

04,11

Старение керамического карбонизированного гидроксилapatита при комнатной температуре

© Н.В. Ткаченко¹, А.С. Камзин²

¹ Харьковский национальный университет им. В.Н. Каразина, Харьков, Украина

² Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: mykola.v.tkachenko@univer.kharkov.ua

(Поступила в Редакцию 21 января 2016 г.)

Методами химического и рентгеновского структурного анализа, инфракрасной спектроскопии и электронной сканирующей микроскопии исследован процесс старения керамического карбонизированного гидроксилapatита (КГА), полученного в атмосфере сухой двуокиси углерода при температурах 800–1200°С. Проведено сравнение фазового состава и структуры свежеприготовленных и состаренных в течение года образцов. Показано, что релаксация внутренних напряжений, возникающих при спекании прессовок, вызывает при комнатной температуре пластическую деформацию кристаллитов, сопровождающуюся перераспределением карбонатных ионов между позициями A1, A2, B1 и B2 и распадом КГА с образованием выделений СаО.

1. Введение

Среди фосфатов кальция, в последнее время широко применяющихся в медицине для восстановления костных дефектов, возникающих при различных остеопатологиях, особое место занимает карбонизированный гидроксилapatит (КГА), так как именно он является основой минеральной составляющей кости животных и человека. В силу ряда причин, связанных с физиологическими процессами, приводящими к „вымыванию“ имплантируемого материала из дефекта, при операциях в качестве биологически активного заполнителя дефектов обычно применяются не порошковые, а керамические имплантаты. Но при получении КГА-керамики биологическое материаловедение сталкивается с проблемой удержания карбонатных групп в структуре гидроксилapatита (ГА), поскольку, как известно, CO_3^{2-} -ионы при температурах выше 800°С становятся неустойчивыми и разлагаются. С другой стороны, диффузионные процессы, приводящие к существенному уплотнению прессовок из карбонатсодержащего гидроксилapatита, в зависимости от исходного содержания в образцах карбонатных групп и атмосферы, в которой осуществляется спекание, активизируются при температурах выше 900°С. По этой причине карбонатзамещенную гидроксилapatитную керамику с удовлетворительными плотностью и механическими свойствами удается получить только в сухой или влажной атмосфере двуокиси углерода [1–4]. К настоящему времени достоверно показано, что в решетке КГА карбонатные ионы занимают четыре неэквивалентные позиции: замещение OH^- -групп приводит к образованию КГА A1- или A2-типа, а PO_4^{3-} -групп — КГА B1- или B2-типа [5–10]. В результате совместного замещения позиций A и B образуется КГА AB-типа. Во всех случаях карбониза-

ции ГА образующаяся керамика находится в лабильном состоянии, так как CO_3^{2-} -группы отличаются ионными радиусами и формой от замещенных (PO_4^{3-} или OH^-). В частности, замещение B-позиций приводит к существенным искажениям зеркальной плоскости фосфатных тетраэдров [11], микронапряжениям и кристаллическим дефектам [12,13]. С течением времени можно ожидать их релаксацию. В результате такой релаксации возможно старение материала, т.е. изменение как фазового состава образцов, так и их биологической активности. Этот вопрос, по нашим сведениям, до сих пор в литературе не исследован, хотя и является важным как с точки зрения условий и времени хранения имплантируемых материалов, так и с точки зрения фундаментальных исследований по выяснению механизмов старения КГА-керамики.

В настоящей работе изучены композиционные и структурные изменения, происходящие в керамике на основе карбонизированного гидроксилapatита в результате ее старения в течение года.

2. Эксперимент

2.1. Приготовление образцов. Осадок из фосфатов кальция формировался влажным методом с использованием реакции между карбонатом кальция и ортофосфорной кислотой. Использовался мелкодисперсный порошок CaCO_3 (Merck, Дармштадт, Германия, аналитическая чистота) и раствор H_3PO_4 (Merck, Дармштадт, Германия, аналитическая чистота), который быстро вливался в суспензию CaCO_3 при последующем непрерывном перемешивании реакционной среды при 45°С в течение суток. Весовое соотношение реативов выбиралось таким образом, чтобы получить стехиометрический ГА [14].

Из порошка, полученного в результате сушки осадка в сушильном шкафу при 90°C , готовились прессовки в виде таблеток высотой 3 mm и диаметром 8 mm путем прессования в стальной пресс-форме под давлением 120 МПа. Средняя пористость прессовок составляла 51%. Прессовки обжигались в потоке сухого CO_2 (4 ml/min) в интервале температур $800\text{--}1200^{\circ}\text{C}$ с шагом 100°C в течение 2 h при каждой температуре. Было подготовлено пять партий отожженных прессовок (по десять образцов в партии) [15]. Старение образцов керамики проходило при комнатной температуре в негерметично закрытой емкости в течение года.

2.2. Структурные и электронномикроскопические исследования. Структурные измерения выполнены на дифрактометре Philips APDW 40C в $\text{CuK}\alpha$ -излучении ($\lambda = 0.154056\text{ nm}$) с никелевым фильтром в интервале дифракционных углов $2\theta = 20\text{--}70^{\circ}$ с шагом сканирования 0.01° и временем сканирования 0.6 s.

