

УДК 620.22-617.3: 661.635.41; 539.4

Оригинальная статья

Исследование влияния оксидов титана и циркония на прочностные характеристики наноразмерного гидроксиапатита

К.И. Сабанин¹, В.М. Скачков², И.С. Медянкина², Е.А. Богданова^{2,3}, Н.А. Сабирзянов²

¹ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»

620002, Россия, Свердловская область, Екатеринбург, ул. Мира, 19

²ФГБУН «Институт химии твердого тела Уральского отделения РАН»

620108, Россия, Свердловская область, Екатеринбург, ул. Первомайская, 91

³АО «Гиредмет»

111524, Россия, Москва, ул. Электродная, 2

skachkov@ihim.uran.ru

DOI: 10.26456/pcascnn/2024.16.981

Аннотация: В статье обсуждается возможность дисперсного упрочнения наноструктурированного гидроксиапатита, синтезированного методом осаждения из раствора путем введения армирующих добавок нестехиометрического оксида титана и диоксида циркония. Упрочненный композиционный материал: гидроксиапатит – нестехиометрический оксид титана – диоксид циркония получали путем механохимического синтеза гидроксиапатита с допирующими компонентами с последующим отжигом при температуре 1000°C. Исходные компоненты и синтезированные образцы были аттестованы с использованием современных физико-химических методов анализа: рентгенофазовый анализ, дифференциальный термический анализ, сканирующая электронная микроскопия, анализ площади поверхности и пористости, дисперсионный анализ. Показано влияние качественного и количественного состава композита на протекание процессов спекания и прочностные характеристики исследуемых образцов в широком интервале температур 25-1200°C. Экспериментально установлено, что наиболее перспективной для разработки на ее основе биокомпозитов является система гидроксиапатит – 15% нестехиометрический оксид титана – 5% диоксид циркония. Композиционные материалы данного состава обладают плотной равномерной прочной структурой с высокой степенью кристалличности и развитой поверхностью, являются перспективным материалом для дальнейших исследований с целью внедрения его в медицинскую практику.

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

1. Введение

Костная ткань обладает способностью к регенерации как часть процесса восстановления в ответ на травму, а также во время развития скелета или непрерывного ремоделирования на протяжении всей взрослой жизни, поэтому небольшие дефекты обычно заживают без дополнительного лечения [1-4]. Костные дефекты, размер которых превышает критический порог (приблизительно > 2 см, могут привести к несращению или патологическим переломам, поскольку человеческий организм не способен самостоятельно восстанавливать большие костные дефекты [1]. В таких случаях наиболее часто используемым методом лечения переломов является хирургическое вмешательство с

использованием имплантатов [5], применение которых значительно возросло за последние несколько лет [6]. Однако, использование имплантатов при лечении переломов по-прежнему сопряжено с клиническими проблемами (раздражение, воспаление и отторжение имплантата) [1]. В этой связи биоматериалы (натуральные или синтетические), которые используются в медицине для поддержки, улучшения или замены поврежденных тканей или биологических функций, являются важными материалами, которые могут быть использованы и адаптированы для различных медицинских применений, таких как эндопротезирование суставов, костные пластины, костный цемент [1]. Биоматериалы должны соответствовать таким критериям, как биологическая активность, остеокондуктивность, остеоиндуктивность, биосовместимость, биоразлагаемость и формуемость [7].

Биокерамика на основе фосфатов кальция, в частности гидроксиапатита (ГАП) состава $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$, – это биоматериал с отличной биосовместимостью с тканями человека, который уже много лет используется для восстановления костных дефектов [1, 7], однако хрупкая природа кальций-фосфатной керамики ограничивает возможность ее применения [1, 7]. Одним из наиболее значительных достижений в усовершенствовании ГАП явилось улучшение его механических свойств [8]. Разработка композиционных материалов на основе ГАП позволила значительно повысить его механическую прочность, ударопрочность и долговечность, что делает их пригодными для применения в качестве костных имплантатов, при протезировании и реставрации зубов [9, 10].

Целью настоящей работы являлось получение ГАП-керамики высокой твердости, прочности и устойчивости к воздействию высоких температур путем введения в ее состав армирующих добавок оксидов титана и циркония.

ГАП-керамика с включением соединений титана, относящимся к биоинертным материалам, не вызывающим побочных реакций [11], активно исследуется в последнее время [12], поскольку такие композиты обладают хорошей биосовместимостью [13-15], повышенной механической прочностью, фотокаталитической активностью и бактерицидными свойствами.

Диоксид циркония ZrO_2 также широко используется в качестве биокерамического материала для имплантации в стоматологии и других имплантатах в организме благодаря своей высокой механической прочности, химической и термической стабильности, износостойкости, высокой прочности и трещиностойкости, нетоксичности и химической инертности [16, 17]. Кроме того, ZrO_2 играет важную роль в метаболизме костной ткани и обладает противовоспалительными свойствами [18].

Известны работы, направленные на получение керамических нанокompозитных покрытий с улучшенными физическими свойствами (коррозионная стойкость, износостойкость и стабильность), обусловленными совместным присутствием из ZrO_2 и TiO_x [16], однако, несмотря на достигнутый прогресс в этой области, по-прежнему существует проблема биосовместимости.

Таким образом в ходе работы будут изучены структура и свойства керамических материалов на основе ГАП с добавлением допирующих компонентов (нестехиометрического оксида титана TiO_x и диоксида циркония ZrO_2), выявлены особенности химического взаимодействия ГАП с армирующими добавками при термической обработке, их влияние на изменение свойств и структуры при отжиге.

