

УДК 546.41'185:546.831.4

ТЕРМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В КОМПОЗИТАХ НА ОСНОВЕ ГИДРОКСИАПАТИТА И ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ

© 2017 г. В. К. Крутько*, А. И. Кулак, О. Н. Мусская

Институт общей и неорганической химии Национальной академии наук Беларуси, Беларусь,
220079 Минск, ул. Сурганова, 9/1

*e-mail: tsuber@igic.bas-net.by

Поступила в редакцию 03.05.2016 г.

Исследовано влияние условий синтеза и температурной обработки на фазовый состав композитов на основе гидроксиапатита и диоксида циркония. После термообработки при 400–600°C диоксид циркония, содержащийся в композите на основе механической смеси порошков, кристаллизуется преимущественно в тетрагональной сингонии, а после 800°C — в моноклинной. В композитах, полученных смешиванием геля гидроксиапатита с золей гидратированного диоксида циркония либо соосаждением, диоксид циркония кристаллизуется только в моноклинной сингонии. Обжиг всех типов композитов при 1300°C приводит к образованию твердого раствора состава $\text{Ca}_{0.15}\text{Zr}_{0.85}\text{O}_{1.85}$ вследствие полного либо частичного разложения гидроксиапатита и термической диффузии ионов Ca^{2+} в решетку ZrO_2 . В композитах, полученных жидкофазными способами, после 800–1300°C в максимальной степени сохраняется структура гидроксиапатита, который обеспечивает высокую биоактивность материала.

Ключевые слова: гидроксиапатит, диоксид циркония, композиционные материалы, твердый раствор, термообработка

DOI: 10.7868/S0002337X17040091

ВВЕДЕНИЕ

Синтетические материалы на основе гидроксиапатита (ГА) $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ весьма перспективны для получения различных имплантатов, так как ГА обладает высокой степенью биоактивности и эффективно стимулирует процессы репаративного остеогенеза в костной ране [1–4]. В то же время биоматериалы на основе индивидуального порошка ГА обладают невысокой механической прочностью, что ограничивает их использование в качестве имплантатов, работающих под нагрузкой. Одним из способов повышения механической прочности имплантируемых материалов на основе ГА-керамики является введение нетоксичных упрочняющих добавок, таких как TiO_2 , ZrO_2 , Al_2O_3 , SiO_2 , Si_3N_4 , SiC , C , B_4C , биостекла и др. [5–10]. При этом наряду с повышением механических характеристик композиционного материала сохраняется биосовместимость и стабильность керамики; в некоторых случаях добавки позволяют получать высокопористые материалы. Известно, что диоксид циркония, стабилизированный иттрием, используется как биоинертная упрочняющая добавка керамики [7]. Эффект повышения прочности обусловлен в основном мартенситным переходом метастабильного тетрагонального диоксида циркония в мо-

ноклинную модификацию, в то время как для других модификаций диоксида циркония такой эффект не реализуется.

Цель данной работы состояла в разработке композиционного материала ГА/ ZrO_2 и изучении влияния температурной обработки (ТО) на конечный состав и физико-химические свойства композитов на основе ГА и диоксида циркония, полученных различными способами (механическое смешивание порошковых либо жидких исходных компонентов, соосаждение).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Композиты на основе ГА и диоксида циркония получали тремя способами: 1) механическим смешиванием порошков, высушенных при 40–60°C, с массовым соотношением исходных ксерогелей 1 : 1; 2) смешиванием геля ГА и золя гидратированного диоксида циркония при массовом соотношении сухих веществ 1 : 1; 3) соосаждением водных растворов в системе $\text{CaCl}_2\text{—Zr}(\text{OH})_2\text{Cl}_2\text{—}(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ с образованием конечного продукта состава $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2 \cdot 1.2\text{ZrO}_2$. Полученные порошки запрессовывали в таблетки на механическом прессе (15.2 МПа) и термообработывали при 400, 600, 800 и 1300°C на воздухе в течение 3 ч.

Порошок ГА получали высушиванием 2.7%-ного геля ГА при 60°C на воздухе, который синтезировали взаимодействием водных растворов хлорида кальция и гидрофосфата аммония в щелочной среде по разработанной нами методике [11–14]. Порошок ZrO_2 получали высушиванием золя гидроксида циркония под вакуумом при 40°C. Золь гидроксида циркония получали гидролизом 10%-ного раствора $ZrO(NO_3)_2$ разбавленным раствором аммиака в дистиллированной воде (1 : 1) до pH 4–5 и образования осадка $ZrO(OH)_2 \cdot nH_2O$. Свежеприготовленный осадок отмывали на центрифуге дистиллированной водой до начала самопроизвольной пептизации, стабилизировали 65%-ным раствором азотной кислоты (ZrO_2 : HNO_3 = 5 : 1) и диспергировали ультразвуком (диспергатор УЗДТ-2Т) при частоте 22 кГц в течение 20–25 мин.

Механическое смешивание порошков ГА и ZrO_2 проводили растиранием в агатовой ступке в течение 10 мин до образования однородной смеси. Смешивание жидких исходных компонентов проводили добавлением к 2.7%-ному гелю ГА (pH 7) разбавленного в 3 раза 12.5%-ного золя гидроксида циркония (pH 6) при комнатной температуре и интенсивном перемешивании в течение 20 мин. Полученную смесь отфильтровывали, высушивали на воздухе при 40°C и измельчали. Совместное осаждение композита проводили в смеси водных растворов 1.05 М $CaCl_2$ + 0.53 М $Zr(OH)_2Cl_2$ + 1.14 М $(NH_4)_2HPO_4$ при соблюдении соотношения Ca : P = 1.67, оптимального для образования ГА, комнатной температуре и периодическом перемешивании в течение 10 сут. Осадок промывали дистиллированной водой до pH 7.0–7.4, высушивали на воздухе при 40°C и измельчали.

Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили на дифрактометре ADVANCE D8 ECO™ (Bruker, Германия) в CuK_α -излучении с $\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$ (с использованием баз данных JCDL PDF2); ИК-спектроскопический анализ — на FTIR-спектрометре с Фурье-преобразованием (MIDAC 2000, США) в диапазоне 400–4000 cm^{-1} (1 мг вещества на 800 мг KBr); дифференциальный термический анализ (ДТА) — на совмещенном термическом анализаторе NETZSCH STA 409 PC LUXX (Германия) при скорости нагрева 10.0°C/мин в потоке аргона и скорости подачи аргона 20 мл/мин (масса навески 53 мг). Электронно-микроскопическое исследование композиционной керамики проводили на сканирующем электронном микроскопе LEO 1420 (Carl Zeiss, Германия). Статическую прочность керамических образцов определяли на измерителе прочности гранул ИПГ-1 при нагрузке 200 Н (плотная керамика в виде таблеток: диаметр × высота = 3 × 10 мм; пористая керамика площадью около 2.4 cm^2).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Синтезированный ксерогель ZrO_2 после термообработки при 200°C является рентгеноаморфным и начинает кристаллизоваться при 400°C (рис. 1а) в тетрагональной сингонии [15]. Повышение температуры до 600°C приводит к увеличению интенсивности пиков тетрагональной фазы, что свидетельствует о возрастании степени кристалличности, при этом появляется небольшое количество моноклинной фазы (27%). При 800°C количество моноклинной фазы диоксида циркония становится преобладающим (77%), а содержание тетрагональной фазы уменьшается до 23% вследствие фазового перехода (тетрагональный $\rightleftharpoons$ моноклинный); после 1300°C на дифрактограмме ZrO_2 видны рефлексы только моноклинной фазы.

На ИК-спектрах (рис. 1б) широкая полоса при 3280 cm^{-1} и полоса при 1580 cm^{-1} относятся к валентным и деформационным колебаниям воды. Согласно литературным данным [16–19], на ИК-спектре диапазон при 1580–1680 cm^{-1} можно отнести к деформационным колебаниям адсорбированной воды, при 1500–1580 cm^{-1} — к деформационным колебаниям гидроксильных групп, связанных с металлом, а область при 1300–1400 cm^{-1} — к колебаниям гидроксогрупп, связанных водородной связью и структурированной гидроксилами воды $\gamma(OH)$. Полосы при 761, 655 и 579 cm^{-1} относятся к валентным ($Zr-O$) и деформационным ($O-Zr-O$) колебаниям [20]. В области деформационных колебаний OH-групп проявляются колебания различных типов структурированной воды и гидроксидов, что свидетельствует о наличии сложной гидратной оболочки в ксерогеле ZrO_2 после ТО при 400°C. Полоса при 1580 cm^{-1} соответствует деформационным колебаниям $\delta(MOH)$, включенным в водородную связь, а полосы при 1315 и 1370 cm^{-1} — мостиковым OH-группам и структурированной гидроксилами воде. После 600°C на ИК-спектрах исчезают полосы валентных колебаний воды и снижается интенсивность колебаний OH-групп в диапазоне 1315–1580 cm^{-1} , что свидетельствует о полном удалении гидратной оболочки в ксерогеле ZrO_2 . Уширение полос при 761 и 655 cm^{-1} на ИК-спектре после 800–1300°C связано с фазовым переходом ZrO_2 тетрагональный $\rightleftharpoons$ моноклинный (рис. 1б).

Ксерогель диоксида циркония формируется в ходе сложных физико-химических процессов превращения гидроксид → ксерогель → оксид, и на стадии синтеза гидроксида в системе происходит самоорганизация наноразмерных частиц [16], которая оказывает существенное влияние на морфологию ксерогеля. Структура ксерогеля достаточно сложна и представляет собой твердый каркас, состоящий из монодисперсных частиц с развитой гидратной оболочкой и пронизывающего его по-