2.3. Спектроскопический и химический анализ. ИК-спектры регистрировались с помощью спектрометра Bruker-Vortex 70, работающего в пропускательной моде волновых чисел $400\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$ с усреднением по 200 сканированиям с разрешением 2 cm^{-1} по КВг-методике. Морфология и микроструктура образцов изучались с использованием сканирующего электронного микроскопа ESEM Quanta 400FEG. Для снятия заряда, индуцированного воздействием электронов, применялось напыление образцов сплавом золото-палладий. Анализировались микрофотографии изломов свежеприготовленных образцов, полученных при разных температурах спекания, и этих же образцов, но состаренных в течение года.

Нелинейная аппроксимация перекрывающихся полос пропускания в $\nu_2\text{CO}_3^{2-}$ -области ИК-спектра выполнялась гауссовскими функциями в программе Fityk version 0.9.8. Вводимые параметры пиков были произвольно привязаны друг к другу.

Количество кальция в образцах определялось с помощью атомной абсорбционной спектроскопии (Thermo Electron Corporation, M series AA spectrometer). Соответствующее количество ортофосфатов было найдено с применением колориметрии при использовании метода молибденовой сини (спектрофотометр Varian Cary Win UV, $\lambda = 725\text{ nm}$). Углерод и водород определялись с помощью стандартного анализа озоления с применением спектрофотометра EA 1110 (CE Instruments).

3. Результаты и их обсуждение

3.1. Общая характеристика керамики. В соответствии с химическим анализом (см. таблицу) содержание Ca^{2+} в продуктах, спеченных при различных температурах (далее обозначаемых как исходная керамика), составляет примерно 40 wt.% (это значение для стехиометрического ГА равно 39.8 wt.%). В керамике, спечен-

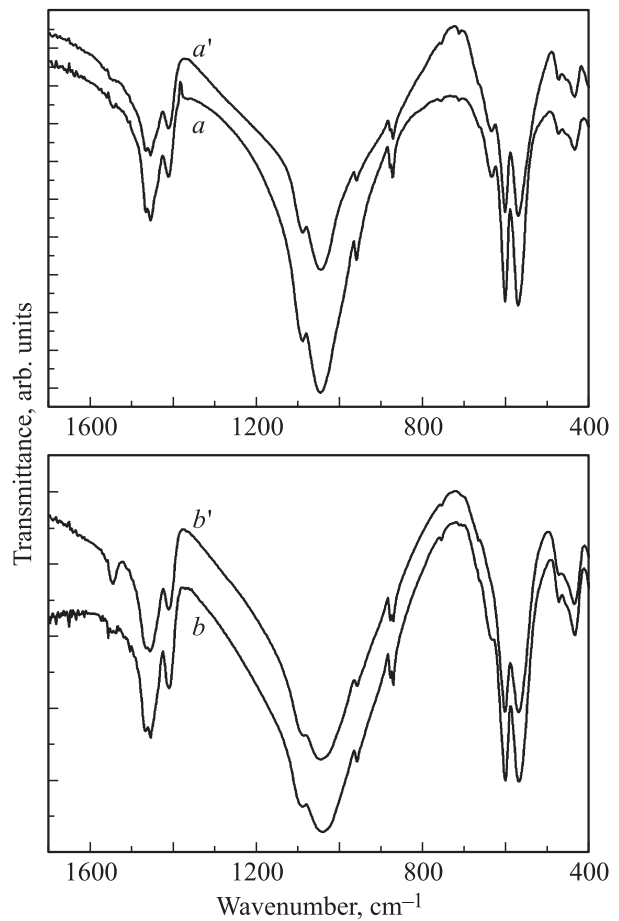


Рис. 1. Фрагменты ИК-спектров керамики, спеченной при 900 (a, a') и 1100°C (b, b') до (a, b) и после (a', b') старения.

ной при $800, 900$ и 1000°C , содержание кальция несколько ниже, в то время как в керамике, спеченной при 1100 и 1200°C , оно чуть выше. При этом содержание PO_4^{3-} существенно ниже стехиометрического значения для ГА (56.8 wt.%). С увеличением температуры спекания содержание фосфатных групп в керамике практически не изменяется (см. таблицу). Что касается CO_3^{2-} - и OH^- -групп, то их содержание с увеличением температуры спекания керамики уменьшается. Химический анализ состаренных керамических образцов показал (в пределах погрешности эксперимента), что содержание Ca_2^+ , CO_3^{2-} и PO_4^{3-} при старении практически не изменяется, а уменьшается только количество OH^- . Наличие четких полос и более или менее разрешаемых уступов, соответствующих карбонатным ионам в ν_3 -области и ИК-спектров керамики при $1410, 1450, 1460, 1475, 1500, 1515\text{ cm}^{-1}$ и, особенно, при 1545 и 1570 cm^{-1} ($\nu_3\text{CO}_3^{2-}$), а также дублета в ν_2 -области при 873 и 880 cm^{-1} ($\nu_2\text{CO}_3^{2-}$) [16] указывает на АВ-тип исходной КГА-керамики (рис. 1). Качественная оценка интенсивности карбонатных полос в ИК-спектрах показывает, что с увеличением температуры спекания относительное количество CO_3^{2-} -групп в А-позициях увеличивается. В керами-

Зависимость химического состава (в wt.%) исходной (I) и состаренной в течение года (II) КГА-керамики от температуры ее спекания

