



### Шичалин Олег Олегович

В 2015 г. окончил Дальневосточный федеральный университет по программе бакалавриата «Физическая химия». В 2015–2017 гг. обучался в магистратуре по направлению «Материаловедение и технология новых материалов». Во время учебы в магистратуре работал над диссертацией под руководством к.х.н. Е.К. Папынова и к.х.н. И.Ю. Буравлева. По окончании магистратуры продолжает исследования в качестве аспиранта и младшего научного сотрудника лаборатории сорбционных процессов Института химии ДВО РАН.

В сферу научных интересов молодого ученого входит развитие науки о материалах, включая создание новых функциональных материалов широкого практического назначения и разработку инновационных подходов для их синтеза. Основные научные достижения связаны с развитием технологии искрового плазменного спекания керамических материалов медицинского (биокерамика), атомного (ядерное топливо, твердые радиоактивные отходы, радионуклидные матрицы), авиакосмического (высокотемпературные защитные и конструкционные изделия) назначений. Научные труды представлены 30 высокорейтинговыми публикациями и 3 патентами РФ на изобретения. Лучшие научные публикации награждены Малой премией ведущего российского научного издательства МАИК «Наука/Интерпериодика». Достижения молодого исследователя отмечены именными стипендиями Президента РФ, Правительства РФ, губернатора Приморского края, Фонда Потанина, зарубежного фонда British Petroleum и др. Научные разработки поддержаны ведущими научными фондами страны: РФФИ, Фондом содействия инновациям, а также грантом British Petroleum. Результаты исследований регулярно представляются на научных мероприятиях различного уровня – Молодежном образовательном форуме «Арктика. Сделано в России», конференциях, симпозиумах.

Молодой ученый поддерживает контакты с исследовательскими коллективами ведущих научных и образовательных учреждений страны: Институтом общей и неорганической химии РАН, НИЦ «Курчатовский институт», Всероссийским научно-исследовательским институтом авиационных материалов Государственного научного центра РФ (г. Москва).

УДК 546.831.4

DOI: 10.25808/08697698.2018.201.5.021

О.О. ШИЧАЛИН, А.Д. НОМЕРОВСКИЙ, И.О. ЕВДОКИМОВ

## Технология SPS–RS для твердофазного *in situ* синтеза биокерамики на основе $ZrO_2$

*Представлен перспективный способ реакционного искрового плазменного спекания, известного в мировой практике как Spark Plasma Sintering – Reactive Synthesis (SPS–RS), биосовместимой с живыми тканями керамики на основе диоксида циркония различной пористости и высокой конструкционной прочности ( $\sigma_{сж.} \sim 400$  МПа). Исследована особенность формирования биоактивной фазы гидроксипатаита  $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$  в объеме*

\*ШИЧАЛИН Олег Олегович – аспирант, младший научный сотрудник (Институт химии ДВО РАН, Владивосток), НОМЕРОВСКИЙ Алексей Дмитриевич – студент, лаборант-исследователь (Дальневосточный федеральный университет, Владивосток), ЕВДОКИМОВ Иван Олегович – ординатор (Тихоокеанский государственный медицинский университет, Владивосток). \*E-mail: oleg\_shich@mail.ru

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований в рамках научного проекта № 18-33-00043 «мол\_а».

пористой керамики в ходе химической реакции «in situ», возникающей непосредственно в момент искрового плазменного спекания порошка  $ZrO_2$ , предварительно допированного реакционной смесью. Описан оригинальный способ усовершенствования (развития) пористой структуры биокерамики за счет использования порообразующего компонента (технического углерода). Предлагаемый нестандартный подход обеспечивает создание новой  $ZrO_2$ -керамики биоактивного состава, обладающей уникальными структурными и механическими характеристиками. Представленная керамика является незаменимой для костно-керамических имплантов, которые способны активизировать процессы остеогенеза при восстановлении дефектов костной ткани.

Ключевые слова: биокерамика, пористая керамика, диоксид циркония, гидроксиапатит, импланты, искровое плазменное спекание, реакционное спекание.

**Solid phase in situ synthesis of  $ZrO_2$  bioceramics via SPS-RS technology.** O.O. SHICHALIN (Institute of Chemistry, FEB RAS, Vladivostok), A.D. NOMEROVSKIY (Far Eastern Federal University, Vladivostok), I.O. EVDOKIMOV (Pacific State of Medical University, Vladivostok).