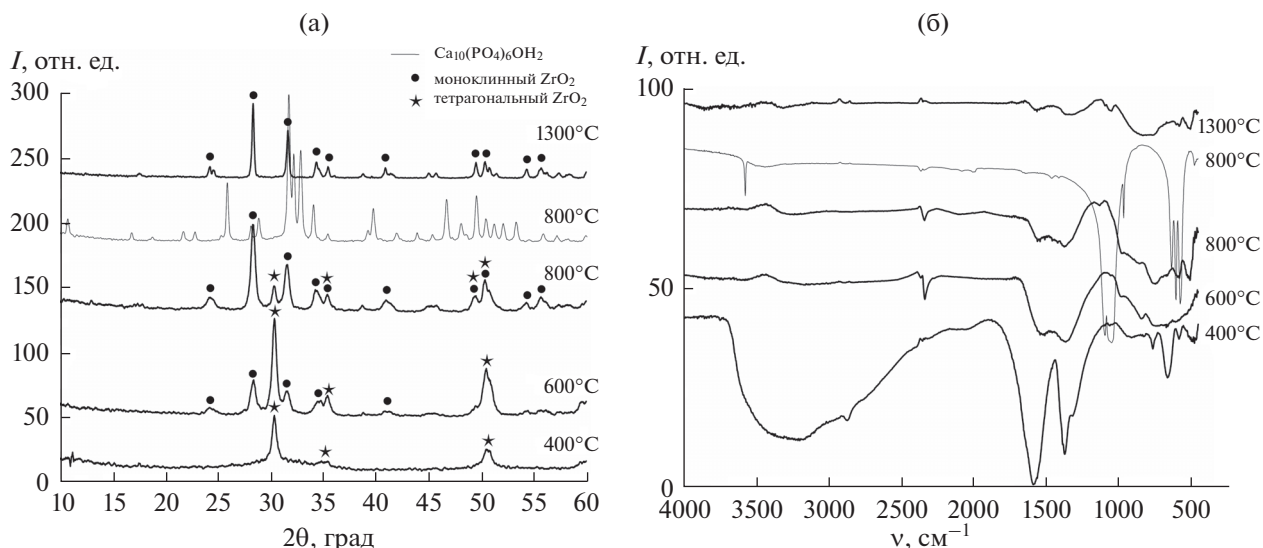


Рис. 1. Дифрактограммы (а) и ИК-спектры (б) диоксида циркония и ГА, термообработанных в интервале температур 400–1300°C.

ристого пространства, сформированного во время сушки.

Синтезированный из водных растворов ГА, высушенный при 60°C до ксерогеля, также является рентгеноаморфным и полностью закристаллизовывается при 800°C (рис. 1а); при дальнейшем отжиге при 1300°C он не разлагается и фазовых переходов с образованием основной примеси трикальцийфосфата (ТКФ) не происходит. На ИК-спектре ГА, термообработанного при 800°C (рис. 1б), присутствуют широкая полоса поглощения при 3550–3200 см⁻¹ валентных колебаний воды и полоса при 1660 см⁻¹ деформационных колебаний воды, что подтверждает присутствие кристаллизационной воды. Характерные для ГА полосы при 1090, 1035, 965, 635, 605 и 570 см⁻¹ (валентных и деформационных колебаний тетраэдров PO₄) и при 3580 см⁻¹ (структурные ОН-группы, координированные катионом и не связанные водородными связями) имеют высокую интенсивность. Высокая степень разрешения и интенсивность полос поглощения, особенно в области деформационных колебаний тетраэдров PO₄, в соответствии с данными РФА, свидетельствуют о высокой степени кристалличности ГА после 800°C.

На рентгенограмме композита, полученного механическим смешиванием порошков ГА и гидратированного ZrO₂, видно (рис. 2а), что после термообработки при 400°C наряду с фазой ГА кристаллизуется фаза тетрагонального диоксида циркония. При повышении температуры до 600°C, как и в случае индивидуального ZrO₂, кроме тетрагональной фазы ZrO₂ появляется небольшое количество моноклинной (14%). После ТО при 800°C вследствие структурного перехода тетрагональной

фазы в моноклинную количество моноклинного ZrO₂ возрастает до 77%, что способствует частичному разложению ГА до α-ТКФ (рис. 2а). После отжига при 1300°C композит в основном состоит из твердого раствора состава Ca_{0.15}Zr_{0.85}O_{1.85} (таблица), который образуется вследствие полного разложения ГА и частичной термической диффузии ионов Ca²⁺ в решетку ZrO₂, а также α-ТКФ и моноклинного ZrO₂ (рис. 2а). На ИК-спектрах композита, термообработанного при 400–800°C, в основном присутствуют интенсивные полосы колебаний связей индивидуального ГА, а полосы колебаний ОН-групп ZrO₂ проявляются только при 1580–1380 см⁻¹ (рис. 2б). После отжига композита при 1300°C на ИК-спектре колебания PO₄-групп значительно уширяются и исчезает полоса (3650 см⁻¹) валентных колебаний ОН-групп ГА, что свидетельствует о полном разложении ГА до α-ТКФ и образовании твердого раствора Ca_{0.15}Zr_{0.85}O_{1.85}.

Композиционный материал, полученный смешиванием индивидуальных геля ГА и золя гидратированного ZrO₂, после термообработки при 400–600°C представляет собой смесь слабо закристаллизованного ГА и моноклинного ZrO₂ (рис. 3а), причем фаза тетрагонального ZrO₂ отсутствует. В таких же условиях у индивидуального ZrO₂ и композита на основе механической смеси порошков ГА и ZrO₂ в основном кристаллизуется тетрагональная фаза. В связи с этим можно предположить, что присутствие геля ГА в композите стабилизирует моноклинную сингонию ZrO₂, уширение пиков которой может свидетельствовать о мелкокристалличности фазы. Химиче-