2. Материалы и методы

В направлении получения керамических материалов с улучшенными механическими свойствами осуществлен механохимический синтез композиционных материалов в системе $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - TiO_x - ZrO_2$. Проведенные ранее исследования двойных композитов $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - ZrO_2$ и $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - TiO_x$ позволили установить оптимальное количество армирующей добавки в составе образца, которое в случае TiO_x составляет 15 масс.% [19], а в случае ZrO_2 не должно превышать 10 масс.% [20]. В настоящей работе были получены и исследованы тройные композиты $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - 15\%TiO_x - 5\%ZrO_2$ и $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - 15\%TiO_x - 10\%ZrO_2$.

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 20 нм; см. рис. 1 а, б), полученный осаждением из раствора [21, 22], перемешивали совместно с порошками соответствующих добавок (см. рис. 1 в, г), вводимых в расчетном количестве, без добавления гомогенизатора в вибрационной мельнице (MLW 4000 KM 1) с агатовой ступкой и шариком в течение 120 мин. Нестехиометрический оксида титана TiO_x получали путем обжига титановой стружки в печи при $T = 600^\circ\text{C}$ в течение двух часов.

Формование таблеток из исследуемых порошковых образцов массой 0,5-1,0 г проводили одноосным двусторонним прессованием без введения связующего в цилиндрической стальной пресс-форме диаметром 10 мм на гидравлическом ручном прессе без выдержки при комнатной температуре и давлении прессования 20 МПа. Обжиг прессовок производили в муфельной печи Nabertherm L 9/11 в интервале температур 25-1200°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.

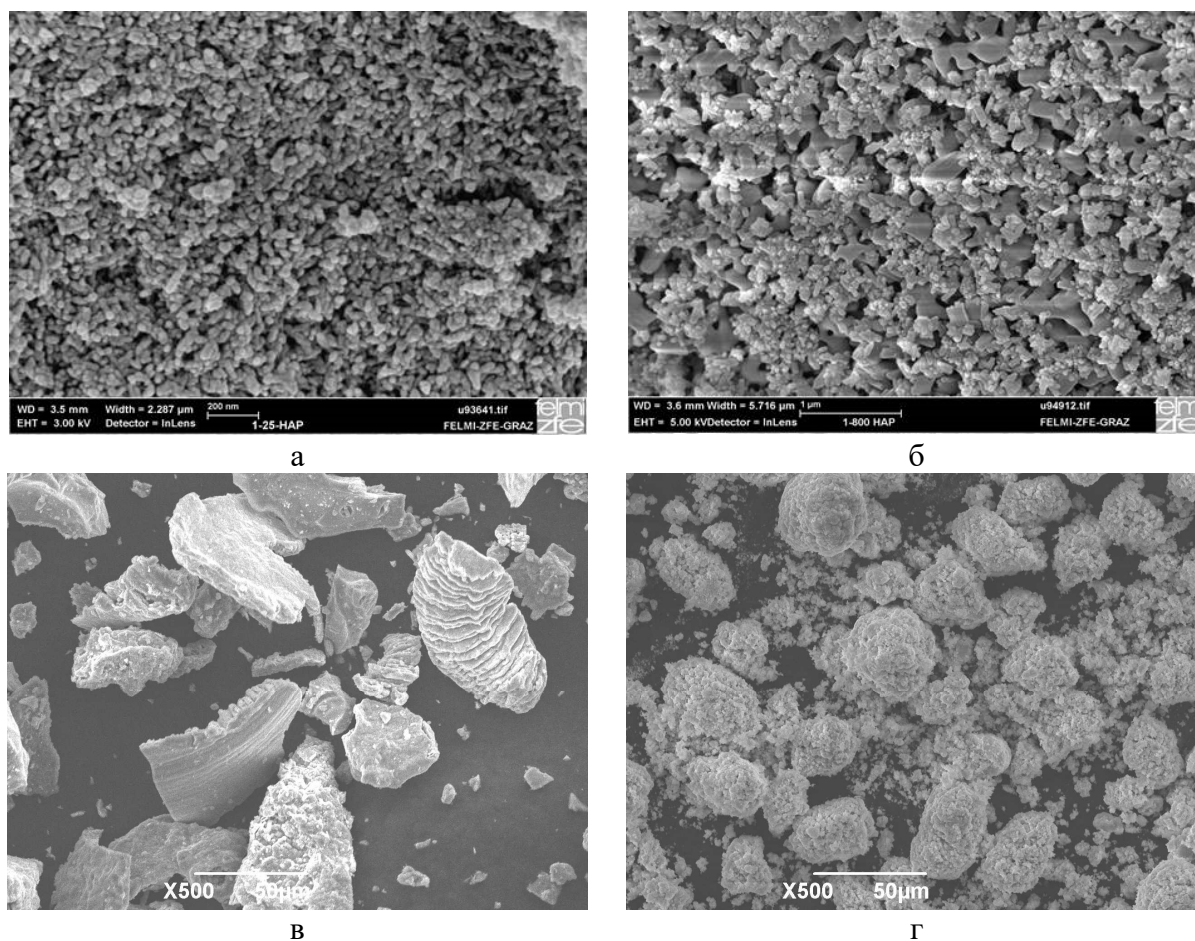


Рис. 1. Морфология исходных компонентов: ГАП $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, полученный осаждением из раствора, при различных температурах: а – 25°C [23]; б – 800°C [23]; в – нестехиометрический оксид титана TiO_x ; г – оксид циркония ZrO_2 .

