

УДК 549.02:546.05

DOI: 10.15372/ChUR2019144

Анионные замещения в процессе механохимического синтеза гидроксиапатита

М. В. ЧАЙКИНА¹, Н. В. БУЛИНА¹, И. Ю. ПРОСАНОВ¹, А. В. ИЩЕНКО^{2,3}¹Институт химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения РАН,
Новосибирск (Россия)

E-mail: chaikinam@solid.nsc.ru

²Институт катализа Сибирского отделения РАН,
Новосибирск (Россия)³Новосибирский государственный университет,
Новосибирск (Россия)

Аннотация

Приведена обзорная информация о возможных анионных замещениях в структуре гидроксиапатита (ГАП) при механохимическом способе синтеза. Выявлено, что в процессе механохимического синтеза образуются однофазные нанокристаллические разновидности анион-замещенного ГАП. Получены серии образцов карбонат-, силикат-, алюминат-, цирконат-замещенных ГАП с разной концентрацией иона-заместителя. Установлено, что высокотемпературный отжиг синтезированных образцов приводит к частичной потере иона-заместителя и образованию примесных фаз. Силикат-, алюминат- и цирконатсодержащие разновидности ГАП могут представлять интерес в качестве покрытия медицинских имплантатов из металла и цирконий-корундовой керамики.

Ключевые слова: механохимический синтез, карбонат-, силикат-, алюминат-, цирконат-замещенный гидроксиапатит

ВВЕДЕНИЕ

Гидроксиапатит (ГАП) – $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, будучи аналогом минеральной составляющей костных и зубных тканей, широко используется в медицине [1], служит материалом для медицинской керамики, заполнения дефектов костных тканей, покрытий имплантатов, применяется в стоматологии, а также в качестве терапевтических и косметических средств [2, 3]. Органогенный ГАП не соответствует приведенной выше идеализированной формуле и всегда содержит в своей структуре в количествах от сотых долей до целых единиц массовых процентов катионные и анионные замещения, которые играют важную биологическую роль [4, 5]. Структура апатита позволяет осуществлять широкий спектр замещений в ани-

онной и катионной подрешетке [6]. Варьирование состава ГАП сопровождается изменением его свойств. В последнее десятилетие появилось много работ по синтезу ГАП с различными замещениями. В обзорных статьях [7, 8] приведен анализ биологической роли ряда ионов и их антибактериальных свойств, проявляющихся при вхождении в структуру гидроксиапатита. Авторами работы [4] показано, что даже сотые доли процента заместителя в структуре ГАП влияют на его физико-химические свойства и на свойства полученной из него биокерамики. При использовании ГАП в качестве материала для покрытий имплантатов состав заместителя в структуре ГАП может влиять на адгезию с подложкой, ускорять вживление имплантата, предотвращать воспалительные процессы и даже снижать возможность образования злокачест-

венных опухолей [9]. В частности, согласно многочисленным литературным данным, приведенным в [10], кремний является необходимым элементом для остеосинтеза. Использование модифицированного силикатом ГАП в качестве покрытия имплантатов способствует более быстрому вживлению последних. Наличие карбонатного иона в структуре ГАП повышает его растворимость [6]. Можно полагать, что покрытие из модифицированного алюминатом и цирконатом ГАП увеличит его адгезию с поверхностью медицинских имплантатов из корундовой и циркониевой керамики. Именно с этих позиций нами выбраны анионы-заместители (допанты) и синтезированы образцы ГАП с частичными анионными замещениями фосфат-ионов на карбонат-, силикат-, алюминат- или цирконат-ионы.

Цель данной работы – исследование степени замещения при механохимическом синтезе разновидностей ГАП с введением в качестве допантов карбонат-, силикат-, алюминат- и цирконат-ионов, играющих важную биологическую роль, с перспективой использования их в качестве материалов для покрытий имплантатов, получения биокерамики и композитов медицинского назначения. Изучено влияние химического состава заместителей на степень замещения и состав синтезированного продукта.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Основой для всех замещенных ГАП служили монетит CaHPO_4 (квалификация “ч.”, Вектон) и свежепрокаленный оксид кальция CaO (квалификация “ч. д. а.”, Вектон). В качестве источников ионов-заместителей использовали реактивы (квалификация “ч. д. а.”): карбонат кальция CaCO_3 , аморфный оксид кремния $\text{SiO}_2 \cdot 0.7\text{H}_2\text{O}$, оксид алюминия Al_2O_3 , оксихлорид циркония $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, оксид циркония ZrO_2 и гидроксид циркония $\text{Zr}(\text{OH})_4$. Механохимический синтез образцов карбонат-(CO_3 -ГАП), силикат-(Si -ГАП), алюминат-(Al -ГАП) или цирконат-замещенных ГАП (Zr -ГАП) проводился в планетарной мельнице АГО-2 в охлаждаемых водой стальных барабанах со скоростью вращения 1200 об/мин, объемом 150 мл, со стальными шарами массой 200 г в течение 30 мин. Соотношение навески реакционной смеси и массы шаров составляло 1 : 20. Во избежание загрязнения продукта перед синтезом проводили предварительную “футеровку” рабочей зоны мельницы реакционной смесью компонентов того же со-