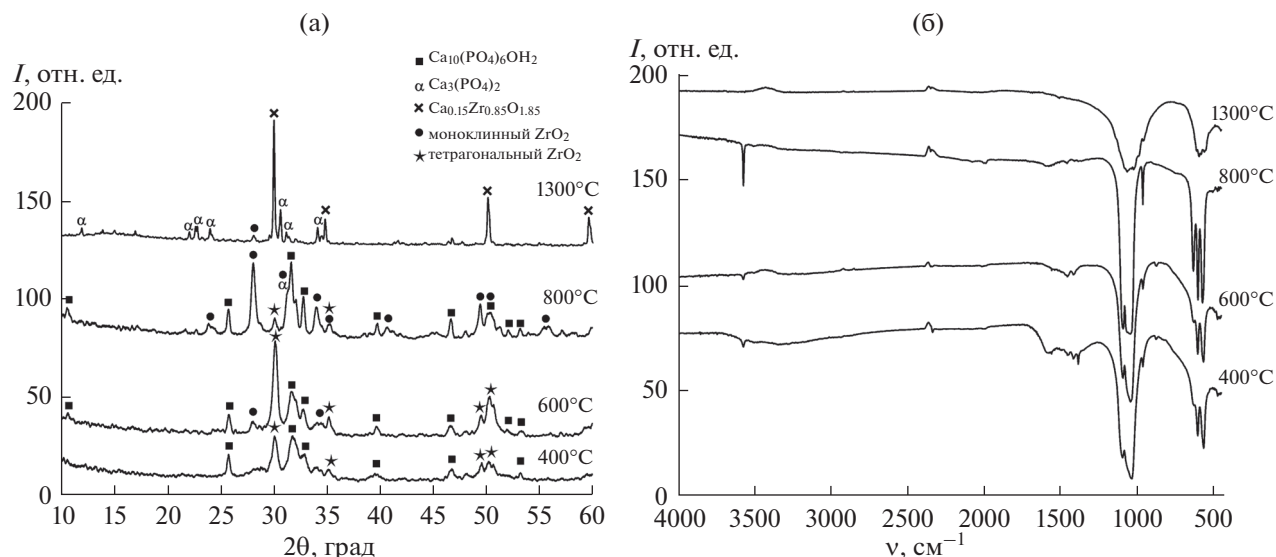


Рис. 2. Дифрактограммы (а) и ИК-спектры (б) композитов, полученных механическим смешиванием порошка ГА с порошком диоксидом циркония и термообработанных в интервале температур 400–1300°C.

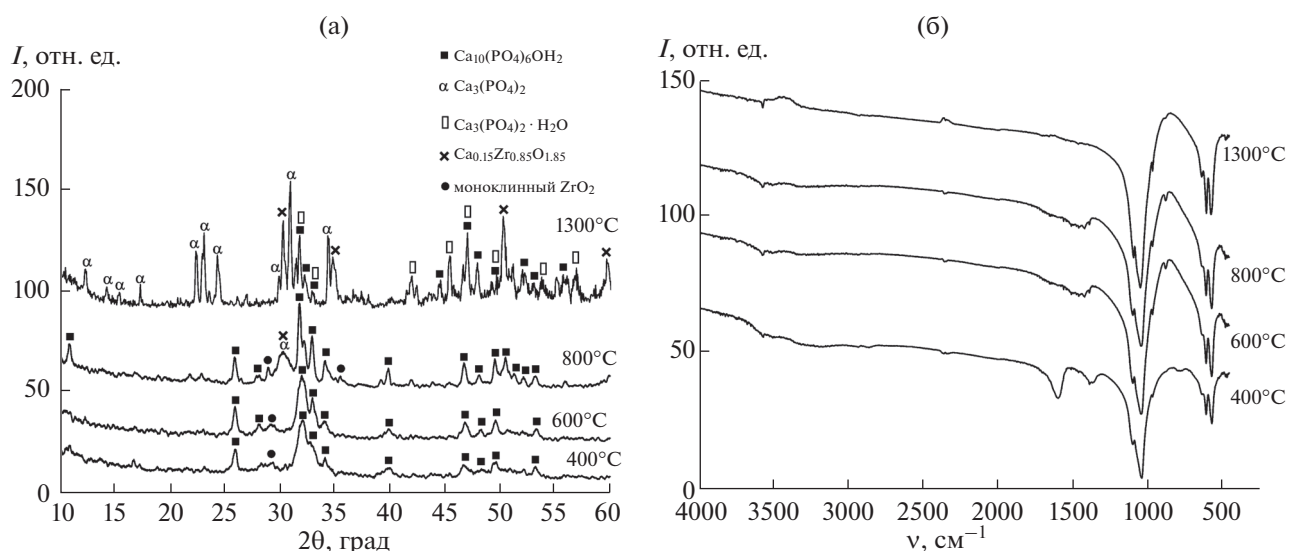


Рис. 3. Дифрактограммы (а) и ИК-спектры (б) композитов, полученных смешиванием геля ГА с золей гидратированного диоксида циркония и термообработанных в интервале температур 400–1300°C.

ского взаимодействия между компонентами композита до 600°C не происходит, а после ТО при 800°C на дифрактограмме появляется аморфное гало при $2\theta = 30.18^\circ$ (рис. 3а), характерное для α -ТКФ и твердого раствора $\text{Ca}_{0.15}\text{Zr}_{0.85}\text{O}_{1.85}$ (таблица). После отжига композита при 1300°C на дифрактограмме присутствуют пики α -ТКФ, твердого раствора, ГА и гидратированного ТКФ $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, а пики ZrO_2 отсутствуют (рис. 3а). Причем интенсивность пиков данного композита несколько ниже, чем интенсивность пиков композита, полученного механическим смешиванием индиви-

дуальных порошков. На ИК-спектрах данного композита наблюдается незначительное уширение полос колебаний PO_4 -групп (рис. 3б), и в отличие от композита на основе смеси индивидуальных порошков после отжига при 1300°C полосы при 3650 и 623 cm^{-1} колебаний OH^- -групп ГА не исчезают, что подтверждает присутствие фазы ГА.