*The paper presents preparation of biocompatible  $ZrO_2$  ceramics via the Spark Plasma Sintering – Reaction Synthesis (SPS-RS) route. High mechanical strength (over 400 MPa) and peculiar porosity are controlled by the adjustment of sintering conditions. Chemical interaction of phosphate precursors introduced into the mixture with  $ZrO_2$  provides biocompatible  $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$  phases formed «in situ» during sintering. Porous structure of bioceramics obtained by SPS or SPS-RS has been shown to be improved using poreforming agent (carbon black). Original synthesis routine based on SPS-RS «in situ» technique results in new  $ZrO_2$  ceramics containing biocompatible phosphate components and possessing unique structural and mechanical characteristics. Obtained ceramics is highly prospective as a material for bone-ceramic implants able to promote osteogenesis during bone tissue recovery.*

*Key words: bioceramics, porous ceramics, zirconium dioxide, hydroxyapatite, implants, Spark Plasma Sintering, Reaction Sintering.*

## Введение

Керамические материалы для костных имплантов вызывают большой интерес ученых вследствие растущих запросов ортопедической хирургии. Инертность к биологической среде и высокие прочностные характеристики керамики на основе  $ZrO_2$  позволяют успешно использовать ее для изготовления пористых конструкций, имплантируемых в организм [1]. При этом  $ZrO_2$ -керамика относится к типу биоинертных материалов, которые исключают нежелательные химические реакции с тканями и межтканевыми жидкостями в организме. Вместе с тем она имеет существенный недостаток: вследствие экранирования механических нагрузок постепенно происходит резорбция костной ткани, прилегающей к импланту [6]. Эту проблему можно решить несколькими способами.

Во-первых, путем придания  $ZrO_2$ -керамике биоактивных свойств за счет включения в ее состав резорбируемой фазы. В качестве резорбируемой фазы могут выступать кальций-фосфатные соединения: трикальцийфосфат (ТКФ), пирофосфат кальция, а также гидроксиапатит (ГАП), который наиболее близок к минеральной составляющей костной ткани [13]. В этом случае керамика приобретает способность к биорезорбции и при имплантации выполняет функцию строительного материала, участвуя в процессе восстановления костного материала.

Во-вторых, прочность композитной керамики можно повысить путем изменения микроструктуры костного импланта, в частности его пористости, которая отвечает за глубину прорастания биологической ткани в имплант и стимулирует активность остеогенеза. Синтез биоактивных композитов различными методами позволяет формировать такие параметры, как кривизна, степень кристалличности и пористость [5].

В-третьих, для достижения требуемых механических характеристик  $ZrO_2$ -композитов можно использовать методы порошковой металлургии: горячее/холодное или изостатическое прессование, спекание под давлением, шликерное литье, микроволновой синтез и т.п. [4]. Однако перечисленные традиционные методы в большинстве случаев не обеспечивают сохранности пористой структуры материала по причине жестких технологических условий процесса. В результате активизируется рост зерна, усиливаются пластическая

деформация и деструкция, что приводит к искажению или разрушению пористого каркаса в твердом теле и образованию высокоплотного компаунда с теоретической плотностью ~99,5 % [4, 8].

Существуют современные технологии, которые позволяют добиться сохранения пористого каркаса в объемной керамике. Примером такой технологии является искровое плазменное спекание, известное в мировой практике как Spark Plasma Sintering (SPS). Основное предназначение SPS-технологии – высокоскоростное спекание (консолидирование) дисперсных материалов с образованием керамик оригинальных композиций и свойств. Успешное применение этой технологии для синтеза наноструктурированной керамики на основе  $ZrO_2$  и ее композитных форм продемонстрировано в работах [3, 7, 12]. Однако практически все исследования в этой области недостаточно полно описывают закономерности изменения пористой структуры в зависимости от условий SPS-процесса и не содержат предложений по контролю процесса организации или усовершенствования пористой структуры  $ZrO_2$ -керамокомпозитов. Кроме того, для синтеза таких керамик более перспективным, на наш взгляд, является реакционное искровое плазменное спекание, известное как Spark Plasma Sintering – Reactive Synthesis (SPS–RS). Метод основан на протекании химической реакции под воздействием искровой плазмы на реакционную смесь в момент SPS-синтеза [2]. Сведения по SPS–RS синтезу биосовместимых  $ZrO_2$ -керамокомпозитов, содержащих биоактивную фазу, в литературе отсутствуют.

Настоящее исследование посвящено созданию многофазной биосовместимой керамики на основе диоксида циркония методом реакционного искрового плазменного спекания. Цель работы – оценить возможности формирования биоактивной фазы в составе керамики в ходе химической реакции («in situ») в момент SPS-консолидации порошка  $ZrO_2$ , допированного реакционной смесью, а также изучить возможности регулирования пористой структуры керамики за счет использования углеродного темплата в качестве порообразующего компонента при условии сохранения высокой конструкционной прочности компаунда.

