

Стороженко Дмитрій Алексеевич – кандидат химических наук, доцент, Полтавский национальный технический университет имени Юрия Кондратюка, заведующий кафедрой химии, тел. (095) 773-02-95; e-mail: dog.chemistry@gmail.com

Storozhenko Dmitry Alekseevich – Candidate of Chemical Sciences (Ph. D.), Docent, Poltava National Technical Yuri Kondratyuk University, Head of the Department of Chemistry, tel. (095) 773-02-95; e-mail: dog.chemistry@gmail.com

Бунякіна Наталія Володимирівна – кандидат хімічних наук, доцент, Полтавський національний технічний університет імені Юрія Кондратюка, доцент кафедри хімії, тел. (095) 773-02-95; e-mail: dog.chemistry@gmail.com

Бунякина Наталья Владимировна – кандидат химических наук, доцент, Полтавский национальный технический университет имени Юрия Кондратюка, доцент кафедры химии, тел. (095) 773-02-95; e-mail: dog.chemistry@gmail.com

Vunyakina Natalia Vladimirovna – Candidate of Chemical Sciences (Ph. D.), Docent, Poltava National Technical Yuri Kondratyuk University, Associate Professor of the Department of Chemistry, tel. (095) 773-02-95; e-mail: dog.chemistry@gmail.com

Іваницька Ірина Олександрівна – кандидат хімічних наук, доцент, Полтавський національний технічний університет імені Юрія Кондратюка, декан гуманітарного факультету, тел. (095) 773-02-95; e-mail: dog.chemistry@gmail.com

Иваницкая Ирина Александровна – кандидат химических наук, доцент, Полтавский национальный технический университет имени Юрия Кондратюка, декан гуманитарного факультета, тел. (095) 773-02-95; e-mail: dog.chemistry@gmail.com

Ivanitckaia Iryna Oleksandrivna – Candidate of Chemical Sciences (Ph. D.), Docent, Poltava National Technical Yuri Kondratyuk University, Dean of the Faculty of Humanities, tel. (095) 773-02-95; e-mail: dog.chemistry@gmail.com

УДК 661.842:666.3

С. П. КРИВІЛЬОВА

КОМПОЗИЦІЙНІ МАТЕРІАЛИ НА ОСНОВІ ГІДРОКСИЛАПАТИТУ І ZrO_2 , ПРИЗНАЧЕНІ ДЛЯ ВИКОРИСТАННЯ В НАПРУЖЕНИХ ЧАСТИНАХ СКЕЛЕТУ

У статті розглянута можливість отримання композиційних матеріалів біомедичного призначення на основі гідроксилапатиту, які для підвищення тріщиностійкості і міцності армовані нанокристалічними частками ZrO_2 , частково стабілізованого 3 мол. % Y_2O_3 або MgO . Визначені оптимальні співвідношення вихідних компонентів і режими термообробки композиційних матеріалів, які мають в 2 – 3 рази більш високий рівень тріщиностійкості у порівнянні з тріщиностійкістю неармованих матричних матеріалів. Визначено, що композиційні матеріали, які можуть бути отримані термообробкою (при 1150 – 1300 °C) сумішей попередньо синтезованого нанодисперсного $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ і нанокристалічного ZrO_2 тетрагональної модифікації, характеризуються біологічною сумісністю з кістковою тканиною (за рахунок вмісту $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$) і інертністю по відношенню до рідинних середовищ організму (за рахунок вмісту ZrO_2).

Ключові слова: композиційний матеріал, гідроксилапатит, діоксид цирконію, тетрагональна модифікація, рентгенофазовий аналіз, електронна мікроскопія, біосумісність.

В статье рассмотрена возможность получения композиционных материалов биомедицинского назначения на основе гидроксилатаптита, которые для повышения трещиностойкости и прочности армированы нанокристаллическими частицами ZrO_2 , частично стабилизированного 3 мол. % Y_2O_3 или MgO . Определены оптимальные соотношения исходных компонентов и режимы термообработки композиционных материалов, которые имеют в 2 – 3 раза более высокий уровень трещиностойкости по сравнению с трещиностойкостью неармированных матричных материалов. Определено, что композиционные материалы, которые могут быть получены термообработкой (при 1150 – 1300 °C) смесей предварительно синтезированного нанодисперсного $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ и нанокристаллического ZrO_2 тетрагональной модификации, характеризуются биологической совместимостью с костной тканью (за счет содержания $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$) и инертностью по отношению к жидкостным средам организма (за счет содержания ZrO_2).