Композиционный материал, полученный совместным осаждением, после термообработки при 400–600°C представляет собой смесь индивидуальных слабо закристаллизованных ГА и моноклинного ZrO_2 (рис. 4а). После ТО при 800°C, как

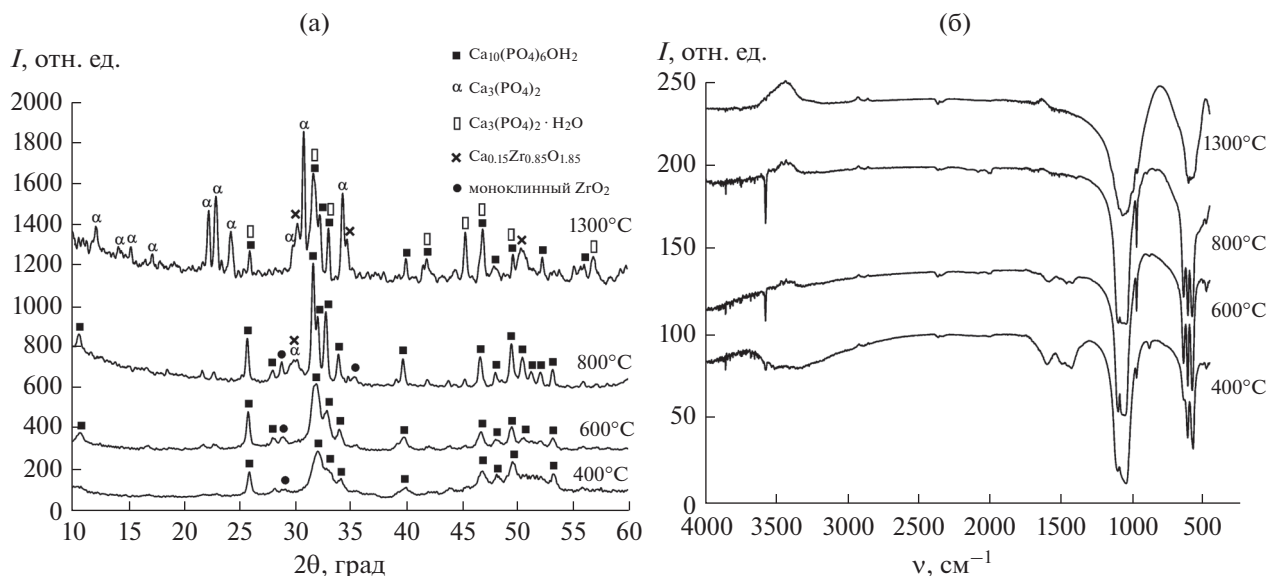


Рис. 4. Дифрактограммы (а) и ИК-спектры (б) композитов, полученных соосаждением и термообработанных в интервале температур 400–1300°C.

и в композите на основе смеси геля ГА и золя ZrO_2 , образуется небольшое аморфное гало, характерное для α -ТКФ и твердого раствора $\text{Ca}_{0.15}\text{Zr}_{0.85}\text{O}_{1.85}$. Отжиг при 1300°C соосажденного композита приводит к незначительному разложению ГА до α -ТКФ и гидратированного ТКФ, а также образованию твердого раствора. Кроме того, интенсивность полос ГА в соосажденном композите самая высокая по сравнению с остальными композитами, что свидетельствует о сохранении структуры ГА в максимальной степени. На ИК-спектрах соосажденного композита (рис. 4б), как и в предыдущем композите, после ТО при 400–800°C присутствуют основные полосы ГА, а при 1300°C практически исчезает валентное колебание ОН-групп, уменьшается интенсивность полос и уширяются полосы PO_4 -групп, что характерно для ТКФ. Кроме того, для соосажденного композита выше 1300°C значительно изменяется состояние гидратной оболочки, что проявляется в изменении формы ИК-спектра в области валентных колебаний воды (рис. 4б), такая же тенденция отмечается в работах [17, 21, 22], т.е. увеличение вклада в гидратную оболочку ксерогеля более связанных компонентов (прочно связанных водородной связью гидроксильных групп в гидратной оболочке и структурированной гидроксильными группами воды) приводит к формированию в процессе термообработки пористых наноструктурированных частиц.

Из результатов термического анализа всех типов синтезированных ксерогелей (рис. 5) следует, что в области 125–140°C наблюдается значительный эндотермический эффект, который сопровождается уменьшением их массы [23–25]. Это

может быть связано с удалением адсорбированной и кристаллизационной воды в процессе нагревания. Потери массы на этом участке составляют: для гидратированного ZrO_2 – 15% (рис. 5а), для композита на основе смеси порошков ГА и ZrO_2 – 5%, для композита смеси геля ГА с золей гидратированного ZrO_2 – 9%, для соосажденного композита – 6%. Уменьшение массы образцов связано с удалением адсорбированной воды и углекислого газа. Большая потеря массы у гидратированного ZrO_2 связана с большим содержанием адсорбированной и кристаллизационной воды в образце, что хорошо согласуется с данными ИК-спектроскопии (рис. 1б). Кроме того, при наличии щелочного компонента (ГА) вода удерживается сильнее, что ведет к меньшему изменению массы в низкотемпературной области у композитов.