## Экспериментальная часть

*Реактивы.* Для приготовления исходной шихты (ИШ) использовали диоксид циркония квалификации «чда». Кристаллическую структуру циркониевой керамики стабилизировали введением оксида магния «хч» в количестве 5 % массы  $ZrO_2$  в образце. В качестве реакционной смеси для образования резорбируемой фазы брали смесь  $(NH_4)_2HPO_4$  («хч») с  $CaCO_3$  («хч»). Соотношение этих компонентов подобрано таким образом, чтобы Ca/P составляло 1,66. Порообразователем при синтезе керамики служил мелкодисперсный технический углерод (ТУ) с частицами размером 1–500 мкм.

*Методика синтеза.* Синтез образцов керамики проводили на установке искрового плазменного спекания SPS-515S фирмы Dr. Sinter\*LABTM (Япония) по следующей схеме: 3 г ИШ, состоящей из порошка  $ZrO_2$  (80 масс. %), реакционной смеси  $CaCO_3$  и  $(NH_4)_2HPO_4$  (15 масс. %) и стабилизирующего агента MgO (5 масс. %), засыпали в графитовую пресс-форму диаметром 15,5 мм и глубиной 5,5 мм, подпрессовывали (давление 20,7 МПа), далее заготовку помещали в вакуумную камеру (давление 6 Па) и спекали. Для предотвращения припекания консолидируемого порошка к пресс-форме и плунжерам и для более легкого извлечения полученного компаунда использовали графитовую фольгу толщиной 200 мкм. Пресс-форму оборачивали в теплоизолирующую ткань для снижения теплопотерь при разогреве. Температуру SPS-процесса контролировали с помощью пирометра, сфокусированного на отверстие и расположенного на середине плоскости внешней стенки пресс-формы. Спекание образцов проводили при температурах 900 и 1300 °С со скоростью нагрева 170 °С/мин. Образцы выдерживали при максимальной температуре в течение 5 мин и далее охлаждали до комнатной температуры. Давление прессования на образец при спекании составляло 22,3 МПа и выдерживалось постоянным в течение всего

процесса. Периодичность генерируемого низковольтного импульса в режиме On/Off равнялось 12/2 (длительность импульса 39,6 мс и пауза 6,6 мс), частота тока 50 Гц.

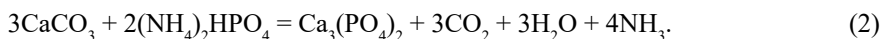
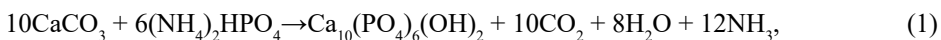
Для увеличения пористого объема в получаемых керамических образцах в спекаемую смесь дополнительно вводили порообразователь – мелкодисперсный порошок ТУ фракций 1–500 мкм в количестве 2, 5, 10 и 15 масс. %. После SPS-консолидации данной смеси с целью удаления ТУ проводили термоокислительную обработку полученных образцов керамики в муфельной печи фирмы Nabertherm GmbH (Германия) при температуре 1000 °С, со скоростью нагрева 5 °С/мин и длительностью выдержки 30 мин.

*Методы исследования.* Идентификацию фаз полученных образцов осуществляли с помощью рентгенофазового анализа на многоцелевом рентгеновском дифрактометре D8 Advance (Bruker AXS, Германия): CuK $\alpha$ -излучение, Ni-фильтр, средняя длина волны ( $\lambda$ ) 1,5418 Å, диапазон углов съемки 10–80°, шаг сканирования 0,02°, скорость регистрации спектров 5°/мин. Удельную поверхность по методу БЭТ измеряли на анализаторе низкотемпературной адсорбции азота при 77 К на приборе Autosorb IQ фирмы Quantochrome (США). Распределение пор по размерам определяли на ртутном поромере AutoPore IV фирмы Micromeritics GmbH (США). Механическую прочность образцов цилиндрической формы (диаметр 15,5 мм, высота 3–6 мм) оценивали путем раздавливания со скоростью 0,5 мм/мин на разрывной машине Autograph AG-X plus 100 kN (Shimadzu, Япония). Изображения структуры исследуемых материалов были получены методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) на приборах Hitachi S5500 (Япония) с приставкой для энергодисперсионного анализа.

Некоторое оборудование было предоставлено ЦКП «Дальневосточный центр структурных исследований» (ИХ ДВО РАН, г. Владивосток).