Температура спекания, °С	Ca ²⁺ (±0.5)		PO ₄ ³⁻ (±0.7)		OH ⁻ (±0.4)		CO ₃ ²⁻ (±0.4)	
	I	II	I	II	I	II	I	II
800	39.6	38.9	52.4	51.8	2.4	1.9	4.4	4.1
900	39.2	39.9	53.1	52.2	2.5	1.9	3.4	4.2
1000	39.4	39.6	52.6	53.0	1.9	1.5	3.5	2.8
1100	40.3	40.3	54.2	52.3	2.3	1.5	2.4	2.4
1200	40.5	40.1	52.9	53.6	1.8	1.7	2.9	2.0

ке, спеченной при более высоких температурах, также обнаружено уширение PO₄³⁻-полос, что может быть связано с уменьшением кристалличности и развитием внутренних напряжений в решетке из-за увеличения относительного количества заместителя А-типа [17,18]. В результате старения керамики происходит уменьшение интенсивности полосы 631 см⁻¹, характерной для О–Н-колебаний, изменение формы огибающих ν₂CO₃²⁻- и ν₃CO₃²⁻-областей ИК-спектров. Это может в первую

очередь свидетельствовать о перераспределении карбонатных ионов в В- и А-позициях (более подробный анализ проведен далее) и уменьшении концентрации OH⁻ в процессе старения, что коррелирует с результатами химического анализа.

По результатам рентгеновского анализа керамика до температуры спекания 1000°С является однофазной со структурой апатита, хотя интенсивности отражений немного отличаются от интенсивности эталонного ГА [19]. При более высоких температурах спекания кроме апатитовой фазы обнаружено малое количество оксида кальция (CaO) (рис. 2, а). В результате старения выявлены заметные изменения: интенсивности отражений КГА стали ближе к интенсивностям ГА, а отражения CaO обнаружены практически во всех керамических образцах (кроме спеченных при 800°С) (рис. 2, б). Также значительно изменились постоянные решетки *a* и *c* (рис. 3). Значения постоянных *a* и *c* в состаренной керамике уменьшаются по сравнению с их значениями в исходной. Тенденция же к возрастанию значений *a* и *c* с увеличением температуры спекания сохраняется как в исходной, так и в состаренной керамике.

3.2. Особенности состояния карбоната в исходной и состаренной керамике. На рис. 1 (кривые *a, b*) показаны четыре фрагмента ИК-спектров двух керамических образцов, спеченных при 900 и 1100°С, до и после их старения. Кроме PO₄³⁻- и OH⁻-полос в каждом спектре имеются карбонатные полосы в интервалах 1350–1650 см⁻¹ (ν₃CO₃²⁻) и 800–900 см⁻¹ (ν₂CO₃²⁻). В литературе в зависимости от условий синтеза ГА в этом интервале обнаружено до семи полос [9,20–25], каждая из которых представляет собой дублеты (из-за снятия вырождения кристаллическим полем позиций, имеющих симметрию ниже тригональной) валентных асимметричных ν₃-колебаний карбонатных ионов, находящихся в А- и В-позициях. Напротив, в ν₂CO₃²⁻-области ИК-спектра различаются часто только две частично или полностью разрешаемые синглетные полосы при 873 и 880 см⁻¹, связанные с внеплоскостными колебаниями карбонатных групп в А- и В-позициях соответственно. Поскольку суммарная концентрация карбонатных ионов в исследуемой КГА-керамике пропорциональна площадям под огиба-

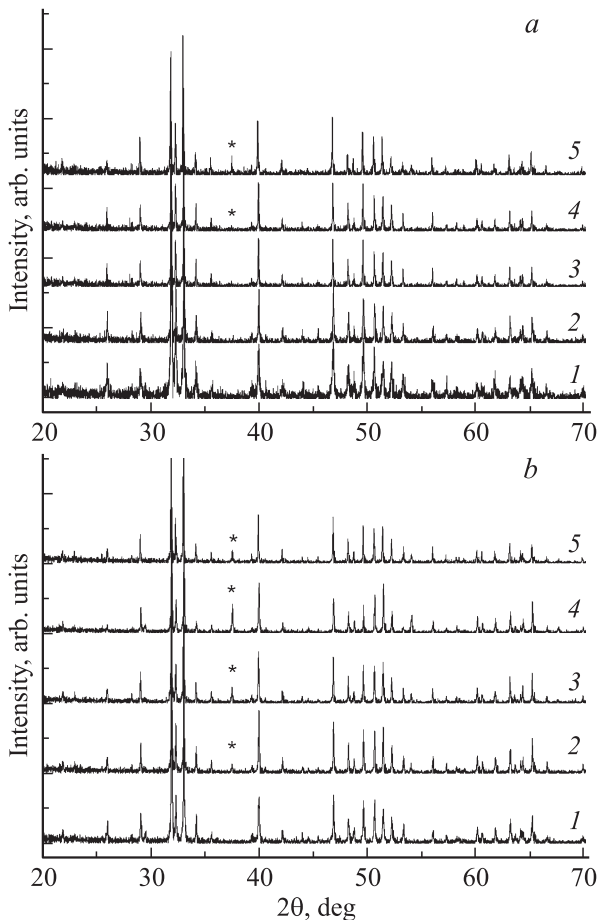


Рис. 2. Дефрактограммы керамики, спеченной при 800 (1), 900 (2), 1000 (3), 1100 (4) и 1200°С (5) до (а) и после (б) старения. Отражения CaO отмечены звездочками, все остальные отражения относятся к КГА.

ющими $\nu_3\text{CO}_3^{2-}$ - или $\nu_2\text{CO}_3^{2-}$ -мод, ввиду приведенных выше причин распределение карбонатных ионов по А- и В-позициям проще находить, используя разложение $\nu_2\text{CO}_3^{2-}$ -домена.