Ключевые слова: композиционный материал, гидроксилатапатит, диоксид циркония, тетрагональная модификация, рентгенофазовый анализ, сканирующая электронная микроскопия, биологическая совместимость.

© С. П. Кривільова, 2017

The principles of obtaining calcium phosphate composite materials based on hydroxyapatite biomedical purpose are considered in the article. These composites are reinforced with finely dispersed ZrO_2 whiskers, partially stabilized with 3 mol. % Y_2O_3 , to improve strength and fracture toughness. The ZrO_2 nanoparticles have an average size of 40 – 90 nm. The compositions and foundations of the technology for the production of new 9 composite materials have been developed that have a 2 to 3 times higher strength level than the strength and crack resistance of unreinforced matrix materials. The optimum proportions of components in the composite material and the heat treatment regimes of the mixtures of the original components were determined. In particular, a calcium phosphate-based composite material can be obtained by heat treatment (at a temperature between 1150 °C and 1350 °C) of mixtures of a pre-synthesized nanodispersed powder of hydroxyapatite and partially stabilized zirconia nanopowder of tetragonal modification. The developed composite materials are characterized by biological compatibility from bone tissue (due to the content of hydroxyapatite) and inertness in relation to aggressive liquid media (due to the content of oxide ceramics).

Keywords: hydroxyapatite-zirconia composite materials, dioxide of zirconium, tetragonal modification, X-ray phase analysis, scanning electron microscopy, biological compatibility.

Вступ. Гідроксилапатит, який за своїм складом найбільше відповідає складу природної кістки, як і більшість керамічних матеріалів, має низький рівень тріщиностійкості і міцності на вигін. Це істотно обмежує його використання у навантажених частинах скелету [1, 2]: усі існуючі на ринку гідроксилапатитові імпланти, навіть щільні, що використовувались у якості штучних замінників втрачених коренів зубів, нажаль, руйнуються (тріскаються при накусюванні) за період від року до трьох [3].

Для підвищення міцності керамічних матеріалів на основі гідроксилапатиту широко використовують металеві волокна [4] і широкий спектр таких сполук, як оксид алюмінію, діоксид титану, карбід кремнію діоксид цирконію [5 – 10], які є біологічно інертними і додають біокерамічним матеріалам міцності. Більшість таких композитів отримують ізостатичним гарячим пресуванням, дорогим і досить низькопродуктивним. Використання дискретних металевих волокон з нержавіючої сталі і сплаву хастеллой для армування гідроксилапатитової кераміки (в кількості до 20 об. %) хоча і дозволяє в рази підвищити її тріщиностійкість і міцність, через корозію кераміко-металічних імплантатів і негативні реакції з боку тканин суттєво обмежено. Дискретно армовану кераміку у більшості випадків отримують хімічними способами, які створюють величезні обсяги відходів, є неекологічними, при цьому занадто трудомісткими і дорогими, або призводять до отримання керамічних матеріалів з незадовільними властивостями. Крім того, автори багаточисельних публікацій і патентів що до складів і методів отримання дискретно армованої кераміки вважають за краще не уточнювати технічні та технологічні тонкощі її отримання (бо це «ноу-хау»), зводячи публікації в кращому випадку до поверхневого опису, а в гіршому – до банальної реклами своєї продукції.

У зв'язку з цим досить перспективним здається отримання композиційних матеріалів на основі гідроксилапатитової матриці, армованої дисперсними частками неорганічних сполук, зокрема нанокристалічним діоксидом цирконію.

Постановка проблеми. Додавання діоксиду цирконію, що має високу термодинамічну і хімічну стійкість, дає можливість зміцненій кераміці забезпечувати високі механічні властивості матеріалу: міцність на вигин, тріщиностійкість, стискування при знакозмінних навантаженнях.