Небольшой эндоэффект при 308°C у гидратированного ZrO_2 свидетельствует об удалении структурированной воды. При повышении температуры наблюдается вначале слабый экзоэффект при 400°C и хорошо выраженный экзотермический пик при 466°C (рис. 5б, кривая 1), который свидетельствует о фазовом переходе аморфный гидроксид → диоксид циркония и кристаллизации ZrO_2 в тетрагональной сингонии [16, 21, 23]. При дальнейшем повышении температуры отмечается постепенный переход метастабильной тетрагональной модификации в стабильную моноклинную. Фазовые переходы у гидратированного ZrO_2 протекают с уменьшением массы до 600°C, и общая потеря массы составляет 41%.

На ДТА-кривой композита механической смеси порошков ГА и ZrO_2 (рис. 5б, кривая 2) наблю-

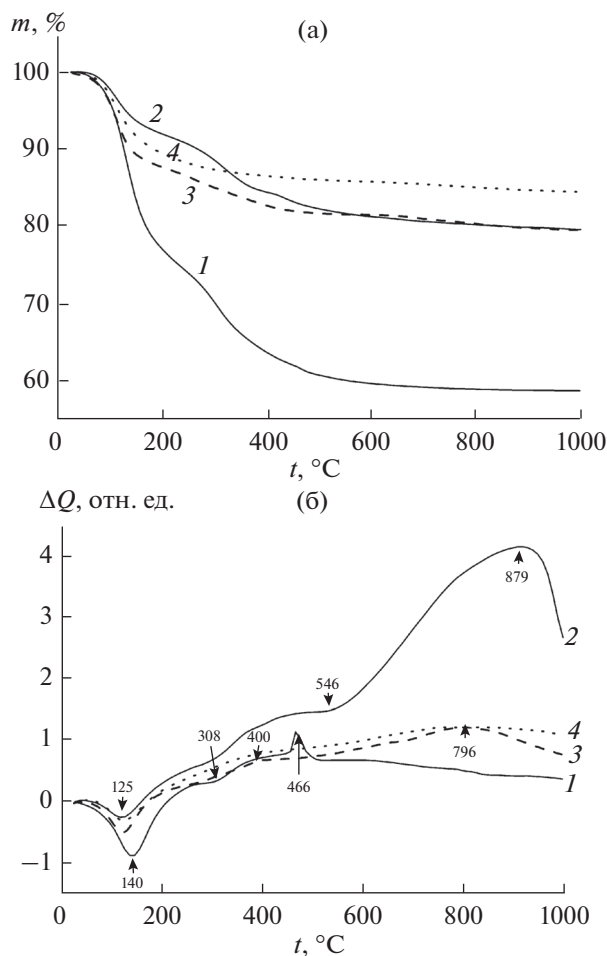


Рис. 5. ТГ- (а) и ДТА-кривые (б) диоксида циркония (1), композита механической смеси порошков ГА и диоксида циркония (2), композита смеси геля ГА с золей гидратированного диоксида циркония (3), соосажденного композита (4).

даются слабый эндоэффект при 308°C и значительно уширенный эндоэффект при 400–500°C, свидетельствующий о кристаллизации тетрагонального ZrO_2 в мелкодисперсной форме. Удале-

ние оставшейся кристаллизационной воды происходит при 546°C, и ТГ-кривая выходит на прямолинейный участок, что свидетельствует о постепенном процессе кристаллизации, сопровождающемся превращением рентгеноаморфного ГА в кристаллический (рис. 5а), и подтверждается данными РФА (рис. 2а). Наличие эндотермического пика при 879°C (рис. 5б) свидетельствует о полной кристаллизации ГА [11]. Потеря массы композита наблюдается до 650°C и составляет 20%.

У композитов, полученных смешиванием геля ГА с золей ZrO_2 либо соосаждением (рис. 5, кривые 3, 4), ДТА-кривые характеризуются менее выраженными эффектами. Отсутствие выраженных эффектов в интервале температур 300–700°C свидетельствует о том, что гель ГА стабилизирует моноклинную модификацию диоксида циркония. Температура эндотермического пика при 879°C снижается до 796°C, что свидетельствует о понижении температуры кристаллизации ГА в мелкодисперсной форме. Потеря массы композита, полученного смешиванием геля ГА с золей ZrO_2 , наблюдается до 700°C и составляет 20%, а для соосажденного композита – 15%. Значительное уширение ДТА-пиков, соответствующих процессу кристаллизации, для данных композитов позволяет заключить, что в твердофазных и жидкофазных условиях получают композиты в аморфном состоянии, процесс кристаллизации которых заторможен по сравнению с индивидуальным диоксидом циркония.

Запрессованная плотная керамика, полученная на основе предварительно термообработанных при 800°C порошков соосажденного композита, имеет прочность на сжатие 11–20 МПа, в то время как на основе порошка индивидуального ГА – от 4 до 10 МПа. Кроме того, при получении пористой керамики с использованием пенополиуретановой матрицы и порошков композитов, предварительно термообработанных при 800°C, установлено, что на основе порошка индивидуального ГА пористая керамика имеет статиче-

Содержание основных фаз в композитах различных типов после ТО при 800–1300°C

Тип композита	Содержание, %				
	$T-ZrO_2$	$M-ZrO_2$	$Ca_{0.15}Zr_{0.85}O_{1.85}$	$\alpha-Ca_3(PO_4)_2$	$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$
800°C					
Смесь порошков	28	36	0		36
Смесь геля и золя	0	28	30*		42
Соосажденный	0	27	28*		45
1300°C					
Смесь порошков	0	13	62	25	0
Смесь геля и золя	0	0	29	48	23
Соосажденный	0	0	24	42	34

Примечание. Т – тетрагональный, М – моноклинный. * Рентгеноаморфное гало, характерное для твердого раствора и α -ТКФ.