Для аттестации полученных образцов использовали современные физико-химические методы анализа: рентгенофазовый анализ (Stadi-P» (Stoe, Германия), ДРОН-2,0; излучение $\text{CuK}\alpha$, 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); дифференциальный термический анализ (ДТА) на термоанализаторе THERMOSKAN-2 (Аналитприбор, Россия) при скорости нагрева 10°C/мин в тонкостенных корундовых тиглях до 800°C в воздушной среде; 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; морфология поверхности образцов – сканирующий электронный микроскоп (СЭМ) JSM-6390 LA (JEOL, Япония); дисперсионный анализ – универсальный лазерный экспресс-анализатор распределения размеров частиц Horiba LA-950, диапазон измерения: от 0,01 мкм до 3000 мкм, максимальная

погрешность 0,6 %, коэффициенты преломления ГАП 1,644-1,65; 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. 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), площадь таблетки 12,56 мм².

3. Результаты и обсуждение

Согласно данным РФА исходные стехиометрический ГАП и композиционные материалы на его основе $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - TiO_x - ZrO_2$ представляли собой слабо закристаллизованную фазу апатита, о чем свидетельствуют широкие, не интенсивные дифракционные пики, что является характерной особенностью наноразмерного ГАП, полученного осаждением из растворов. Исходные ГАП и полученные на его основе композиты 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 ² /г	Площадь пор (S_p), м ² /г	Объем пор (V_p), см ³ /г
$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$	98,80	10,37	0,005483
$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - TiO_x - ZrO_2$	79,98	5,07	0,003651

Таблица 2. Результаты дисперсионного анализа исследуемых образцов.

Исследуемый образец	Размер частиц, мкм	
	Основной	Средний
$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$	1,77	1,42
$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - 15\%TiO_x - 5\%ZrO_2$	2,75	1,92
$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - 15\%TiO_x - 10\%ZrO_2$	2,81	1,93

Результаты измерений, полученные методом лазерной дифракции, указывают на то, что исследуемые порошковые образцы ГАП и композиционных материалов $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - TiO_x - ZrO_2$ имеют довольно широкий диапазон распределения частиц. Гистограммы распределения частиц по размерам для исходных порошков представляют собой типичные одномодальные кривые и обнаруживают сходный характер распределения для всех образцов (см. рис. 2). Асимметрия кривых объясняется самопроизвольной агрегацией субмикронных частиц,

характерной для полученных осаждением из растворов порошков. Максимальный размер агрегатов исходных порошковых материалов для стехиометрического ГАП не превышал 13 мкм, для композитов $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2 - \text{TiO}_x - \text{ZrO}_2$ 19 мкм. Средние размеры агрегированных частиц исследуемых образцов, определенные методом лазерной дифракции, приведены в Таблице 2.

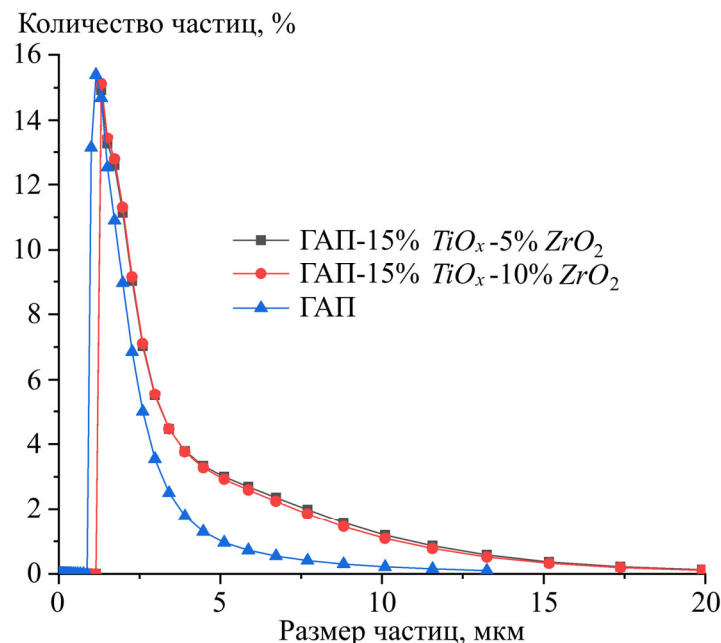


Рис. 2. Гистограммы распределения частиц исследуемых порошковых образцов по размерам.

Изменения, происходящие в процессе получения композиционных материалов на основе гидроксиапатита с армирующими добавками оксидов титана TiO_x и циркония ZrO_2 , были также изучены посредством дифференциально-термического анализа. ДТА исходного ГАП указывает на один значимый эндотермический эффект, обусловленный потерей воды, протекающий в температурном диапазоне 60-240°C, составил 46 Дж/г, при этом потеря массы составляет ~9,4% от исходной. ДТА композиционных материалов $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2 - \text{TiO}_x - \text{ZrO}_2$ также обнаруживает, характерный для ГАП, эндотермический эффект, обусловленный потерей воды. Взаимодействие в системе $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2 - \text{TiO}_x - \text{ZrO}_2$ при дальнейшем нагреве до 800°C не сопровождается выраженными термическими эффектами (см. рис. 3 а, б). Убыль массы при нагреве до 800°C для образцов $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2 - 15\% \text{TiO}_x - 5\% \text{ZrO}_2$ и $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2 - 15\% \text{TiO}_x - 10\% \text{ZrO}_2$ составила 3,42% (42 Дж/г) и 7,48% (55 Дж/г) соответственно.

Известно, что стехиометрический осажденный ГАП является структурно нестабильным, его фазовый состав сильно зависит от температуры. При 800°C начинается разложение с образованием β –

трикальцийфосфата (β – ТКФ). При температуре 1000°C происходит дальнейшее разложение и наряду с β – модификацией образуется незначительное количество фазы α – ТКФ. Дальнейший обжиг приводит к переходу β – ТКФ в высокотемпературную α – модификацию ($T \geq 1120^\circ\text{C}$) [7, 23], что согласуется с полученными в работе данными РФА (см. Таблицу 3).