Діоксид цирконію ZrO_2 уперше був отриманий з циркону $ZrSiO_4$ – мінералу, що є природним силікатом цирконію і містить домішки заліза, міді, гафнію, цинку, урану і торія. У природі діоксид цирконію зустрічається у вигляді мінералу бадделеїту [11]. Кристали безбарвні, моноклінної сингонії, щільність $5,8 \text{ г/см}^3$, або безбарвні тетрагональної сингонії, щільність $6,1 \text{ г/см}^3$. Діамагнітний, має низьку питому теплопровідність. Чистий діоксид цирконію тугоплавкий, стійкий при підвищеній температурі і до дії різних хімічних реагентів. У початковому стані природний мінерал бадделеїт не може бути використаний в медицині із-за домішок різних металів, що містяться у ньому, а також із-за домішок таких радіонуклідів, як уран і торій, які роблять його радіоактивним. Але після очищення він може бути використаний в якості біокерамічного матеріалу для імплантатів.

Розвідані світові запаси цирконію в перерахунку на ZrO_2 складають 38 млн. тонн. Основний об'єм його запасів доводиться на США, Австралію, ЮАР, Індію і Бразилію. Більше 95 % запасів цирконію за кордоном знаходяться в сучасних і древніх прибережно-морських розсипах циркон-рутил-ільменітових порід. Мінерально-сировинна база цирконію України структурно і якісно відрізняється від зарубіжної. Більше 50 % його балансових запасів пов'язані з лужними гранітами і древніми циркон-рутил-ільменітовими розсипами [12].

Зустрічається він в усіх типах порід, але найбільш характерний для гранітів і сиенітів. Існують 3 модифікації діоксиду цирконію; перехід моноклінної в тетрагональну модифікацію (при 2370 °C) супроводжується зменшенням об'єму на 5 %, а зворотній (при охолодженні від 1070 °C до 100 °C) перехід з тетрагональної модифікації ZrO_2 в моноклінну супроводжується збільшенням об'єму на 3 – 4 %.

Найцікавіші фізичні властивості мають керамічні матеріали, які у своєму складі мають ZrO_2 , який знаходиться у багатофазному стані. Використання MgO , Y_2O_3 , CaO , SeO_2 у якості стабілізаторів дозволяє отримати багатофазні керамічні матеріали, стійкі при кімнатній температурі, в яких одночасно присутні або всі три (кубічна, моноклінна, і тетрагональна) модифікації ZrO_2 у різному співвідношенні, або дві з них, кожна з яких (в залежності від потреб) може бути або головною, або другорядною.

Кераміка, що має в своєму складі діоксид цирконію, відрізняється унікальною здатністю підвищувати свою механічну міцність під впливом навантажень. Це відбувається за рахунок механізму трансформаційного зміцнення, при якому поширення тріщини пригнічується і кераміка таким чином зміцнюється. Стискаюча напруга жорсткої матриці на тетрагональні частки діоксиду цирконію протистоїть трансформації їх в менш міцну моноклінну фазу.

Але частки тетрагонального діоксиду цирконію за деяких умов можуть трансформуватися в моноклінну фазу. Це відбувається у разі, коли стискаюча напруга, яка до цього впливала на ці частки матрицею, знімається тріщиною в матеріалі. На передньому кінці тріщини відбувається трансформація тетрагональної модифікації діоксиду цирконію у моноклінну модифікацію зі збільшенням об'єму на 3 – 5 %, яка ініціює появу стискаючої напруги. Цей процес і дає початок механізму трансформаційного зміцнення. Енергія розлому розсіюється в трансформації тетрагональної модифікації ZrO_2 у моноклінну, яка подібна до мартенситного перетворення в загартованій сталі. В результаті поширення тріщини пригнічується, а міцність кераміки збільшується. Таким чином, трансформаційне зміцнення однофазної оксидної кераміки на основі діоксиду циркону відбувається внаслідок гальмування руху тріщин по механізму мікророзтріскування.