3.2.1. Исходная керамика. Из данных химического анализа (см. таблицу) следует, что с повышением температуры спекания содержание карбонатных ионов в керамике уменьшается. Однако в узлах решетки зависимость может быть другой. Например, в ИК-спектрах керамики, полученной при температурах 800–1000°C, в районе 1550 cm^{-1} , характерном для пропускания карбонатов А-типа, нет заметного пика пропускания, а в спектрах керамики, спеченной при 1100 и 1200°C (рис. 1, ср. кривые *a* и *b*), он появляется. Кроме того, увеличение постоянной *a* с возрастанием температуры спекания (рис. 3) может быть связано с увеличением содержания А-карбоната в керамике. Поэтому далее изучено распределение карбонатных ионов по узлам решетки.

Тщательное изучение огибающей спектра $\nu_2\text{CO}_3^{2-}$ исходной керамики показало, что этот домен является не дублетом, а триплетом. Данные математического раз-

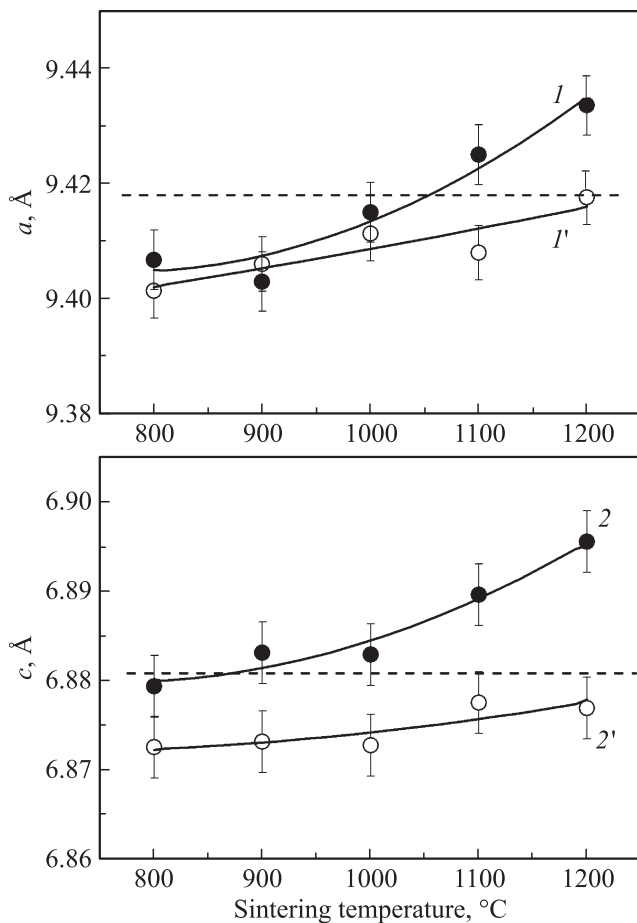


Рис. 3. Зависимость постоянных решетки *a* и *c* от температуры спекания до (*I*, *2*) и после (*I'*, *2'*) старения керамики. Штриховые линии относятся к соответствующим значениям постоянных решетки ГА.

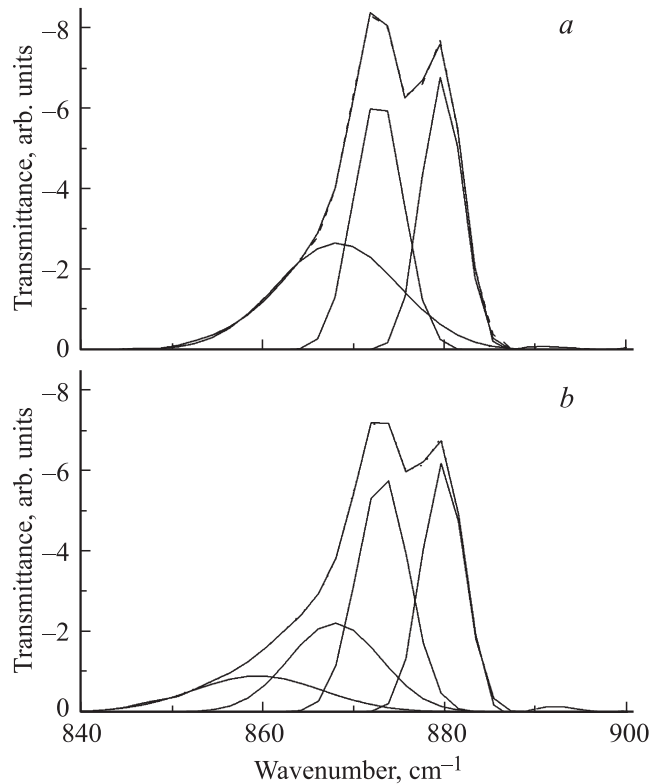


Рис. 4. Разложение $\nu_2\text{CO}_3^{2-}$ -спектра керамики, спеченной при 1200°C: *a* — до, *b* — после старения.