В ходе данной работы было экспериментально установлено, что введение армирующих добавок нестехиометрического оксида титана и диоксида циркония оказывает влияние на поведение образцов исследуемых композитов в процессе обжига. Присутствие TiO_x и ZrO_2 в составе образца препятствуют разложению ГАП на ТФК (см. Таблицу 3), структурно стабилизируя осажденный ГАП до температур разложения, характерных для ГАП, полученного твердофазным синтезом [7, 23].

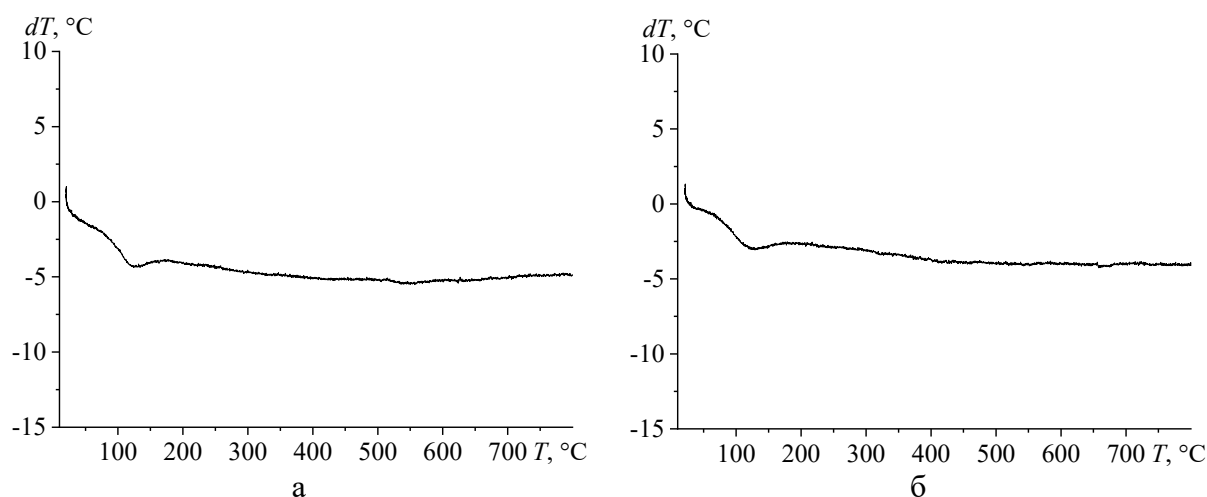


Рис. 3. Результаты ДТА исследуемых образцов: а – $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2 - 15\%\text{TiO}_x - 5\%\text{ZrO}_2$; б – композит $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2 - 15\%\text{TiO}_x - 10\%\text{ZrO}_2$.

Таблица 3 Результаты РФА гидроксиапатита и композитов $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2 - \text{TiO}_x - \text{ZrO}_2$ при различных температурах.

Исследуемый образец	Фазовый состав при различных температурах	
	25°C	1000°C
$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	ГАП	ГАП, ТКФ
$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2 - 15\%\text{TiO}_x - 5\%\text{ZrO}_2$	ГАП, $\text{Ti}_{0,936}\text{O}_2$, ZrO_2	ГАП, TiO_2 , ZrO_2
$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2 - 15\%\text{TiO}_x - 10\%\text{ZrO}_2$	ГАП, $\text{Ti}_{0,936}\text{O}_2$, ZrO_2	ГАП, TiO_2 , ZrO_2

Также было исследовано температурное поведение полученных композиционных материалов $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2 - \text{TiO}_x - \text{ZrO}_2$ в широком интервале температур (25-1200°C). В процессе отжига в композитах $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2 - \text{TiO}_x - \text{ZrO}_2$ наряду с процессами, характерными для стехиометрического ГАП, происходят структурные разупорядочения,

вызванные фазовыми переходами, связанными с присутствием армирующих компонентов, сопровождающиеся изменением линейных параметров образца: изменением массы и геометрических размеров.

Температурное поведение полученных в работе композитов отличается от стехиометрического ГАП (см. Таблицу 4). Для всех исследуемых композитов как и для стехиометрического ГАП, характерно монотонное снижение линейных параметров образца в интервале температур 25-1200°C. Прирост массы образцов композиционных материалов $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - TiO_x - ZrO_2$ вызван доокислением титана в составе его нестехиометрического оксида до TiO_2 , образование которого способствует упрочнению керамики (см. рис. 4).

В системе $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - 15\%TiO_x - 5\%ZrO_2$ протекание процессов спекания не так ярко выражено, что позволяет материалу проявить максимальные прочностные свойства при 1000°C по сравнению с другими исследуемыми образцами (см. рис. 4).

Таблица 4. Изменение параметров исследуемых образцов при разных температурах.

Исследуемый образец	Изменение линейных параметров, Δh , %					
	200°C	400°C	600°C	800°C	1000°C	1200°C
$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$	2,17	1,86	2,11	3,23	7,94	–
$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - 15\%TiO_x - 5\%ZrO_2$	0,72	1,81	2,36	3,08	4,53	4,71
$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - 15\%TiO_x - 10\%ZrO_2$	9,46	10,30	10,81	11,82	13,18	14,36
Изменение массы, Δm , %						
$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$	4,30	4,78	6,40	8,04	–	–
$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - 15\%TiO_x - 5\%ZrO_2$	4,96	5,32	6,32	5,93	1,99	1,75
$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - 15\%TiO_x - 10\%ZrO_2$	2,76	3,30	4,38	4,56	1,80	1,76

Происходящие в процессе спекания изменения параметров образцов сказываются на прочностных характеристиках исследуемых систем. Результаты измерения микротвердости стехиометрического ГАП и композиционных материалов на его основе $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - TiO_x - ZrO_2$ представлены на рис. 5.