У багатофазній кераміці мають реалізуватися такі ж самі загальні механізми зміцнення, пов'язані з розвітленням і зміною напрямку руху тріщин, а також мікропластичною деформацією. Механізм зміцнення мікророзтріскуванням має проявлятися в керамічних матеріалах, що мають матрицю з крапленими дисперсних часток діоксиду цирконію, які піддаються зворотньому фазовому переходу $(ZrO_2)_{тетрагональний} \rightarrow (ZrO_2)_{моноклінний}$. В результаті такого перетворення при охолодженні нижче температури фазового переходу $(ZrO_2)_{тетрагональний} \rightarrow (ZrO_2)_{моноклінний}$ об'єм часток діоксиду цирконію збільшується на 3 – 5 %.

В матриці поблизу перетворених часток виникають напруги розтягування, які можуть викликати її

обмежене мікророзтріскування. Мікротріщини, що утворилися в матриці при взаємодії із зростаючою магістральною тріщиною, завдяки своїй здатності розширюватися в полі напруги зростаючої тріщини або розгалужувати її, абсорбують (дисипують) енергію цієї тріщини. Таким чином, взаємодія між дисперсними перетвореними частками і полем напруги у вершини тріщини призводить до розвитку мікророзтріскування, галуження і зміни орієнтації тріщини, що запобігає катастрофічному руйнуванню матеріалу.

Оптимальні умови будуть реалізовані тоді, коли частки діоксиду цирконію ZrO_2 в гідроксилapatитовій матриці будуть досить великі, щоб при охолодженні перетворитися з тетрагональної у моноклінну форму, але одночасно досить малі для того, щоб викликати розвиток обмеженого мікророзтріскування.

Саме тому біокераміка на основі гідроксилapatиту і діоксиду цирконію потенційно може мати значно більш високу в'язкість руйнування у порівнянні з біокерамікою на основі гідроксиapatиту і, наприклад, діоксиду титану або алюмомагнезійної шпинелі.

Проте, незважаючи на розуміння в цілому механізму зміцнення керамічного матеріалу за рахунок введення діоксид-цирконієвої фази, на підставі існуючого рівня техніки представляється досить складним виготовити композиційний матеріал складу $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2/ZrO_2$, що має необхідні функціональні характеристики: а саме підібрати і отримати оптимальний гранулометричний склад порошоків, що забезпечить щільне укладання часток, розробити режими формування і випалення, співвідношення компонентів і інші чинники, що дозволять отримати цей композиційний матеріал.

Метою данної роботи є проведення дослідження по отриманню композиційного матеріалу складу $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2/ZrO_2$ з нанорозмірних порошоків і вивчення його властивостей.

Експериментальна частина. В роботі використовували наступні реагенти: ортофосфорну кислоту H_3PO_4 і $Ca(OH)_2$ марок «ч.д.а.» і «х.ч.», діоксид цирконію тетрагональної модифікації із середнім розміром часток 40 – 90 нм, частково стабілізований 3 – 6 мол. % Y_2O_3 і MgO . Гідроксилapatит попередньо отримували з розчинів $Ca(OH)_2$ і H_3PO_4 в дистильованій воді шляхом їх перемішування впродовж 8 годин і витримки впродовж 170 годин при кімнатній температурі для старіння, забезпечуючи досягнення співвідношення іонів Ca і фосфат-іонів у розчині $n(Ca^{2+}) / n(PO_4^{3-}) = 1,67$.

Отриманий продукт фільтрували, осад висушували при 80 °C. Потім його випалювали в атмосфері по-

вітря при 800 – 1200 °С з витримкою впродовж 2 годин. За даними аналізів продукт синтезу являв собою нанокристалічний гідроксилапатит з розміром кристалів від 25 до 50 нм, мірою кристалічності більше 96 %, масовою долею кальція 40,82 % і масовою долею фосфору 15,8 %. ZrO_2 (частково стабілізований Y_2O_3), мав розмір часток 40 – 60 нм. Для отримання композиційного матеріалу гідроксил-апатит при різному масовому співвідношенні компонентів змішували з попередньо здрібненим нанодисперсним діоксидом цирконію. Оптимальний гранулометричний склад порошків нанорозмірного рівня отримували додатковим сумісним помелом у барабані кулькового млина. Використання дрібнодисперсних частинок ZrO_2 забезпечує підвищення їх поверхневої енергії і більш рівномірний розподіл в гідроксилапатитовій матриці, що призводить до підвищення фізико-механічних властивостей і зниження температури спікання композиційного матеріалу. Це дозволить знизити витрати на випал виробів, що буде особливо відчутно при їх масовому виробництві.