става, что и синтезируемый образец [11]. Для исследования структуры полученных материалов синтезированные образцы отжигались при температуре 1000 °С в течение 5 ч в электрической печи марки ПВК 1.4-8 (Россия). Образцы анион-замещенных ГАП обозначались СЭ-ГАП (С – концентрация допанта, моль аниона-заместителя на моль ГАП; Э – элемент аниона-заместителя).

Образцы после механохимического синтеза и после отжига исследовались методами рентгеноструктурного анализа, ИК-спектроскопии и высокоразрешающей электронной микроскопии (ВРЭМ). Рентгенограммы регистрировались на дифрактометре Bruker D8 Advance (Германия) в геометрии Брегга-Брентано с CuK_α -излучением, NiK_β -фильтром и сверхбыстрым позиционно-чувствительным одномерным детектором Lynx-Eye (угол захвата 3°). Рентгенофазовый анализ (РФА) соединений проводился с использованием базы данных порошковых рентгенограмм ICDD PDF-4 (2011 г.). Уточнение параметров элементарной ячейки, размера кристаллитов, а также расчет концентраций фаз выполняли по методу Ритвельда в программе Topas 4.2 (Bruker, Германия). ИК-спектры снимали на спектрометре “Инфралюм-801”, таблетки образцов получали по стандартной методике прессованием с KBr. Исследование образцов методом ВРЭМ проводили на электронном микроскопе JEM-2010 (JEOL, Япония) при ускоряющем напряжении 200 кВ. Частицы наносили диспергированием взвеси образца в спирте на медную подложку с использованием ультразвукового диспергатора. Локальный анализ элементного состава образцов проводили с помощью энергодисперсионной спектроскопии (ЭДС) на спектрометре QUANTAX 200-TEM (Bruker, Германия) с XFLASH детектором.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Замещение фосфат-ионов на карбонат-ионы

Анионные заместители в структуре апатита могут размещаться в двух положениях: позиции комплексных фосфат-ионов либо одновалентных анионов на оси b_3 , где в ГАП локализуются OH -группы. Причем нередко имеет место гетеровалентное замещение. Примером может служить замещение фосфат- и гидроксид-ионов карбонат-ионами с образованием карбонатгидроксиапатита В- и А-типа соответственно [6].

Карбонатгидроксиапатит В-типа с общей формулой $\text{Ca}_{10-x}(\text{PO}_4)_6-x(\text{CO}_3)_x(\text{OH})_{2-x}$ обычно образуется при синтезе ГАП различными методами в воздушной среде за счет присутствия углекислого газа в воздухе [10]. При механохимическом синтезе по реакции $6\text{CaHPO}_4 + 4\text{CaO} = \text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2 + 2\text{H}_2\text{O}$, которая также проходит в воздушной среде, в структуре ГАП содержится некоторое количество карбонат-ионов, замещающих фосфат-ионы. Этот процесс в значительной мере зависит от влажности воздуха и объясняется следующим. Оксид кальция реакционной смеси в первые секунды механической активации, взаимодействуя с парами воды воздуха, частично превращается в гидроксид кальция $\text{CaO} + \text{H}_2\text{O} = \text{Ca}(\text{OH})_2$, далее реагирует с углекислым газом воздуха, образуя карбонат кальция: $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{CO}_2 = \text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O}$, – который входит в структуру синтезируемого соединения с образованием карбонатгидроксиапатита. В случае низкой влажности воздуха (во время отопительного сезона) образующийся гидроксид кальция полностью взаимодействует с гидрофосфатом кальция. На этом источник гидроксида кальция заканчивается, реакция с углекислым газом не протекает и, следовательно, карбонат-ионы в структуру апатита не входят. Примером могут служить образцы ГАП, синтезированные при влажности воздуха 15 и 75 %, ИК-спектры которых приведены на рис. 1. Концентрация карбонат-ионов в образцах, определенная волюметрическим методом, составляет 1 и 3 мас. %, или 0.2 и 0.6 моль карбонат-ионов на моль ГАП соответственно. Следует отметить, что минеральная часть костных и зубных тканей че-

ловека и животных состоит именно из карбонатгидроксиапатита В-типа. При отжиге полученных образцов карбонат-ионы покидают структуру ГАП в интервале температур 500–1200 °С. Данные РФА показали, что в обоих случаях образуется однофазный ГАП.