Полученные данные свидетельствуют о том, что в интервале температур 25-400°C происходит первичное упрочнение композиционных материалов $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - TiO_x - ZrO_2$ вследствие уплотнения материалов, вызванного потерей кристаллической воды, что согласуется с данными ДТА (см. рис. 3). В интервале температур 400-800°C у композиционных материалов $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - TiO_x - ZrO_2$ в отличие от стехиометрического ГАП происходит снижение микротвердости, вызванное структурными

разупорядочениями и доокислением нестехиометрического оксида титана. Дальнейший высокотемпературный отжиг способствует повышению прочности материала. Анализ полученных данных позволяет сделать вывод, что введение армирующих добавок оксидов титана TiO_x и циркония ZrO_2 положительно сказывается не только на термической стабильности ГАП (см. Таблицу 3), но и существенно улучшает его прочностные характеристики (см. рис. 4).

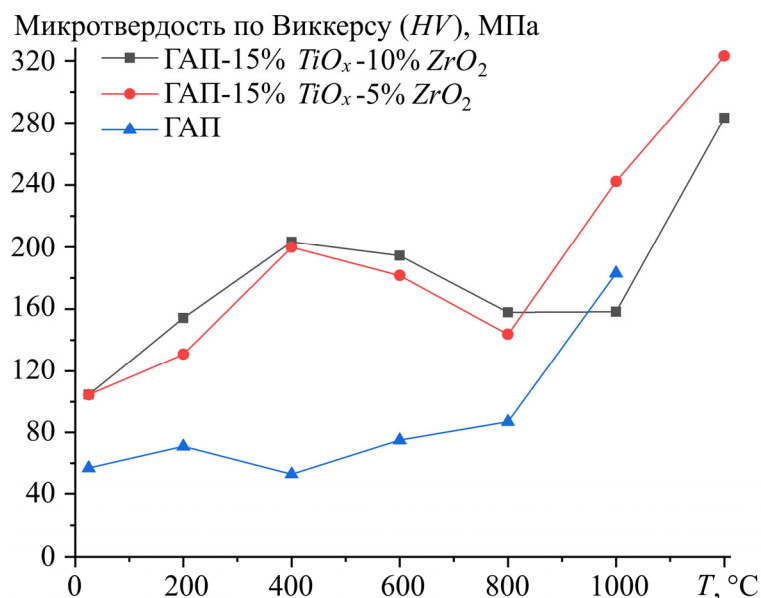


Рис. 4. Измерение микротвердости таблетированных образцов ГАП и композиционных материалов на его основе $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - TiO_x - ZrO_2$ в зависимости от температуры.

Кроме того, была проведена оценка предела прочности в зависимости от качественного и количественного состава полученных в ходе работы керамических образцов (см. Таблицу 5).

Таблица 5. Результаты оценки пределов прочности на сжатие ГАП и композиционных материалов на его основе.

Исследуемый образец	Исследуемая характеристика	
	Разрушающая нагрузка N , Н	Предел прочности на сжатие, σ_{limit} , МПа
$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - 15\%TiO_x - 5\%ZrO_2$	3750	299
$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - 15\%TiO_x - 10\%ZrO_2$	3625	289

Показано, что наилучшими прочностными характеристиками обладает композит состава $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - 15\%TiO_x - 5\%ZrO_2$, имеющий более развитую поверхность в отличие от отожженного стехиометрического ГАП (см. Таблицу 6) и плотную структуру (см. рис. 5).

Таблица 6. Результаты оценки характеристик стехиометрического ГАП и композиционного материала на его основе после температурной обработки при 1000°C.

Исследуемый образец	Характеристика образца		
	Площадь удельной поверхности (S_{red}), м ² /г	Площадь пор (S_p), м ² /г	Объем пор (V_p), см ³ /г
$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$	0,4359	0,3455	0,0002
$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - 15\%TiO_x - 5\%ZrO_2$	6,0423	–	–