Формування препаратів проводили холодним ізостатичним пресуванням, яке здатне забезпечити високу продуктивність технологічного процесу, під тиском 80 – 200 МПа. Синтез композиційного матеріалу проводили шляхом випалювання таблетованих сумішей при температурі 1150 – 1350 °С з витримкою впродовж 2 годин при багатоступінчастому підйомі температури із швидкістю 120 – 150 °С в годину і витримкою впродовж 1 години на кожній ступені. Випал проводили у камерній печі у повітряній атмосфері у корундових тиглях. Контроль температур здійснювали за допомогою платино-родієвих термопар ПП-10rh, 90-Rt. Для визначення оптимальних умов синтезу і співвідношення компонентів проводили випалення усереднених проб препаратів за різних умов і при різних співвідношеннях компонентів.

Рентгенофазовий аналіз проводили на дифрактометрі зі сцинтиляційною реєстрацією інтерференційних максимумів (установка ДРОН-2,0) за стандартною методикою.

Рентгенограми препаратів складу гідроксилапатит/діоксид цирконію ZrO_2 (частково стабілізований 3 мол. % Y_2O_3) після їх випалювання при 1200 °С з витримкою на протязі двох годин при максимальній температурі підтверджують їх біфазність (рис. 1).

Отримані дані свідчать про те, що до складу композиту входять тільки гідроксилапатит і діоксид цирконію, які були ідентифіковані шляхом порівняння з даними ASTM. Хімічної взаємодії між ними не відбувається і нові хімічні сполуки не з'являються. Але при підвищенні температури випалювання до 1350 °С на

дифрактограмі з'являється фаза трьохкальцієвого фосфату $Ca_3(PO_4)_2$ у кількості до 5 % як продукт термічного розкладу $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$, тому температура не має доходити до цієї відмітки.

На рентгенограмах стовідсотковий пік діоксиду цирконію є уширеним. На підставі цього був розрахований середній розмір його кристалітів, який коливається від 20 нм до 70 нм, що відповідає наноструктурному стану цієї фази. При використанні ZrO_2 , частково стабілізованого MgO , вже при 800 °С відбувається поява (від 3,5 % до майже 12 % для деяких зразків) фази діоксиду цирконію кубічної модифікації, яка є небажаною домішкою, бо значно послаблює міцність композиційного матеріалу. При підвищенні температури до 1350 °С фаза діоксиду цирконію починає розскристалізовуватися у дві тетрагональні фази, одна з яких є менш високотемпературною модифікацією ZrO_2 (1020 °С), а інша – більш високотемпературною його модифікацією (1350 °С).

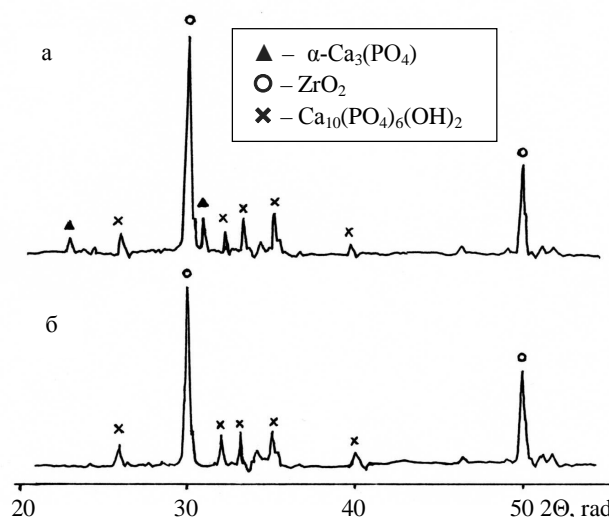


Рис. 1 – Рентгенограми проб препаратів при синтезі композиційного матеріалу складу $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2/ZrO_2$, при вмісті 12,5 мас. % ZrO_2 , частково стабілізованого Y_2O_3 , після термообробки при температурах: а – при 1350 °С, б – при 1200 °С.

Відкриту пористість і щільність керамічних зразків визначали гідростатичним зважування відповідно до ГОСТ 2409-95.

Визначення міцності на вигін визначали стандартним методом відповідно до ДСТУ 3716-98.