Замещение фосфат-ионов на силикат-ионы

При гетеровалентном замещении фосфат- на силикат-ионы компенсация заряда происходит за счет образования вакансий (V) в положении OH-групп, локализующихся на оси b_3 в структуре ГАП, согласно схеме: $\text{SiO}_4^{4-} + \text{V}_{\text{OH}} \rightarrow \text{PO}_4^{3-} + \text{OH}^-$. В результате этого замещения наблюдается значительная деформация решетки с по-

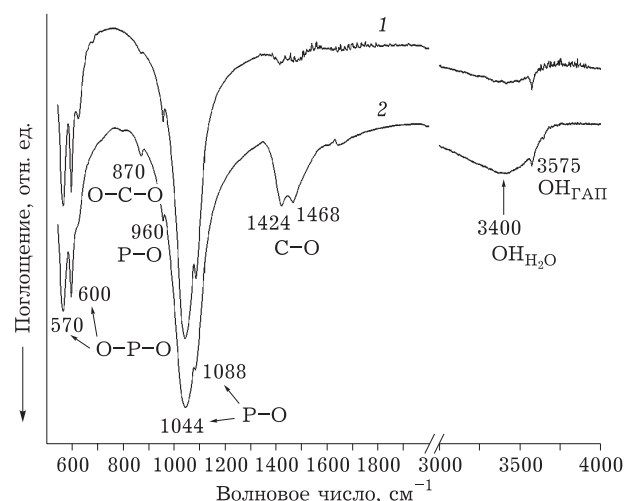


Рис. 1. ИК-спектры механохимически синтезированных образцов ГАП, полученного при влажности воздуха 15 (1) и 75 % (2).

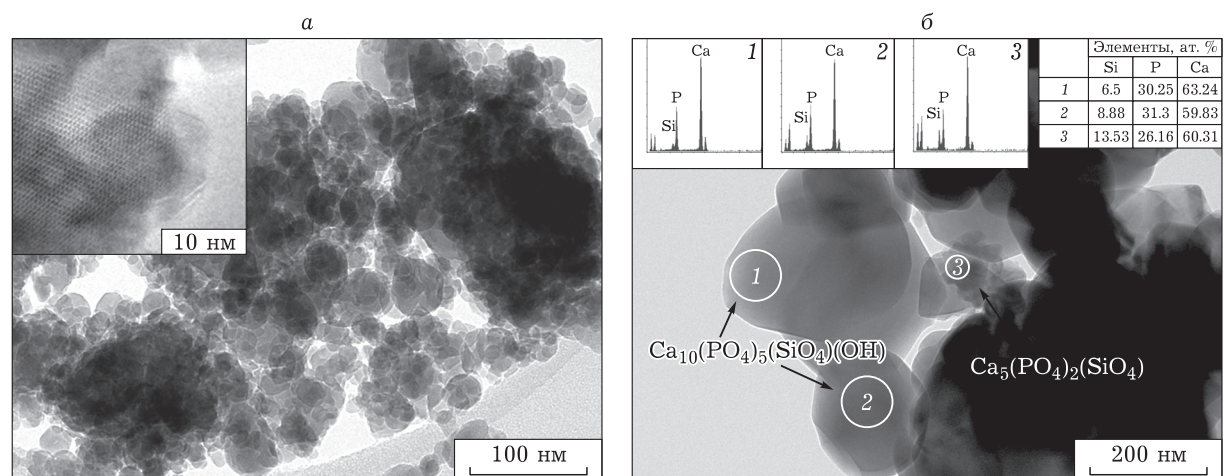


Рис. 2. ВРЭМ-изображения механохимически синтезированного силикат-замещенного ГАП: а – до обжига (на врезке – наночастицы с протяженной решеткой); б – после обжига при 1100 °С в течение 15 ч (на врезке приведены данные ЭДС с таблицей элементного состава).

степенной ее перестройкой из гексагональной в орторомбическую [12]. Выявлено, что в структуре ГАП при механохимическом синтезе может войти до 2 моль силикат-ионов на моль ГАП, при этом образуется однофазный наноразмерный силикат-замещенный ГАП (Si-ГАП) (рис. 2, а). Однако, при отжиге полученного материала происходит рост кристаллитов, в результате в образцах с большой концентрацией введенного силикат-иона часть его покидает решетку ГАП, что приводит к образованию второй фазы – силикокарнотита $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_2(\text{SiO}_4)$ (см. рис. 2, б, частица 3). Как показано ранее, фазовый переход Si-ГАП в силикокарнотит начинается при температуре 970 °С [13]. Концентрация силикокарнотита в образце зависит от количества введенного силикат-иона, температуры и длительности отжига [13].

На рис. 3 представлены рентгенограммы образцов Si-ГАП с разным количеством введенного оксида кремния после отжига при 1000 °С в течение 10 ч. Видно, что силикокарнотит в заметных количествах образуется при введении 1.2 моль силикат-ионов на моль ГАП. Для данных условий отжига Si-ГАП остается однофазным при степени замещения до 0.8. При повышении температуры отжига до 1200 °С однофазность сохраняется в пределах концентраций 0–0.6 моль силикат-иона на моль ГАП [12].