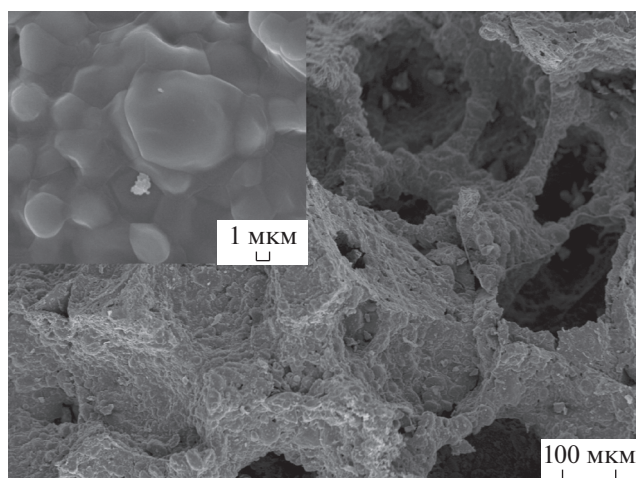


Рис. 6. Микрофотография скола пористой керамики, полученной с использованием композита механической смеси порошков ГА и диоксида циркония, после обжига при 1300°C в течение 2 ч.

скую прочность 0.6–4.7 МПа, на основе соосаженного композита — от 0.8 до 1.2 МПа, а при использовании композита на основе механической смеси порошков ГА и диоксида циркония — до 9 МПа. Пористая структура образована достаточно однородными сферическими частицами размером 1–8 мкм и макропорами около 100–180 мкм (рис. 6). Макропоры такой керамики при имплантации в костную ткань могут обеспечивать васкуляризацию, прорастание тканями живого организма и прикрепление к мышцам.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработаны композиционные материалы ГА/ ZrO_2 трех типов в условиях: 1) механического смешивания порошков, 2) смешивания геля ГА с золей гидратированного диоксида циркония, 3) соосаждения водных растворов в системе CaCl_2 – $\text{Zr}(\text{OH})_2\text{Cl}_2$ – $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$. В композите на основе механической смеси порошков диоксид циркония после термообработки при 400–600°C кристаллизуется преимущественно в тетрагональной сингонии, а при 800°C — в моноклинной. В композитах, полученных смешиванием геля ГА с золей гидратированного диоксида циркония либо соосаждением, присутствие гелевой формы ГА стабилизирует только моноклинную сингонию диоксида циркония. Отжиг всех типов композитов при 1300°C приводит к образованию твердого раствора состава $\text{Ca}_{0.15}\text{Zr}_{0.85}\text{O}_{1.85}$ вследствие полного либо частичного разложения ГА и термической диффузии ионов Ca^{2+} в решетку ZrO_2 . В композитах, полученных жидкофазными способами, после ТО при 800–1300°C в максимальной

степени сохраняется структура ГА, что обеспечивает высокую биоактивность материала.

Получена плотная и пористая керамика с регулируемой статической прочностью от 1 до 20 МПа в зависимости от состава используемого композиционного порошка.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лесникович Л.А., Цубер В.К., Трофимова И.В., Кулак А.И., Петров П.Т., Трухачева Т.В., Ильющенко А.Ф., Коваленко Ю.Д. Гидроксипатит: биоматериалы и лекарственные препараты на его основе // Наука и инновации НАН Беларуси. 2003. № 5–6. С. 75–82.
2. Цубер В.К., Лесникович Л.А., Трофимова И.В., Петров П.Т., Трухачева Т.В., Кочубинская А.А. Влияние размера частиц на реакционную способность и биохимическую активность гидроксипатита // Весці НАН Беларусі. Сер. хім. навук. 2004. № 1. С. 37–40.
3. Баринев С.М., Комлев В.С. Биокерамика на основе фосфатов кальция. М.: Наука, 2005. 204 с.
4. Сафронова Т.В., Путляев В.И. Медицинское неорганическое материаловедение в России: кальций-фосфатные материалы // Наносистемы: физика, химия, математика. 2013. № 4 (1). С. 24–47.
5. Wu J.-M., Yeh T.-Sh. Sintering of Hydroxylapatite–Zirconia Composite Materials // J. Mater. Sci. 1988. V. 23. № 10. P. 3771–3777.
6. Amit B., Shelon B., Weichang X., Susmita B. Calcium Phosphate-Based Resorbable Ceramics: Influence of MgO , ZnO , and SiO_2 Dopants // J. Am. Ceram. Soc. 2006. V. 89. № 9. P. 2675–2688.
7. Yun-Mo Sung, Dae-Hee Kim. Crystallization Characteristics of Ytria-Stabilized Zirconia/Hydroxyapatite Composite Nanopowder // J. Cryst. Growth. 2003. V. 254. P. 411–417.
8. Xiao X.F., Liu R.F., Zheng Y.Z. Hydrothermal-Electrochemical Codeposited Hydroxyapatite/Ytria-Stabilized Zirconia Composite Coating // J. Mater. Sci. 2006. V. 41. № 11. P. 3417–3424.
9. Родичева Г.В., Ежова Ж.А., Орловский В.П., Романова Н.М. Изучение условий совместного осаждения гидроксипатита кальция и гидроксидов циркония и алюминия аммиаком из водных растворов // Журн. неорганической химии. 1998. Т. 43. № 6. С. 914–918.
10. Ежова Ж.А., Орловский В.П., Коваль Е.М. Условия совместного осаждения гидроксипатита кальция, гидроксида алюминия и коллагена аммиаком из водных растворов // Журн. неорганической химии. 2001. Т. 46. № 1. С. 40–44.
11. Цубер В.К., Лесникович Л.А., Кулак А.И., Трофимова И.В., Петров П.Т., Трухачева Т.В., Коваленко Ю.Д., Красильникова В.Л. Синтез, идентификация и определение примесей в биоактивном гидроксипатите // Хим. фарм. журн. 2006. Т. 40. № 8. С. 48–51.
12. Крутько В.К., Кулак А.И., Лесникович Л.А., Трофимова И.В., Мусская О.Н., Жавнерко Г.К., Парибок И.В. Влияние способа дегидратации геля гидроксипатита на физико-химические свойства нанокри-