Додавання ZrO_2 в $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ перешкоджає процесу спікання композиту: поруватість зразків залишалась високою навіть після обробки на верхній межі температур термообробки.

Температуру випалу знижували за рахунок зменшення розміру часток вихідних порошків, проблеми пресування вирішували завдяки підбору та отриманню

оптимального гранулометричного складу, який забезпечує якомога більш щільне укладання часток в одиниці об'єму.

Випробування тріщиностійкості проводили на випробувальній машині на зразках з прямим боковим надрізом при швидкості навантаження 0,5 мм/хв. Величина тріщиностійкості зразків, до складу яких введено 10 – 20 мас. % ZrO_2 , плавно зростала від 2,2 МПа·м^{0,5} до 5,5 МПа·м^{0,5}, що значно перевищує тріщиностійкість гідроксилапатитової матриці, для якої вона складає 1,3 – 5,5 МПа·м^{0,5}. Тобто введення діоксиду цирконію ZrO_2 у кількості 10 – 20 мас. % дозволило підвищити тріщиностійкість майже в три рази, при цьому міцність на вигин знаходилась у діапазоні 48 – 60 МПа.

Мікроструктуру отриманих композиційних матеріалів після випалення досліджували за допомогою скануючого електронного мікроскопа Carl Zeiss, Германія.

На рисунку 2 та рисунку 3 наведені електронно-мікроскопічні фотографії мікроструктури композиційних матеріалів при вмісті 10 і 20 % ZrO_2 , частково стабілізованого 3 – 6 мол. % Y_2O_3 і MgO .

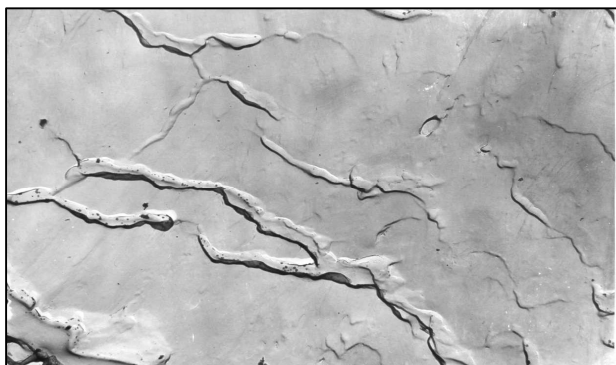


Рис. 2 – Мікроструктура композиційного матеріалу складу $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2/ZrO_2$, при вмісті 10 мас. % ZrO_2 , частково стабілізованого MgO , після термообробки при 1200 °C (×18000).

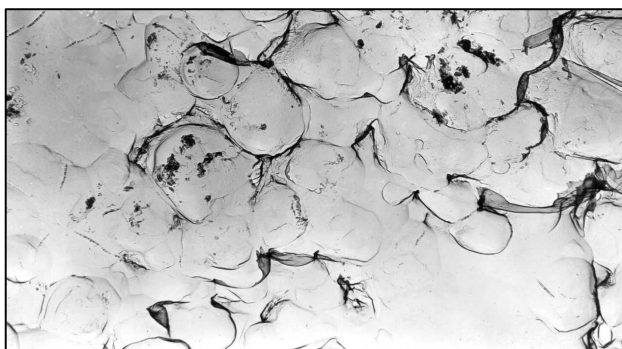


Рис. 3 – Мікроструктура композиційного матеріалу складу $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2/ZrO_2$, при вмісті 20 мас. % ZrO_2 тетрагональної модифікації, частково стабілізованого Y_2O_3 , після термообробки при 1300 °C (×18000).

Структура препаратів тонкозерниста, зерна без чіткої кристаллографічної огранки. Збільшення вмісту ZrO_2 в препаратах уповільнює процес кристалізації гідроксилапатиту і не сприяє формуванню дрібнозернистості; а в препаратах з вмістом ZrO_2 30 – 50 мас. % призводить до виникнення численних мікротріщин. Для всіх зразків характерна розвинена поверхня; це забезпечує можливість заповнення пір кістковою тканиною, що забезпечить надійну фіксацію імплантатів. За рахунок вмісту гідроксилапатиту для матеріала характерна біологічна сумісність з кістковою тканиною, а за рахунок оксидної кераміки для нього характерна інертність по відношенню до агресивних рідинних середовищ живого організму.