Замещение фосфат-ионов на алюминат-ионы

Работ по синтезу ГАП с достоверными данными по замещению фосфат- на алюминат-ионы в литературе нами не найдено. Авторами [14] исследовано соосаждение трехвалентных катионов, в том числе алюминия, при синтезе апатита с целью замещения ионов кальция. На основе данных ИК-спектроскопии авторы считают, что ионы алюминия сорбируются поверхностью, взаимодействуя с OH-группами апатита. Известна работа по синтезу ГАП золь-гель методом, с введением заместителя в виде спиртового раствора нитрата алюминия в количестве от 10 до 40 мас. % [15]. Продукт, полученный в виде порошка, прессовался в таблетку и отжигался при 900 °С. После отжига образец оказался многофазным, состоял из фосфатов алюминия и кальция: AlPO_4 , $\text{CaP}_4\text{O}_{11}$, $\text{Al}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_5$ и $\text{Ca}_2\text{Al}(\text{PO}_4)_2(\text{OH})$ [15].

Нами механохимическим методом синтезированы образцы ГАП с введением в реакционную смесь оксида алюминия в концентрациях из расчета 0.1–1.5 моль алюминат-ионов на моль ГАП (табл. 1). Результаты РФА показали, что при механохимическом синтезе алюминат-замещенных ГАП (CAI-ГАП) во всем диапазоне концентраций C образуется однофазный продукт – наноразмерный ГАП (см. табл. 1). При

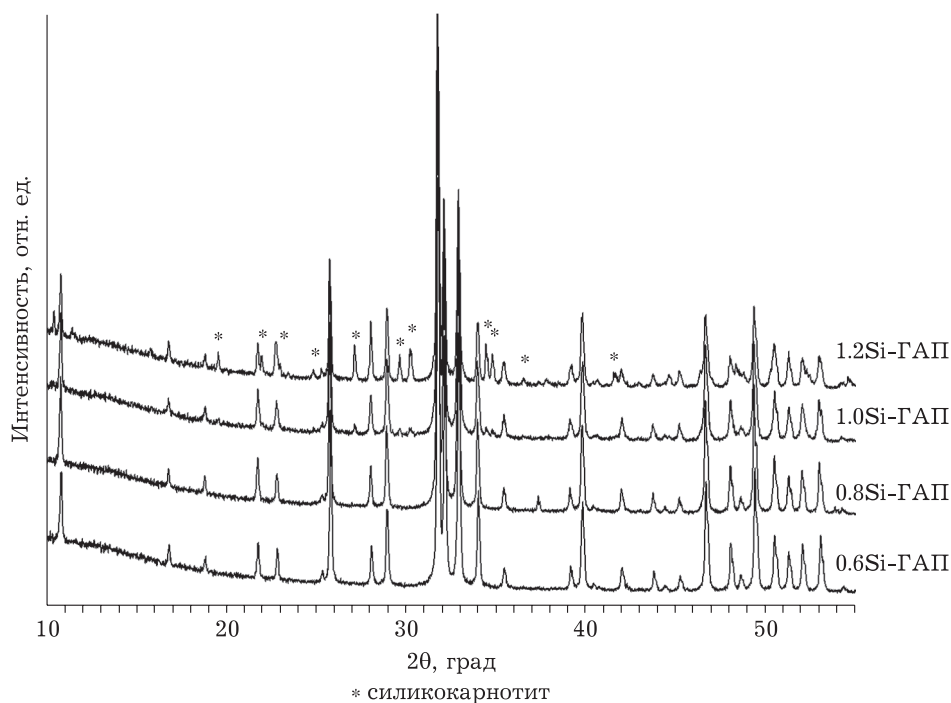


Рис. 3. Рентгенограммы механохимически синтезированных образцов силикат-замещенных ГАП (Si-ГАП) после отжига при температуре 1000 °С в течение 10 ч.

ТАБЛИЦА 1

Фазовый состав образцов механохимически синтезированного ГАП с замещением фосфат-ионов на алюминат-ионы

Образец	Введено Al_2O_3 , моль	Концентрация ГАП, %	Степень кристалличности, %	ОКР, нм	Параметры ячейки ГАП		
					a , Å	c , Å	V , Å ³
ГАП	0	100	72	29	9.409	6.895	528.7
0.1Al-ГАП	0.1	100	72	23	9.43	6.90	531
0.25Al-ГАП	0.25	100	70	25	9.42	6.91	531
0.5Al-ГАП	0.5	100	69	21	9.42	6.91	531
0.8Al-ГАП	0.8	100	63	21	9.42	6.91	531
1.0Al-ГАП	1.0	100	57	18	9.42	6.91	531
1.5Al-ГАП	1.5	100	56	18	9.42	6.91	531

введении 0.1–0.25 моль алюминат-ионов на моль ГАП наблюдается небольшое изменение параметров элементарной ячейки ГАП. При более высоких концентрациях параметры остаются неизменными, что свидетельствует о незначительном вхождении алюминат-ионов в структуру ГАП в процессе механохимического синтеза.