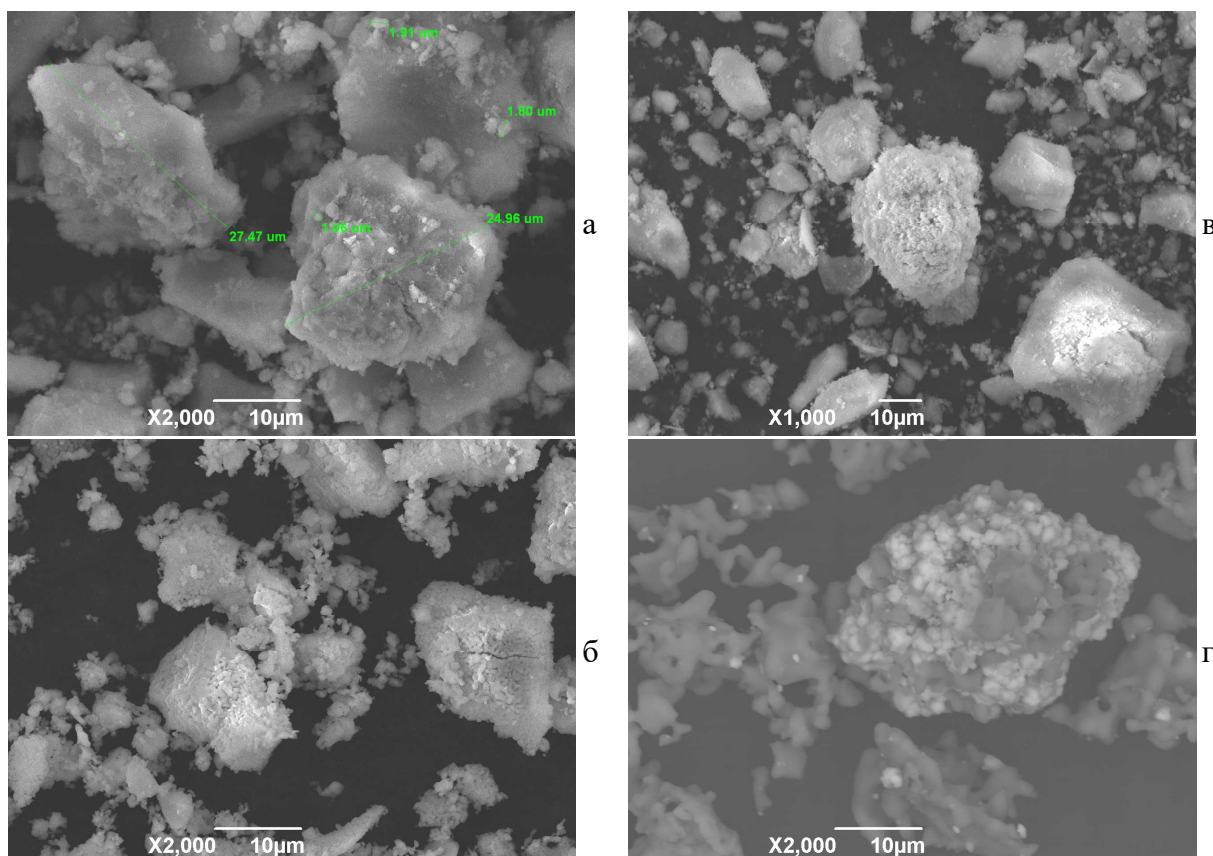


Рис. 5. Морфология образцов композитов на основе осажденного ГАП: исходный ГАП (а); исходный композит $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - 15\%TiO_x - 5\%ZrO_2$ (б); композит $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - 15\%TiO_x - 5\%ZrO_2$, отожженный при 1000°C (в) и после обжига при 1200°C (г).

Таким образом, экспериментально установлено, что в системе $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - TiO_x - ZrO_2$ оптимальным составом с наилучшими прочностными характеристиками, обладающим равномерной плотной структурой, является образец $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - 15\%TiO_x - 5\%ZrO_2$, который может быть использован для разработки на его основе композиционных материалов медицинского назначения.

4. Заключение

В ходе работы изучена возможность получения упрочненной

керамики на основе наноструктурированного осажденного ГАП посредством механохимического армирования его оксидами титана и циркония (15 масс.% TiO_x , 5-10 масс.% ZrO_2). Выявлены особенности химического взаимодействия ГАП с армирующими добавками при термической обработке, показано их влияние на изменение свойств и структуры при отжиге. Определены основные характеристики полученных материалов: фазовый состав, морфология, характеристики поверхности, линейная усадка, микротвердость, предел прочности на сжатие. Экспериментально установлено, что наиболее перспективным для разработки биокomпозитов является образец состава $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - 15\%TiO_x - 5\%ZrO_2$. Композиционный материал данного состава обладает плотной равномерной структурой с высокой степенью кристалличности, развитой поверхностью, что делает его перспективным материалом для дальнейших исследований с целью внедрения в медицинскую практику.

Работа выполнена в соответствии с государственным заданием и планами НИИР ФГБУН «Институт химии твердого тела Уральского отделения РАН».

Библиографический список:

1. **Adhikara, G.** Bovine hydroxyapatite for bone tissue engineering: preparation, characterization, challenges, and future perspectives/ G. Adhikara, A.P. Maharani, A. Puspitasari et al. // European Polymer Journal. – 2024. – V. 214. – Art. № 113171. – 12 p. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2024.113171.
2. **Pilliar, R.M.** Porous calcium polyphosphate scaffolds for bone substitute applications – in vitro characterization / R.M. Pilliar, M.J. Filiaggi, J.D. Wells et al. // Biomaterials. – 2001. – V. 22. – I. 9. – P. 963-972. DOI: 10.1016/S0142-9612(00)00261-1.
3. **Khalid, H.** 4 - Basics of hydroxyapatite—structure, synthesis, properties, and clinical applications / H. Khalid, A.A. Chaudhry // Handbook of Ionic Substituted Hydroxyapatites; ed. by A.S. Khan, A.A. Chaudhry. In: Woodhead Publishing Series in Biomaterials. – Cambridge: Woodhead Publishing, 2020. – P. 85-115. DOI: 10.1016/B978-0-08-102834-6.00004-5.
4. **Câmara, G.I.F.** Biocomposite based on nanoscale calcium phosphate and collagen from Nile tilapia (*Oreochromis niloticus*) skin: properties and morphological features / G.I.F. Câmara, M. do L.L.R. Menezes, N.F. Vasconcelos et al. // Materials Letters. – 2020. – V. 279. – Art. № 128441. – 4 p. DOI: 10.1016/j.matlet.2020.128441.
5. **Ofudje, E.A.** Synthesis of organic derived hydroxyapatite scaffold from pig bone waste for tissue engineering applications / E.A. Ofudje, A. Rajendran, A.I. Adeogun et al. // Advanced Powder Technology. – 2018. – V. 29. – I. 1. – P. 1-8. DOI: 10.1016/j.appt.2017.09.008.
6. **Ramesh, S.** Characterization of biogenic hydroxyapatite derived from animal bones for biomedical applications / S. Ramesh, Z.Z. Loo, C.Y. Tan et al. // Ceramics International. – 2018. – V. 44. – I. 9. – P. 10525-10530. DOI: 10.1016/j.ceramint.2018.03.072.
7. **Баринов, С.М.** Биокерамика на основе фосфатов кальция / С.М. Баринов, В.С. Комлев. – М.: Наука, 2006. – 204 с.
8. **Zhou, H.** Nanoscale hydroxyapatite particles for bone tissue engineering / H. Zhou, J. Lee // Acta Biomaterialia. – 2011. – V. 7. – I. 7. – P. 2769-2781. DOI: 10.1016/j.actbio.2011.03.019.
9. **Wang, H.X.** In vitro degradation and mechanical integrity of Mg–Zn–Ca alloy coated with Ca-deficient hydroxyapatite by the pulse electrodeposition process / H.X. Wang, S.K. Guan, X. Wang et al. // Acta Biomaterialia. – 2010. – V. 6. – I. 5. – P. 1743-1748. DOI: 10.1016/j.actbio.2009.12.009.
10. **John, K.S.** 2 - Mechanical biocompatibility of dental materials. Biocompatibility of dental biomaterials / K.S. John // Biocompatibility of Dental Biomaterials; ed. by R. Shelton. In: Woodhead Publishing Series in Biomaterials. – Cambridge: Woodhead Publishing, 2017. – P. 9-21. DOI: 10.1016/B978-0-08-100884-3.00002-