Висновки.

В результаті проведених досліджень розроблено більш технологічний і екологічно чистий, менш енергоємний спосіб (у порівнянні з тими, що традиційно використовуються) отримання з нанорозмірних порошків керамічного композиційного матеріалу біомедичного призначення на основі гідроксилапатиту, армованого діоксидом цирконію ZrO_2 , частково стабілізованого Y_2O_3 .

Визначено, що оптимальним є введення 8,5 – 12,5 % ZrO_2 у матрицю з нанокристалічного гідроксилапатиту; це забезпечує отримання кераміки з підвищеним (у 1,5 – 3 рази) коефіцієнтом тріщиностійкості у порівнянні з тріщиностійкістю неармованих матричних матеріалів.

Отримані композитні матеріали біосумісні по відношенню до кісткових тканин організму за рахунок вмісту гідроксилапатиту і інертні до рідинних середовищ живого організму за рахунок вмісту діоксиду цирконію.

Список литературы

1. Hench L. Bioceramics: from concept to clinic. *J. Amer. Ceram. Soc.*, 1991, Vol. 74, No. 7, pp. 1487 – 1510.
2. Hench L., Polak J. M. Third-Generation Biomedical Materials. *Science*, 2002, Vol. 295, No. 5557, pp. 1014 – 1017.
3. Барінов С. М., Биокерамика на основе фосфатов кальция / С. М. Барінов, В. С. Комлев. – М.: Наука, 2005. – 204 с.
4. De With G., Corbin A. J. Metal fibre reinforced hydroxyapatite ceramics. *J. Mater. Soc.*, 1989, Vol. 2, No. 9, pp. 3411 – 3415.
5. Tamari N., Kondo I., Mouri M., Kinoshita M. Effect of calcium fluoride addition on densification and mechanical properties of hydroxyapatite-zirconia composite ceramics. *J. Amer. Soc. Japan.*, 1988, Vol. 96, pp. 1200 – 1202.
6. Rao R. R., Kaman T. S. Synthesis and sintering of hydroxyapatite-zirconia composites. *Mat. Sci. Eng.*, 2002, Vol. 20, pp. 187 – 189.
7. Silva V. V., Lameiras F. S., Domingues R. Z. Microstructure and mechanical study of zirconia-hydroxyapatite (ZH) composites ceramics for biomedical application. *Comp. Sci. Tech.*, 2001, Vol. 61, pp. 301 – 310.

8. Li W., Gao L. Fabrication of HAp-ZrO₂ (3Y) nanocomposite by SPS. *Biomaterials.*, 2003, Vol. 24, No 1, pp. 937 – 940.
9. Rapacz-Kmita A., Slosarczyk A., Paszkiewicz Z. et al. Phase stability fabrication of hydroxyapatite-zirconia (HAp-ZrO₂) composites for bone replacement. *J. of Molecular Structure*, 2004, Vol. 704, No. 3, pp. 333 – 340.
10. Lia J., Liaoa H., Hermansson L. Sintering of partially-stabilized zirconia-hydroxyapatite composites by hot prostatic pressing and pressureless sintering. *Biomaterials.*, 1996, Vol. 17, No. 8, pp. 178 – 179.
11. Кривилева С. П. Минералы и горные породы / С. П. Кривилева, А. Н. Рассоха. – Х.: Точка, 2014. – 178 с.
12. Кривилева С. П. Драгоценная Украина: минералы и горные породы регионов / С. П. Кривилева, А. Н. Рассоха. – Х.: Финарт, 2016. – 160 с.
6. Rao R. R., Kaman T. S. Synthesis and sintering of hydroxyapatite-zirconia composites. *Mat. Sci. Eng.*, 2002, Vol. 20, pp. 187 – 189.
7. Silva V. V., Lameiras F. S., Domingues R. Z. Microstructure and mechanical study of zirconia-hydroxyapatite (ZH) composites ceramics for biomedical application. *Comp. Sci. Tech.*, 2001, Vol. 61, pp. 301 – 310.
8. Li W., Gao L. Fabrication of HAp-ZrO₂ (3Y) nanocomposite by SPS. *Biomaterials.*, 2003, Vol. 24, No. 1, pp. 937 – 940.
9. Rapacz-Kmita A., Slosarczyk A., Paszkiewicz Z. et al. Phase stability fabrication of hydroxyapatite-zirconia (HAp-ZrO₂) composites for bone replacement. *J. of Molecular Structure.*, 2004, Vol. 704, No. 3, pp. 333 – 340.
10. Lia J., Liaoa H., Hermansson L. Sintering of partially-stabilized zirconia-hydroxyapatite composites by hot prostatic pressing and pressureless sintering. *Biomaterials.*, 1996, Vol. 17, No. 8, pp. 178 – 179.