ложения $\nu_2\text{CO}_3^{2-}$ -области ИК-спектра позволили установить, что кроме двух известных полос пропускания, указанных выше и соответствующих позициям, обозначаемым далее для однозначности как А1 и В1, около $868\text{--}869\text{ cm}^{-1}$ существует еще одна полоса, слабая по интенсивности, но вполне различимая (рис. 4, *a*). Согласно данным [6,10,16,23,26], эту полосу обычно приписывают колебаниям С–О в переполненных (*stuffed*) канальных позициях, обозначаемых в литературе как А2. Заполнение А2-позиций в исследуемой керамике связано, вероятно, с условиями синтеза КГА, при которых для предотвращения разложения CO_3^{2-} -ионов спекание проводилось в потоке углекислого газа. Эти жесткие условия и диктовали размещение карбонатных ионов в неудобных для них позициях.

Для количественного определения содержания карбонатов в разных позициях исходной керамики использовано три показателя

$$C_{A1} = \frac{S_{880}}{S_{868} + S_{873} + S_{880}},$$

$$C_{B1} = \frac{S_{873}}{S_{868} + S_{873} + S_{880}},$$

$$C_{A2} = \frac{S_{868}}{S_{868} + S_{873} + S_{880}},$$

где S_{868} , S_{873} и S_{880} — площади под огибающими полос при 868 , 873 и 880 cm^{-1} , а C_{A1} , C_{B1} и C_{A2} — со-

ответственно относительное содержание карбоната. Из зависимости относительной концентрации карбонатных ионов в различных позициях КГА-решетки от температуры спекания (рис. 5, *a*) следует, что с повышением температуры спекания содержание карбоната в А2-позициях практически не изменяется, в А1-позициях увеличивается, а в В1-позициях — уменьшается.

Таким образом, исходная керамика является слегка карбонизированным гидроксилпатитом АВ-типа, в котором с увеличением температуры спекания при уменьшении общего содержания карбоната относительное содержание А-карбонатов увеличивается, а В-карбонатов уменьшается.

3.2.2. Состаренная керамика. Основные характеристики состаренной керамики, т.е. исходной керамики после старения в течение года, значительно изменяются. В отличие от исходной ее огибающая $\nu_2\text{CO}_3^{2-}$ является квадруплетом (рис. 4, *b*). При этом три полосы соответствуют аналогичным полосам исходной керамики, а четвертая может быть приписана В2-колебаниям карбонатных ионов [6,16], заместивших фосфатные позиции. Для количественного определения относительного

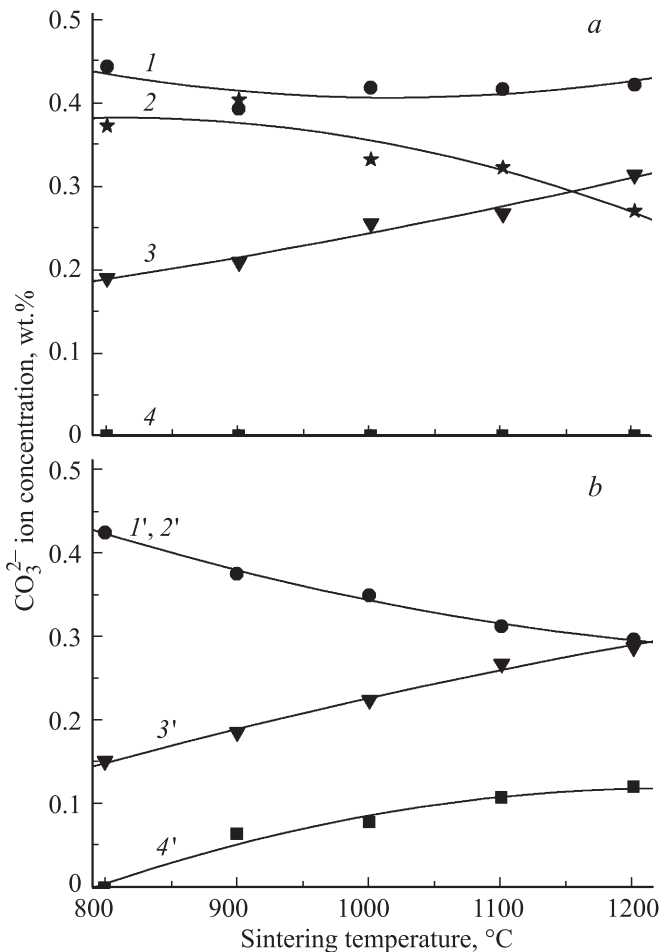


Рис. 5. Зависимость концентрации карбонатных ионов в А2- (1, 1'), В1- (2, 2'), А1- (3, 3') и В2-позициях (4, 4') исходной (*a*) и состаренной (*b*) керамики от температуры спекания.

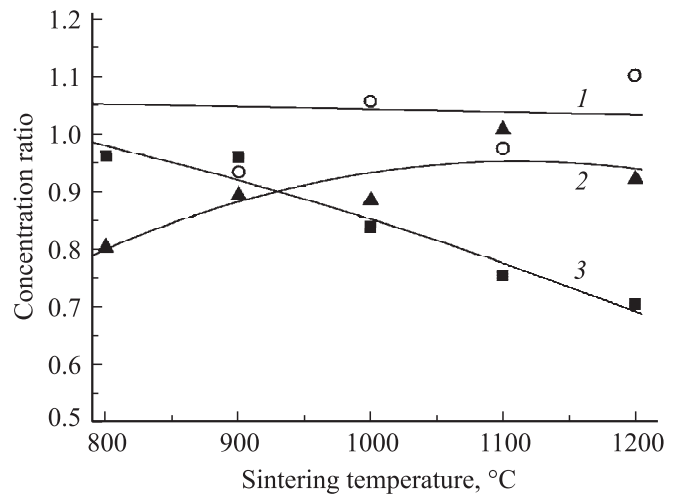


Рис. 6. Зависимость отношения содержания карбонатных ионов в В1- (1), А1- (2) и А2-позициях (3) в состаренной и исходной керамики от температуры спекания.