3.

11. **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.
12. **Rempel, S.V.** Impact of titanium monoxide stoichiometry and heat treatment on the properties of TiO₂/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.
13. **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.
14. **Khalajabadi, S.Z.** In vitro biodegradation, electrochemical corrosion evaluations and mechanical properties of an Mg/HA/TiO₂ 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.
15. **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.
16. **Prasad, V.J.S.N.** Silver-doped ZrO₂-TiO₂ nanocomposite coatings on 316L stainless steel for enhanced corrosion resistance and bio applications / V.J.S.N. Prasad, F. Mayanglambam, P.N.V.V.L. Pramila Rani, P. Dobbidi // *Surface and Coatings Technology*. – 2024. – V. 493. – Part 1. – Art. № 131203. – 14 p. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2024.131203.
17. **Samanipour, F.** Electrophoretic enhanced micro arc oxidation of ZrO₂-HAp-TiO₂ nanostructured porous layers / F. Samanipour, M.R. Bayati, H.R. Zargar et al. // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2011. – V. 509. – I. 38. – P. 9351-9355. DOI: 10.1016/j.jallcom.2011.07.035.
18. **Naji, Q.K.** Investigations of structure and properties of layered bioceramic HA/TiO₂ and ZrO₂/TiO₂ coatings on Ti-6Al-7Nb alloy by micro-arc oxidation / Q.K. Naji, J.M. Salman, N.M. Dawood // *Materials Today Proceedings*. – 2022. – V. 61. – Part 3. – P. 786-793. DOI: 10.1016/j.matpr.2021.09.038.
19. **Богданова, Е.А.** Получение биокомозитов 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.
20. **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.
21. **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.
22. **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.
23. **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. Adhikara G., Maharani A.P., Puspitasari A. et al. Bovine hydroxyapatite for bone tissue engineering: preparation, characterization, challenges, and future perspectives, *European Polymer Journal*, 2024, vol. 214, art. no. 113171, 12 p. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2024.113171.
2. Pilliar R.M., Filiaggi M.J., Wells J.D. et al. Porous calcium polyphosphate scaffolds for bone substitute applications – in vitro characterization, *Biomaterials*, 2001, vol. 22, issue 9, pp. 963-972. DOI: 10.1016/S0142-9612(00)00261-1.
3. Khalid H., Chaudhry A.A. 4 - Basics of hydroxyapatite—structure, synthesis, properties, and clinical applications, *Handbook of Ionic Substituted Hydroxyapatites*, ed. by A.S. Khan, A.A. Chaudhry, Woodhead Publishing Series in Biomaterials. Cambridge, Woodhead Publishing, 2020, pp. 85-115. DOI: 10.1016/B978-0-08-102834-6.00004-5.

4. Câmara G.I.F., do L.L.R. Menezes M., Vasconcelos N.F. et al. Biocomposite based on nanoscale calcium phosphate and collagen from Nile tilapia (*Oreochromis niloticus*) skin: properties and morphological features, *Materials Letters*, 2020, vol. 279, art. no. 128441, 4 p. DOI: 10.1016/j.matlet.2020.128441.
5. Ofudje E.A., Rajendran A., Adeogun A.I. et al. Synthesis of organic derived hydroxyapatite scaffold from pig bone waste for tissue engineering applications, *Advanced Powder Technology*, 2018, vol. 29, issue 1, pp. 1-8. DOI: 10.1016/j.apt.2017.09.008.
6. Ramesh S., Loo Z.Z., Tan C.Y. et al. Characterization of biogenic hydroxyapatite derived from animal bones for biomedical applications, *Ceramics International*, 2018, vol. 44, issue 9, pp. 10525-10530. DOI: 10.1016/j.ceramint.2018.03.072.
7. Barinov S.M., Komlev V.S. *Biokeramika na osnove fosfatov kal'tsiya* [Calcium phosphate bioceramics]. Moscow, Nauka Publ., 2006, 204 p. (In Russian).
8. Zhou H., Lee J. Nanoscale hydroxyapatite particles for bone tissue engineering, *Acta Biomaterialia*, 2011, vol. 7, issue 7, pp. 2769-2781. DOI: 10.1016/j.actbio.2011.03.019.
9. Wang H.X., Guan S.K., Wang X. et al. In vitro degradation and mechanical integrity of Mg–Zn–Ca alloy coated with Ca-deficient hydroxyapatite by the pulse electrodeposition process, *Acta Biomaterialia*, 2010, vol. 6, issue 5, pp. 1743-1748. DOI: 10.1016/j.actbio.2009.12.009.
10. John K.S. 2 - Mechanical biocompatibility of dental materials. Biocompatibility of dental biomaterials, *Biocompatibility of Dental Biomaterials*, ed. by R. Shelton, Woodhead Publishing Series in Biomaterials. Cambridge, Woodhead Publishing, 2017, pp. 9-21. DOI: 10.1016/B978-0-08-100884-3.00002-3.
11. 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.
12. Rempel S.V., Eselevich D.A., Gerasimov E.Yu., Valeeva A.A. Impact of titanium monoxide stoichiometry and heat treatment on the properties of TiO₂/HAp nanocomposite, *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, vol. 800, pp. 412-418. DOI: 10.1016/j.jallcom.2019.06.057.
13. 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.
14. Khalajabadi S.Z., Ahmad N., Izman S. et al. In vitro biodegradation, electrochemical corrosion evaluations and mechanical properties of an Mg/HA/TiO₂ nanocomposite for biomedical applications, *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, vol. 696, pp. 768-781. DOI: 10.1016/j.jallcom.2016.11.106.
15. 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.
16. Prasad V.J.S.N., Mayanglambam F., Pramila Rani P.N.V.V.L., Dobbidi P. Silver-doped ZrO₂-TiO₂ nanocomposite coatings on 316L stainless steel for enhanced corrosion resistance and bio applications, *Surface and Coatings Technology*, 2024, vol. 493, part 1, art. no. 131203, 14 p. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2024.131203.
17. Samanipour F., Bayati M.R., Zargar H.R. et al. Electrophoretic enhanced micro arc oxidation of ZrO₂–HAp–TiO₂ nanostructured porous layers, *Journal of Alloys and Compounds*, 2011, vol. 509, issue 38, pp. 9351-9355. DOI: 10.1016/j.jallcom.2011.07.035.
18. Naji Q.K., Salman J.M., Dawood N.M. Investigations of structure and properties of layered bioceramic HA/TiO₂ and ZrO₂/TiO₂ coatings on Ti-6Al-7Nb alloy by micro-arc oxidation, *Materials Today Proceedings*, 2022, vol. 61, part 3, pp. 786-793. DOI: 10.1016/j.matpr.2021.09.038.
19. 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).
20. 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).
21. 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).
22. 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).
23. Bogdanova E.A., Skachkov V.M., Medyankina I.S. et al. Formation of nanodimensional structures in