Reference (transliterated)

1. Hench L. Bioceramics: from concept to clinic. *J. Amer. Ceram. Soc.*, 1991, Vol. 74, No. 7, pp. 1487 – 1510.
2. Hench L., Polak J. M. Third-Generation Biomedical Materials. *Science*, 2002, Vol. 295, No. 5557, pp. 1014 – 1017.
3. Barinov S. M., Komlev V. S. Biokeramika na osnove fosfatov kal'tsiya [*Calcium phosphate based bioceramics*]. Moscow: Nauka Publ., 2005, 204 p.
4. De With G., Corbin A. J. Metal fibre reinforced hydroxyapatite ceramics. *J. Mater. Soc.*, 1989, Vol. 2, No. 9, pp. 3411 – 3415.
5. Tamari N., Kondo I., Mouri M., Kinoshita M. Effect of calcium fluoride addition on densification and mechanical properties of hydroxyapatite-zirconia composite ceramics. *J. Amer. Soc. Japan.*, 1988, Vol. 96, pp. 1200 – 1202.
11. Krivileva S. P., Rassokha A. N. Mineraly i gornyye porody [*Minerals and mountain breeds*]. Kharkov, Tochka Publ., 2014, 178 p.
12. Krivileva S. P. Rassokha A. N. Dragotsennaya Ukraina: mineraly i gornyye porody regionov [*Precious Ukraine: minerals and rocks of regions*]. Kharkov, Finart Publ., 2016, 160 p.

Надійшла (received) 20.11.17

Бібліографічні описи / Библиографические описания / Bibliographic descriptions

Композиційні матеріали на основі гідроксилапатиту і ZrO₂, призначені для використання в напружених частинах скелету / С. П. Кривилева // Вісник НТУ «ХПІ». – Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія. – Х.: НТУ«ХПІ», 2017. – № 48 (1269). – С. 46 – 51. – Бібліогр.: 12 назв. – ISBN 2079-0821.

Композиционные материалы на основе гидроксилатаптита и ZrO₂, предназначенные для использования в нагруженных областях скелета / С. П. Кривилева // Вісник НТУ «ХПІ». – Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія. – Х.: НТУ«ХПІ», 2017. – № 48 (1269). – С. 46 – 51. – Бібліогр.: 12 назв. – ISBN 2079-0821.

Composite materials based on hydroxyapatite and ZrO₂, intended for use in the loaded areas of the skeleton / S. P. Krivileva / Visnyk NTU “KhPI”. – Series: Chemistry, chemical technology and ecology. – Kharkiv: NTU “KhPI”, 2017. – No. 48 (1269). – P. 46 – 51. – Bibliogr.: 12 names. – ISSN 2079-0821.

Відомості про авторів / Сведения об авторах / About the Authors

Кривільова Світлана Павлівна – кандидат технічних наук, доцент, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», доцент кафедри хімічної техніки і промислової екології; тел.: +38 (057) 707-61-55; e-mail: spkri@ukr.net

Кривилева Светлана Павловна – кандидат технических наук, доцент, Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт», доцент кафедры химической техники и промышленной экологии; +38 (057)707-61-55; e-mail: spkri@ukr.net

Krivileva Svetlana Pavlovna – Candidate of Engineering Sciences (Ph. D), Associate Professor, National Technical University “Kharkiv Polytechnic Institute”, Associate Professor of the Department of the Chemical Technics and Industrial Ecology, tel.:+38 (057) 707-61- 55; e-mail: spkri@ukr.net