содержания карбоната в В2-позициях (C_{B2}) использовано выражение

$$C_{B2} = \frac{S_{859}}{S_{859} + S_{868} + S_{880}}.$$

Произошедшее изменение относительного содержания карбоната в узлах кристаллической решетки в зависимости от температуры спекания показано на рис. 5, *b*.

Оказалось, что в результате старения концентрация карбонатных ионов в В1-позициях исходных и состаренных образцов практически не изменяется. В А1-позициях она немного уменьшается в керамике, спеченной при 800–1000°С и практически не изменяется в высокотемпературной керамике (1100–1200°С). Существенные изменения происходят с А2- и В2-позициями. Относительное содержание карбоната в А2-позициях уменьшается с увеличением температуры спекания и становится таким же, как в позициях В1. С увеличением температуры спекания оно синфазно снижается в обеих позициях (рис. 5, *b*, кривые 1' и 2'). При этом содержание карбоната в В2-позициях увеличивается. Произошедшие изменения также хорошо демонстрируются зависимостью отношений $K_{A1} = C'_{A1}/C_{A1}$, $K_{B1} = C'_{B1}/C_{B1}$ и $K_{A2} = C'_{A2}/C_{A2}$ от температуры спекания, где C_{A1} , C_{A2} и C_{B1} — значения относительного содержания карбоната в соответствующих позициях до старения, а C'_{A1} , C'_{A2} и C'_{B1} — после старения (рис. 6).

На основании особенностей перераспределения карбоната в решетке можно сделать некоторые выводы об изменении параметров решетки состаренной керамики. С учетом того, что количество карбоната практически не изменилось в результате старения (см. таблицу), на изменение параметров решетки повлияло перераспределение его по позициям. Известно, что потеря А-карбонатов приводит к сокращению решетки (умень-

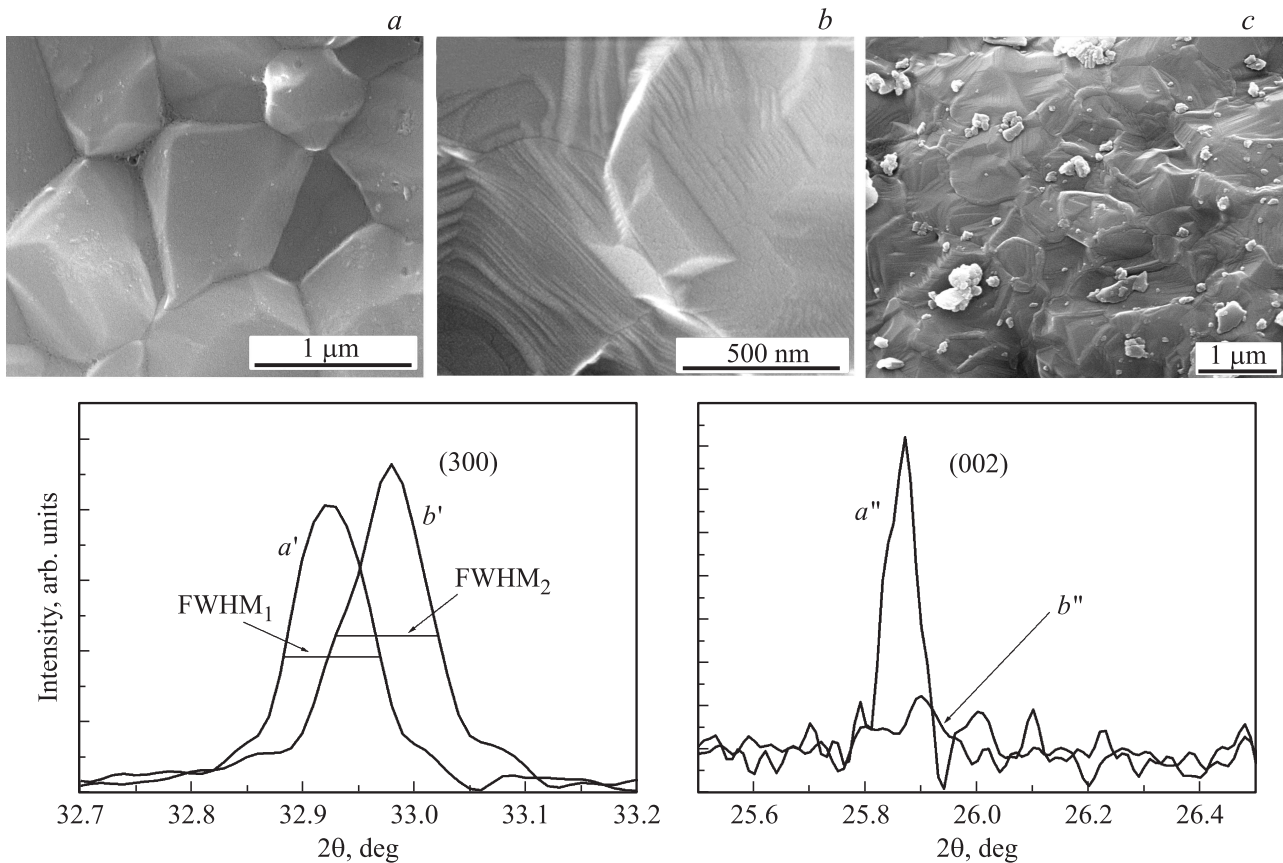


Рис. 7. Микрофотографии изломов керамики, спеченной при 1100°C , сделанные при различных увеличениях: исходной (*a*) и состаренной (*b, c*). Дифракционные отражения (300) и (002) до (*a', a''*) и после (*b', b''*) старения. FWHM_1 (исходной керамики) больше FWHM_2 (состаренной керамики) как для (300)-, так и для (002)-отражений.