После отжига образцов рентгенограммы имеют узкие интенсивные рефлексы, соответствующие фазе ГАП, что указывает на высокую степень кристалличности полученного продукта (рис. 4). При введении в реакцию оксида алюминия в количестве 0.5 моль алюминат-ионов на моль ГАП и более в образцах после отжига появляются рефлексы, относящиеся к фазе алюмината кальция состава $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$,

содержание которого возрастает по мере увеличения вводимого Al_2O_3 . Кроме того, на рентгенограммах всех отожженных образцов присутствуют рефлексы, соответствующие оксиду кальция (см. рис. 4). Образование CaO можно объяснить разложением в процессе отжига образцов карбонатной группы полученного при механохимическом синтезе карбонатгидроксиапатита.

При планировании эксперимента соотношение компонентов рассчитывалось для получения заданного продукта в виде стехиометрического соединения, где алюминий в структуре апатита присутствует в виде алюминат-иона $(\text{AlO}_3)^{3-}$, согласно реакции: $(6-x)\text{CaHPO}_4 + (4+x)\text{CaO} + 0.5x\text{Al}_2\text{O}_3 = \text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_{4-x}(\text{AlO}_3)_x(\text{OH})_2$.

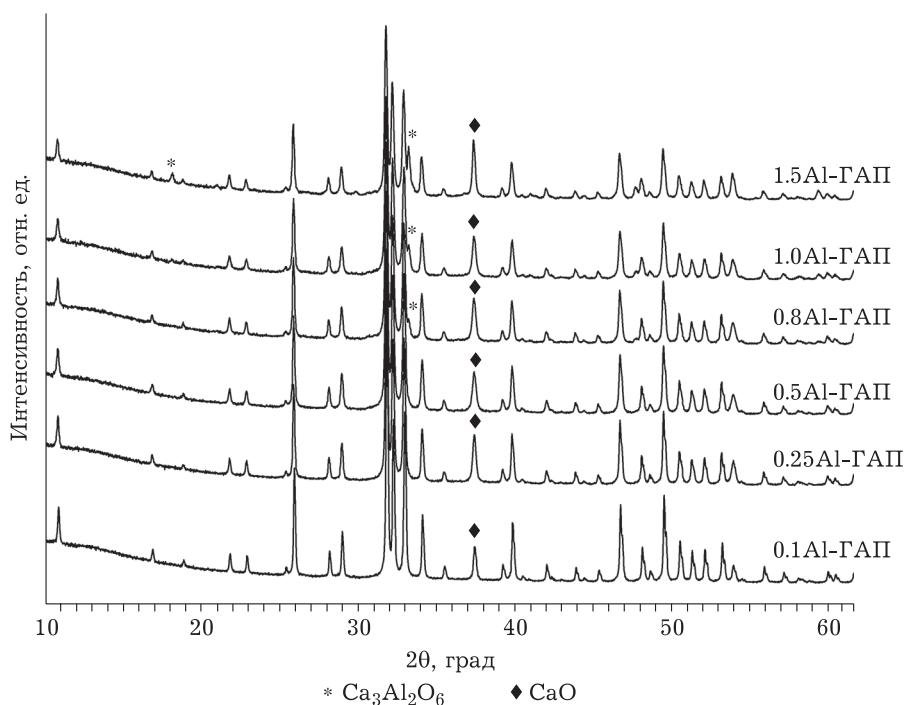


Рис. 4. Рентгенограммы механохимически синтезированных образцов алюминат-замещенных ГАП (Al-ГАП) после отжига при температуре 1000 °С в течение 10 ч.

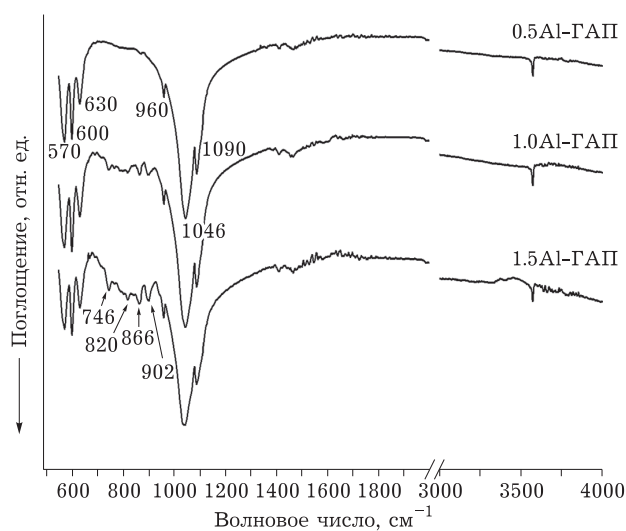


Рис. 5. ИК-спектры отожженных образцов алюминат-замещенного ГАП (Al-ГАП).

