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.
10. **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.
11. **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.
12. **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.
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. Verma S., Sharma N. Evaluating the mechanical properties of novel HAp reinforced polyaryletherketone biocomposites via molecular dynamics simulation, *Materials Chemistry and Physics*, 2023, vol. 307, art. no. 28106, 9 p. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2023.128106.
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. Suresh S., Sun C-N., Tekumalla S. et al. Mechanical properties and in vitro cytocompatibility of dense and porous Ti–6Al–4V ELI manufactured by selective laser melting technology for biomedical applications, *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, 2021, vol. 123, art. no. 104712, 12 p. DOI: 10.1016/j.jmbbm.2021.104712.
4. Cai D., Zhao X., Yang L. et al. A novel biomedical titanium alloy with high antibacterial property and low elastic modulus, *Journal of Materials Science & Technology*, 2021, vol. 81, pp. 13-25. DOI: 10.1016/j.jmst.2021.01.015.
5. Shekhawat D., Singh A., Banerjee M.K. et al. Bioceramic composites for orthopaedic applications: A comprehensive review of mechanical, biological, and microstructural properties, *Ceramics International*, 2021, vol. 47, issue 3, pp. 3013-3030. DOI: 10.1016/j.ceramint.2020.09.214.
6. 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.
7. Mobasherpour I., Solati Hashjin M., Razavi Toosi S.S., Darvishi Kamachali R. 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.
8. 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.
9. 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, vol. 696, pp. 768-781. DOI: 10.1016/j.jallcom.2016.11.106.
10. 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, vol. 764, pp. 987-1002. DOI: 10.1016/j.jallcom.2018.06.132.
11. 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.
12. 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.
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.