precipitated hydroxyapatite by fluorine substitution, *SN Applied Sciences*, 2020, vol. 2, issue 9, art. no. 1565, 7 p. DOI: 10.1007/s42452-020-03388-5.

Original paper

**Investigation of the effect of titanium and zirconium oxides on the strength characteristics of
nanoscale hydroxyapatite**

K.I. Sabanin¹, V.M. Skachkov², I.S. Medyankina², E.A. Bogdanova^{2,3}, N.A. Sabirzyanov²

¹*Ural Federal University named after the first President of Russia B.N. Yeltsin, Ekaterinburg, Russia*

²*Institute of Solid State Chemistry of the Ural Branch of RAS, Ekaterinburg, Russia*

³*JSC «Giredmet», Moscow, Russia*

DOI: 10.26456/pcascnn/2024.16.981

Abstract: The article discusses the possibility of dispersion strengthening of nanostructured hydroxyapatite synthesized by precipitation from solution introducing reinforcing additives of non-stoichiometric titanium oxide and zirconium dioxide. The reinforced composite material: hydroxyapatite – non-stoichiometric titanium oxide – zirconium dioxide was obtained by mechanochemical synthesis of hydroxyapatite with doping components followed by annealing at 1000°C. The initial components and synthesized samples were certified using modern physicochemical methods of analysis: X-ray phase analysis, differential thermal analysis, scanning electron microscopy, surface area and porosity analysis, dispersion analysis. The influence of the qualitative and quantitative composition of the composite on the sintering processes and strength characteristics of the studied samples in a wide temperature range of 25-1200°C is shown. It has been experimentally established that the most promising system for developing biocomposites based on it is hydroxyapatite – 15% non-stoichiometric titanium oxide – 5% zirconium dioxide. Composite materials of this composition have a dense, uniform, strong structure with a high degree of crystallinity and a developed surface. They seem to be promising materials for further research with the aim of introducing it into medical practice.

Keywords: *hydroxyapatite, titanium oxide, zirconium oxide, sintering, composite biomaterials, microhardness.*

Сабанин Кирилл Игоревич – студент 4 курс кафедры экспериментальной физики ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет 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 РАН»

Медянкина Ирина Сергеевна – научный сотрудник лаборатории перспективных функциональных материалов для химических источников тока, ФГБУН «Институт химии твердого тела Уральского отделения РАН»

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

Сабирзянов Наиль Адемович – д.т.н., главный научный сотрудник, заведующий лабораторией химии гетерогенных процессов, ФГБУН «Институт химии твердого тела Уральского отделения РАН»

Kirill I. Sabanin – 4th year student, Department of Experimental Physics; Ural Federal University named after the first President of Russia B.N. Yeltsin

Vladimir M. Skachkov – Ph. D., Senior Researcher, Laboratory of Heterogeneous Processes Chemistry, Institute of Solid State Chemistry of the Ural Branch of RAS

Irina S. Medyankina – Researcher, Laboratory of Promising and Functional Materials for Chemical Current Source, Institute of Solid State Chemistry of the Ural Branch of RAS

Ekaterina A. Bogdanova – Ph. D., Senior Researcher, Laboratory of Heterogeneous Processes Chemistry, Institute of Solid State Chemistry of the Ural Branch of RAS; Leading Researcher, Laboratory of Electrochemical Devices for Hydrogen Energy, JSC Giredmet

Nail A. Sabirzyanov –Dr. Sc., Chief Researcher, Head of the Laboratory of Heterogeneous Processes Chemistry, Institute of Solid State Chemistry of the Ural Branch of RAS

Поступила в редакцию/received: 27.08.2024; после рецензирования/revised: 11.10.2024; принята/accepted 15.10.2024.