По данным ИК-спектроскопии, комплексный алюминат-ион в структуре ГАП имеет тетраэдрическую координацию, что более вероятно при замещении тетраэдра фосфат-иона. Если предположить, что фосфат-ион замещается $(\text{AlO}_4)^{5-}$, то компенсация заряда гетеровалянтного замещения должна осуществляться за счет образования вакансий в положении групп OH по схеме: $(\text{AlO}_4)^{5-} + 2\text{V}_{\text{OH}} \rightarrow (\text{PO}_4)^{3-} + 2\text{OH}^-$. При этой схеме должно снижаться содержание OH-групп в структуре ГАП, что будет фиксироваться по уменьшению интенсивности полос 630 и 3575 см^{-1} поглощения колебания связей OH-группы на ИК-спектрах образцов при увеличении концентрации вводимого Al_2O_3 , однако этого не наблюдается (рис. 5). Анализируя ИК-спектр алюмината кальция, авторы [16] определили, что полосы поглощения при частотах: 705, 720, 780, 820, 865 и 900 см^{-1} относятся к тетраэдрам AlO_4 , а частоты при 410, 460, 510 и 520 см^{-1} обусловлены присутствием AlO_6 -октаэдров в $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$. На ИК-спектрах синтезированных нами образцов при концентрации введенного оксида алюминия из расчета 1.0–1.5 моль алюминат-ионов на моль ГАП, появился ряд полос со значением волновых чисел 745, 819, 866 и 900 см^{-1} (см. рис. 5). Эти значения волновых чисел близки к данным [16] для тетраэдрического окружения алюминат-ионов.

Таким образом, в случае синтеза Al-ГАП вероятнее всего происходит замещение, которое приводит к образованию вакансий, дестабилизирующих структуру ГАП. Этим можно объяснить тот факт, что при введении более 0.5 моль

алюминат-иона в образцы ГАП при отжиге выделяется фаза $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$.

Замещение фосфат-ионов на цирконат-ионы

Наряду с металлическими имплантатами в настоящее время расширяется применение корундовой и циркониевой керамики для изготовления отдельных деталей имплантатов или полностью керамических изделий, используемых в травматологии и ортопедии. В связи с этим необходим поиск новых составов материалов для покрытия керамических имплантатов и биорезорбируемой керамики. Одним из возможных заместителей фосфат-ионов в структуре ГАП могут быть цирконат-ионы согласно схеме: $\text{ZrO}_4^{4-} + \text{V}_{\text{OH}} \rightarrow \text{PO}_4^{3-} + \text{OH}^-$, с образованием вакансий в позициях OH-групп для компенсации заряда.

В литературе имеются данные о замещении кальция на цирконий в структуре ГАП [17], но пока отсутствуют данные о замещении фосфат-ионов на цирконат-ионы ZrO_4^{4-} . Представляет интерес не только изучить возможность такого замещения, но получить материал для покрытия имплантатов из циркониевой керамики либо для использования в качестве прекурсора фосфатно-циркониевой керамики.

Нами синтезированы образцы цирконат-замещенного гидроксиапатита Zr-ГАП с использованием в качестве предшественников цирконат-ионов: оксихлорида, оксида и гидроксида циркония. При введении в реакционную смесь оксихлорида циркония механохимически синтезированные образцы состояли из ГАП с незначительной примесью оксида циркония, вероятно, вследствие частичного разложения исходного оксихлорида циркония при механической активации. После отжига образцов Zr-ГАП значительно изменились параметры их элементарных ячеек. Следует отметить, что параметры элементарных ячеек двух изоморфных разновидностей апатита значительно различаются: для ГАП $a = b = 9.422 \text{ \AA}$, $c = 6.881 \text{ \AA}$, а для хлор-апатита $(\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2)$ $a = b = 9.598 \text{ \AA}$, $c = 6.776 \text{ \AA}$. Размер параметров элементарной ячейки синтезированного нами образца Zr-ГАП с введением оксихлорида циркония в концентрации 0.5 моль цирконат-иона на моль ГАП следующий: $a = b = 9.518 \text{ \AA}$, $c = 6.842 \text{ \AA}$, что свидетельствует о вхождении хлорид-иона в структуру апатита в положение OH-групп с образованием хлоргидроксиапатита.