- сталлического ксерогеля // Журн. общ. химии. 2007. Т. 77. № 3. С. 366–373.
13. Уласевич С.А., Крутько В.К., Мусская О.Н., Кулак А.И., Лесникович Л.А., Сафронова Т.В. Влияние условий созревания геля гидроксиапатита на состав ксерогеля // Журн. прикл. химии. 2013. Т. 86. Вып. 2. С. 161–165.
 14. Уласевич С.А., Кулак А.И., Крутько В.К., Мусская О.Н., Лесникович Л.А., Сафронова Т.В. Образование гидроксиапатита в условиях комбинированной обработки геля на стадии вторичного созревания // Журн. общ. химии. 2015. Т. 85. № 1. С. 3–8.
 15. Кузнецов П.Н., Кузнецова Л.И., Жижаев А.М. Скоростной синтез наноструктурированного тетрагонального диоксида циркония в механохимическом аппарате // Химия в интересах устойчивого развития. 2002. Т. 10. С. 135–141.
 16. Горбань О.А., Кулик Ю.О., Кононенко Е.Г., Константинова Т.Е. Влияние основности осадителя на характеристики наночастиц гидроксида циркония // Науч. тр. ДонНТУ. Сер. Химия и хим. технология. 2008. Т. 134. Вып. 10. С. 70–76.
 17. Горбань О.А., Синякина С.А., Горбань С.В., Даниленко И.А., Константинова Т.Е. Эволюция гидратной оболочки гидроксида системы $ZrO_2-3\%I_2O_3-xOH_n$ в условиях высокого гидростатического давления // Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии. 2009. Т. 7. № 4. С. 1195–1199.
 18. Авдин В.В., Никитин Е.А., Лымарь А.А., Батист А.В. Влияние скорости гидролиза на структуру и свойства оксигидратов циркония // Журн. структур. химии. 2009. Т. 50. № 4. С. 809–816.
 19. Селеменова Д.Г., Кравцов А.А., Блинов А.В., Ясная М.А. Влияние температуры прокаливания на структурные изменения наноразмерного диоксида циркония // Межвуз. сб. науч. тр. “Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов”. 2015. Вып. 7. С. 450–455.
 20. Venina dos Santos, Bergmann C.P. Synthesis and Characterization of Crystalline Zirconium Titanate Obtained by Sol-Gel // Advances in Crystallization Processes / Ed. Dr. Yitzhak Mastai. 2012. P. 301–314. ISBN 978-953-51-0581-7.
 21. Горбань О.А., Синякина С.А., Глазунова В.А., Горбань С.В., Яковлева Р.А., Спирина Е.Ю., Данченко Ю.М., Константинова Т.Е. Использование высокого гидростатического давления для управления пористой структурой и состоянием поверхности наночастиц диоксида циркония // Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии. 2012. Т. 10. № 1. С. 39–45.
 22. Константинова Т.Е., Даниленко И.А., Горбань О.А. Эффекты влияния высоких давлений в наноразмерных порошковых системах на основе диоксида циркония // Физика и техника высоких давлений. 2014. Т. 24. № 2. С. 67–85.
 23. Харланов А.Н., Туракулова А.О., Лунина Е.В., Муравьева Г.П., Лукин В.В. Термические превращения в ZrO_2 , легированном оксидами иттрия и лантана // Вестн. МГУ Сер. 2. Химия. 1998. Т. 39. № 3. С. 162–165.
 24. Мусская О.Н., Кулак А.И., Лесникович Л.А., Бутовская Г.В., Уласевич С.А., Крутько В.К., Сычева О.А. Кинетика дегидратации ксерогеля гидроксиапатита в неизотермических условиях // Журн. общ. химии. 2012. Т. 82. № 8. С. 1258–1262.
 25. Lyapunova E.A., Naimark O.B., Kulkov S.N., Dedova E.S., Sobolev I.A. Structure of Zirconium Oxide–Multiwalled Carbon Nanotubes Composite Produced by Electrophoretic Deposition // Inorgan. Mater. 2015. V. 51. № 1. P. 23–28.