шению постоянной a), а B -карбонатов — к расширению. Появление карбонатов в $B2$ -позициях связано с уходом их в основном из $A2$ - и частично из $A1$ -позиций. Кроме того, после старения также было потеряно некоторое количество OH^- -групп (на кривых a и a' на рис. 1 интенсивность OH^- полос при 631 cm^{-1} в спектрах состаренной керамики меньше, чем в спектрах исходной). Потеря OH^- в процессе старения должна привести к уменьшению постоянной a [26,27]. Однако при увеличении температуры спекания относительное содержание карбонатов в A -позициях растет как в исходной, так и в состаренной керамике. Положительный наклон кривой зависимости a от содержания A -карбонатов ($0.024\text{ \AA/wt.}\%$) [18] больше, чем отрицательный наклон этой зависимости от содержания OH^- ($0.002\text{ \AA/wt.}\%$) [26]. Таким образом, комбинация двух эффектов приводит к увеличению постоянной a исходной и состаренной керамики в зависимости от температуры (рис. 3). Результирующий положительный наклон кривой зависимости постоянной a от температуры спекания (и содержания карбонатов) для состаренной керамики ниже, чем для исходной. Уменьшение содержания OH^- в сочетании с перераспределением карбоната в решетке приводит также к более низким значениям постоянной c

по сравнению со значениями для исходной керамики (рис. 3).

3.3. Структурные изменения. С помощью электронномикроскопических и рентгеновских исследований установлено, что в результате старения в изучаемой керамике развиваются значительные микродеформации. Особенно отчетливо это проявляется в керамике, спеченной при более высоких температурах, т.е. более плотной. Это наглядно демонстрирует параметр уширения — полная ширина на половине высоты (full width at half maximum, FWHM) дифракционного рентгеновского отражения (300) (основное расширение происходит в направлении $\langle 100 \rangle$) (рис. 7). Известно, что FWHM обычно зависит от размера кристаллитов и микронапряжений. В связи с этим ожидается, что данный параметр для керамики должен уменьшаться из-за увеличения размера кристаллитов при росте температуры спекания [15]. Но значения FWHM в нашем случае для более плотной керамики увеличиваются. Следовательно, развивающиеся в ней значительные микродеформации и их влияние на уширение оказываются сильнее, чем влияние увеличения размеров кристаллитов. Кроме того, впервые обнаружено, что микродеформации были настолько высоки, что при старении вызвали в керамике пластическую де-

формацию. На микрофотографиях изломов керамики после старения в зернах обнаруживаются множественные полосы скольжения (рис. 7, *a, b*). Релаксация напряжений происходит за счет скольжения в зернах, связанного с перераспределением карбонатов по позициям при старении. При этом значения FWHM уменьшаются, а дифракционный рефлекс (300) смещается в состаренной керамике в сторону более высоких углов (рис. 7, кривые *a', b'*). Уменьшение FWHM свидетельствует о повышении кристалличности состаренной керамики, а смещение рефлекса (300) — о возвращении постоянных решетки (особенно постоянной *a*) к эталонным значениям для ГА (рис. 3).

Как известно, у гексагональных кристаллов скольжение в основном происходит в плоскости (001), т.е. части зерна скользят друг относительно друга в базисных плоскостях. Из-за расслоения первоначально примерно равноосных зерен на нанотонкие пластины (рис. 7, *b*) интенсивность отражения (002) катастрофически уменьшается (рис. 7, кривые *a'', b''*).

Перераспределение карбоната в процессе старения (особенно из *A*- в *B*-позиции) вызывает освобождение части катионов (Ca_2^+) из решетки вследствие необходимости компенсации заряда. При этом выделившийся кальций окисляется до CaO (рис. 7, *c*), в результате на дифрактограммах состаренной керамики отчетливо видны отражения от частиц CaO. Количество частиц CaO тем выше, чем больше степень перераспределения карбонатных ионов (высвобождения ионов кальция). Поэтому интенсивности отражений CaO с увеличением температуры спекания керамики увеличились (рис. 2, ср. профили *a* и *b*).