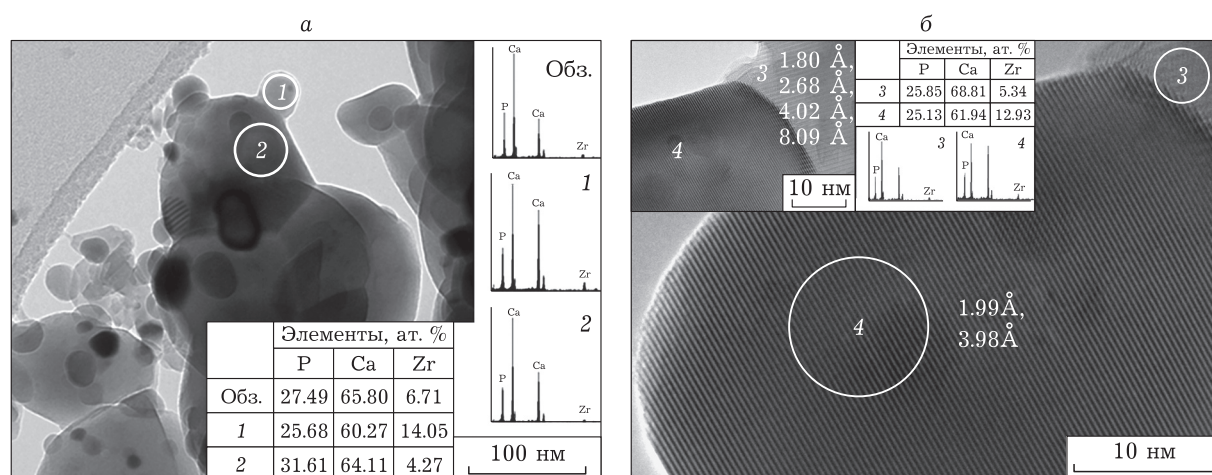


Рис. 6. ВРЭМ-изображения и элементный состав по данным ЭДС механохимически синтезированного образца цирконат-замещенного ГАП (0.8Zr-ГАП) после отжига при температуре 1000 °С в течение 5 ч (концентрация цирконат-иона 0.8 моль на моль ГАП): а – наночастица 1 с высоким содержанием Zr (табл. на врезке), выросшая на кристалле 2; б – наночастица 4 с протяженной решеткой и высоким содержанием Zr (табл. на врезке), выросшая на кристалле 3, содержание цирконат-ионов в ГАП 5.34 ат. %.

Механохимический синтез образцов с введением оксида циркония сопровождается образованием ГАП без замещения фосфат-ионов цирконат-ионами. Однако после их отжига некоторое количество цирконат-ионов входит в структуру ГАП, судя по увеличению параметров решетки ГАП.

При использовании в качестве допанта гидроксида циркония, уже на стадии механической активации реакционной смеси образуется Zr-ГАП. Не вошедший в структуру ГАП цирконий образует двойной оксид состава $\text{Ca}_{0.15}\text{Zr}_{0.85}\text{O}_{1.85}$. Исходя из динамики изменения параметров элементарной ячейки ГАП, в его структуру при механохимическом синтезе входит не более 0.6–0.8 моль цирконат-ионов на моль ГАП. После отжига образцы, кроме ГАП, содержат CaZrO_3 и CaO . Также выявлены фазы в виде наночастиц с высоким содержанием цирконат-ионов (10–15 ат. %). Причем эти фазы “вырастают” в процессе отжига образцов на кристаллах ГАП с меньшим количеством цирконат-ионов, замещающих фосфат-ионы. На рис. 6, а приведены данные электронной микроскопии и EDX образца Zr-ГАП, где на кристалле ГАП, содержащем 4.27 ат. % цирконат-ионов (см. рис. 6, а, частица 2), образовались наночастицы с содержанием цирконат-ионов 14 ат. % (см. рис. 6, а, частица 1). На рис. 6, б представлена наночастица 4, содержащая 12.93 ат. % цирконат-ионов и 25.13 ат. % фосфат-ионов, с протяженной решеткой и межплоскостными расстояниями, характерными для цирконата кальция (соответствует карточке PDF [35-0790] базы дан-

ных ICDD). Частица образовалась на кристалле ГАП (частица 3), содержащем 5.34 ат. % цирконат-ионов, и межплоскостными расстояниями, соответствующими кристаллической решетке ГАП. Предположительно эти фазы можно отнести к твердым растворам замещения.

Таким образом, сравнение результатов механохимического синтеза Zr-ГАП с введением трех различных соединений циркония показало, что оптимальным допантом является гидроксид циркония. Введение в качестве предшественника цирконат-ионов гидроксида циркония позволяет уже на стадии механохимического синтеза получить цирконат-замещенные образцы ГАП.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Механохимическим методом синтезированы образцы ГАП с анионными замещениями фосфат-ионов на карбонат-, силикат-, алюминат- или цирконат-ионы. Полученные образцы являются наноразмерными порошковыми материалами, готовыми к дальнейшему применению.

2. В условиях механохимического синтеза карбонат-замещенного ГАП концентрация карбонат-ионов составляет 0.2 и 0.6 моль на моль ГАП. Разложение карбонат-замещенного ГАП начинается при температуре 500 и заканчивается при 1200 °С.

3. При гетеровалентном замещении фосфат-ионов на силикат-ионы механохимический синтез позволяет получить однофазный продукт при введении до 2 моль силикат-ионов на

моль ГАП. Термическая стабильность образцов снижается по мере увеличения концентрации аниона-заместителя. Максимальная степень замещения, дающая однофазный продукт при отжиге 1100 °С в течение 15 ч – 0.6 моль силикат-ионов на моль ГАП.

4. В процессе механохимического синтеза образцов алюминат-замещенных ГАП выявлена возможность вхождения в структуру ГАП до 0.25 моль алюминат-ионов на моль ГАП. При отжиге образцов с концентрацией введенных алюминат-ионов более 0.5 моль на моль ГАП наблюдается выделение $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ и CaO .

5. При использовании в качестве допанта гидроксида циркония при механохимическом синтезе образуется цирконат-замещенный ГАП с концентрацией цирконат-иона не более 0.6–0.8 моль на моль ГАП и двойной оксид состава $\text{Ca}_{0.15}\text{Zr}_{0.85}\text{O}_{1.85}$. После отжига образцы, кроме замещенного ГАП, содержат CaZrO_3 и CaO . Выявлены фазы в виде наночастиц с высоким содержанием циркония (10–15 ат. %).

6. Разновидности ГАП с анионными замещениями могут представлять интерес в качестве материалов для покрытий медицинских имплантатов из корундовой и циркониевой керамики и биокерамики.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХТТМ СО РАН (проект 0301-2019-0007).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Dorozhkin S. V. // *J. Funct. Biomater.* 2010. Vol. 1. P. 22–107.
- 2 Карлов А. В., Шахов В. П. Системы внешней фиксации и регуляторные механизмы оптимальной биомеханики. Томск: STT, 2001. 477 с.
- 3 Баринов С. М., Комлев В. С. Биокерамика на основе фосфатов кальция. М.: Наука, 2005. 201 с.
- 4 Jamil M., Abida F., Hatim Z., Ellassfour M., Gourri E. // *Mediterranean J. Chemistry.* 2015. Vol. 4, No. 1. P. 51–58.
- 5 Tite T., Popa A.-C., Balescu L. M., Bogdan I. M., Pasuk I., Ferreira J. M. F., Stan G. E. // *Materials.* 2018. Vol. 11, No. 11. P. 2081.
- 6 Elliott C. *Structure and Chemistry of Apatite and Other Calcium Orthophosphates.* Amsterdam-London-New York-Tokyo: Elsevier, 1994. 371 p.
- 7 Kolmas J., Groszyk E., Kwiatkowska-Róhycza D. // *BioMed. Res. Int.* 2014. Vol. 2014. P. 178123.
- 8 Dorozhkin S. V. *Calcium Orthophosphates: Applications in Nature, Biology and Medicine.* Singapore: Pan Stanford Publishing, 2012. 850 p.
- 9 Chaikina M. V., Komarova E. G., Sharkeev Yu. P., Bulina N. V., Prosanov I. Yu. // *AIP Conference Proceedings.* 2016. Vol. 1760. 020009.
- 10 Šupova M. // *Ceramics International.* 2015. Vol. 41. P. 9203–9231.
- 11 Bulina N. V., Chaikina M. V., Andreev A. S., Lapina O. B., Ishchenko A. V., Prosanov I. Yu., Gerasimov K. B., Solov'yov L. A. // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2014. P. 4810–4825.
- 12 Bulina N. V., Chaikina M. V., Prosanov I. Yu., Gerasimov K. B., Ishchenko A. V., Dudina D. V. // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2016. P. 1866–1874.
- 13 Bulina N. V., Chaikina M. V., Gerasimov K. B., Ishchenko A. V., Dudina D. V. // *Mater. Lett.* 2016. Vol. 164. P. 255–259.
- 14 Wakamura M., Kandori K., Ishikawa T. // *Coll. Surf. A.* 2000. Vol. 164, No. 2–3. P. 297–305.
- 15 Kaygili O., Tatar C., Yakuphanoglu F., Keser S. // *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 2013. Vol. 65. P. 105–111.
- 16 Fernández-Carrasco L., Torrens-Martín D., Morales L. M., Martínez-Ramírez S. In: *Infrared Spectroscopy – Materials Science, Engineering and Technology.* (Ed.) Prof. Theophanes Theophile. Shanghai: INTECH, 2012. P. 369–382.
- 17 Антонова О. С., Баринов С. М., Гольдберг М. А., Комлев В. С., Смирнов В. В., Смирнов С. В. // *Неорган. материалы.* 2017. Т. 53, № 12. С. 1284–1291.