4. Заключение

Керамика КГА получена путем спекания спрессованных порошков в потоке CO_2 в течение 2 h при 800, 900, 1000, 1100 и 1200°C. Исходная и состаренная в течение года керамика исследовалась с помощью химического и рентгеновского анализа, а также ИК-спектроскопических и электронно-микроскопических измерений. Свежеприготовленная (исходная) керамика представляла собой карбонизированный гидроксилпатит, причем содержание карбоната в ней зависело от температуры спекания. Увеличение температуры спекания приводило к уменьшению в исходной керамике содержания карбоната от ~ 4.4 до ~ 2.4 wt.%. Карбонатные замещения в КГА относились к *AB*-типу. В результате старения суммарное содержание карбонатных ионов практически не изменилось. Изменилось только их распределение по позициям. Моделирование полос поглощения $\nu_2\text{CO}_3^{2-}$ исходной и состаренной керамики гауссовскими функциями позволило обнаружить, что в исходной керамике карбонатные ионы занимают позиции *A1*, *A2* и *B1* (полосы пропускания при 880, 868 и 873 cm^{-1}), а в состаренной керамике кроме этих трех полос возникает полоса пропускания в

районе 859 cm^{-1} , связанная с замещением *B2*-позиций. Определено относительное распределение содержания карбоната по занимаемым позициям. Обнаружено, что появление карбонатов в *B2*-позициях связано с уходом их в основном из *A2*- и частично из *A1*-позиций. При этом с увеличением температуры спекания их концентрация в *B2*-позициях увеличивается, а относительное содержание в *A2*-позициях становится таким же, как в *B1*-позициях.

Развивающиеся напряжения вызывают пластическую деформацию в состаренной керамике. Многие зерна частично расслаиваются на тонкие пластинки, скользящие друг относительно друга, и появляется множественное скольжение. Перераспределение карбонатных ионов приводит к изменению решетки, значения постоянных решетки состаренной керамики уменьшаются по сравнению со значениями для исходной. Ионы кальция, освобожденные из решетки для баланса заряда, окисляются, и в межзеренном пространстве состаренной керамики образуется множество частиц CaO.

Авторы благодарят З.З. Зымана (Харьковский национальный университет им. В.Н. Каразина, Украина) за полезные консультации, М. Epple и О. Prymak (Duisburg-Essen University, Germany) за предоставление возможности проведения измерений на современном оборудовании.

Список литературы

- [1] J.C. Merry, I.R. Gibson, S.M. Best, W. Bonfield. *J. Mater. Sci.: Mater. Med.* **9**, 779 (1998).
- [2] M.V. Tkachenko, Z.Z. Zyman. *Functional Mater.* **15**, 4, 574 (2008).
- [3] J.E. Barralet, G.J.P. Fleming, C. Campion, J.J. Harris, A.J. Wright. *J. Mater. Sci.* **38**, 3979 (2003).
- [4] J.P. Lafon, E. Championa, D. Bernache-Assollant. *J. Eur. Ceram. Soc.* **28**, 139 (2008).
- [5] M.E. Fleet, X. Liu. *Biomaterials* **26**, 7548 (2005).
- [6] R.C. Tacker. *Am. Mineral.* **93**, 168 (2008).
- [7] M.E. Fleet, X. Liu. *J. Solid State Chem.* **177**, 3174 (2004).
- [8] M.E. Fleet, X. Liu, P.L. King. *Am. Mineral.* **89**, 1422 (2004).
- [9] E.M. Fleet, X. Liu. *Biomaterials* **28**, 916 (2007).
- [10] M.E. Fleet. *Biomaterials* **30**, 1473 (2009).
- [11] Th. Leventouri. *Biomaterials* **27**, 3339 (2006).
- [12] S.M. Barinov, J.V. Rau, I.V. Fadeeva, S. Nunziante Cesaro, D. Ferro, G. Trionfetti, V.S. Komlev, V.Yu. Bibikov. *Mater. Res. Bull.* **41**, 485 (2006).
- [13] R.Z. Le Geros, O.R. Trautz, E. Klein, J.P. Le Geros. *Cellular Mol. Life Sci.* **25**, 1, 5 (1969).
- [14] Z.Z. Zyman, M.V. Tkachenko, D.V. Plevodin. *J. Mater. Sci.: Mater. Med.* **19**, 1928 (2008).
- [15] Z. Zyman, M. Tkachenko. *J. Eur. Ceram. Soc.* **31**, 241 (2011).
- [16] Н.В. Ткаченко, А.С. Камзин. *ФТТ* **57**, 2, 388 (2015).
- [17] A.A. Baig, J.L. Fox, R.A. Young, Z. Wang, J. Hsu, W.I. Higuchi, A. Chhetry, H. Zhuang, M. Otsuka. *Calcif. Tissue Int.* **64**, 437 (1999).
- [18] A.B.S. Clasen, I.E. Rayter. *Adv. Dent. Res.* **11**, 4 523 (1997).

- [19] S. Koutsopoulos. *J. Biomed. Mater. Res.* **62**, 600 (2002).
- [20] I.R. Gibson, W. Bonfield. *J. Biomed. Mater. Res.* **59**, 697 (2002).
- [21] R.Z. Le Geros, O.R. Trauts, E. Klein, J.P. Le Geros. *Experientia* **25**, 1, 5 (1969).
- [22] D.G.A. Nelson, J.D.B. Featherstone. *Calcif. Tissue Int.* **34**, S69 (1982).
- [23] C. Rey, B. Collins, T. Goehl, I.R. Dickson, M.J. Glimcher. *Calcif. Tissue Int.* **45**, 157 (1989).
- [24] S. Shimoda, T. Aoba, E.C. Moreno, Y. Miake. *J. Dent. Res.* **69**, 11, 1731 (1990).
- [25] C. Rey, V. Renugopalakrishnan, M. Shimizu, B. Collins, M. J. Glimcher. *Calcif. Tissue Int.* **49**, 259 (1991).
- [26] T. Kijima, M. Tsutsumi. *J. Am. Ceram. Soc.* **62**, 455 (1979).
- [27] J.-C. Trombe. *Ann. Chim.* **8**, 251 (1973).