## Обсуждение результатов

В ходе экспериментальной работы была проведена SPS консолидация порошков диоксида циркония, содержащих реакционную смесь исходных компонентов биоактивной фазы, в том числе с добавкой порообразователя. Согласно цели исследования необходимо было установить факт формирования биоактивных фаз ТКФ и ГАП ( $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  и  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ) в ходе химической реакции карбоната кальция и гидрофосфата аммония в условиях SPS-консолидирования порошка  $\text{ZrO}_2$  («in situ»). Соотношение реагирующих компонентов Ca/P было выбрано по опыту, приведенному в [11], и составило 1,66. В этом случае возможно протекание двух реакций с преобладанием первой:



Согласно реакциям (1) и (2), подробно описанным в [11], при термообработке указанной реакционной смеси целевыми продуктами являются фосфаты кальция  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  (ТКФ) и  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ . Образование в продуктах обжига того или иного фосфата, а также их смеси вызвано неполным взаимодействием исходных компонентов реакционной смеси и деструкцией образующихся продуктов реакции.

Оптимальным температурным режимом SPS для данной системы принято было считать 1300 °С, т.е. температуру, достаточную для спекания порошка оксида циркония и требуемую для глубокого химического взаимодействия компонентов реакционной смеси с образованием кристаллической фазы ГАП. В качестве эксперимента для сравнения и оценки глубины реакции смеси компонентов был выбран температурный режим SPS-обработки 900 °С.

В результате экспериментов была получена серия образцов плотной  $\text{ZrO}_2$ -керамики с различными физико-химическими характеристиками (табл. 1).

Характеристики образцов керамики на основе диоксида циркония

№ п/п	Состав образца	T синтеза, °C	Прочность на сжатие ( $\sigma_{сж}$ ), МПа	$S_{уд}$ (БЭТ), м <sup>2</sup> /г
1	ИШ	900	9	0,68
2	ИШ	1300	400	0,12
3	ИШ + ТУ 2 %	1300	362	0,24
4	ИШ + ТУ 5 %	1300	242	0,25
5	ИШ + ТУ 10 %	1300	150	0,29
6	ИШ + ТУ 15 %	1300	47	0,35

Дифрактограммы полученных образцов керамики (рис. 1) показали, что состав твердых фаз керамики определяется температурой процесса и соответствует композитному составу оксидов циркония в моноклинной и(или) тетрагональной модификациях, содержащих фосфаты кальция. SPS-обработка реакционной смеси в составе  $ZrO_2$  при 900 и 1300 °C обеспечивает образование кристаллического ГАП, при этом фазовый состав образцов идентичен. Однако очевидна разница в интенсивности дифракционных максимумов на рентгеновских дифракционных спектрах: керамика, полученная при 1300 °C, имеет более высокую степень кристаллизации фаз (кривая 2) по сравнению с образцом, синтезированным при 900 °C (кривая 1). Следует отметить, что добавка поробразователя не влияет на конечный фазовый состав керамики (дифрактограммы образцов остаются идентичными друг другу).

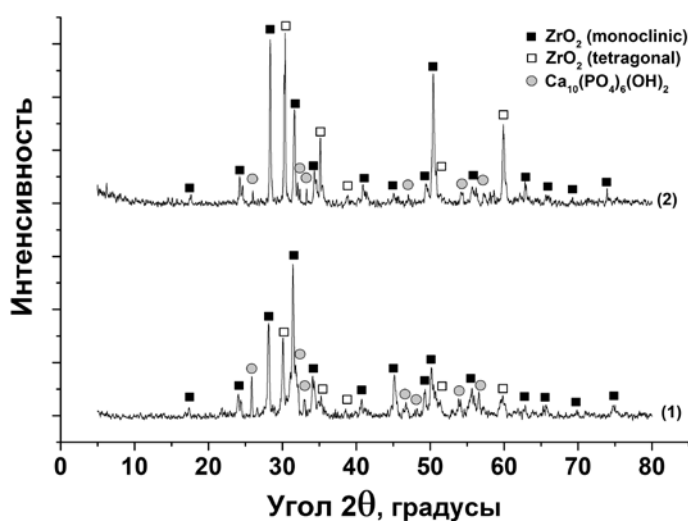


Рис. 1. Дифрактограммы образцов керамики композитного состава на основе  $ZrO_2$  и фосфатов кальция, полученных методом SPS-RS: 1 – образец № 1, синтезированный при  $T = 900$  °C; 2 – образцы № 2–6, полученные при  $T = 1300$  °C. Описание образцов представлено в табл. 1

Морфология поверхности консолидированного образца диоксида циркония показана на рис. 2. Его микроструктура представляет собой агломераты из шаровидных частиц диаметром 1,0–1,5 мкм. Также присутствуют оплывшие, бесформенные образования, которые как бы склеивают шаровидные частицы. Согласно данным ЭДС-анализа частицы представляют собой оксид циркония с незначительным содержанием кальция и фосфора (рис. 2б, обл. 1, спектр 1 и табл. 2). Бесформенные участки, которые в большей степени наблюдаются внутри пор, состоят из фосфатов кальция с небольшим содержанием циркония (рис. 2б, обл. 2, спектр 2 и табл. 2). Смешанный состав, отраженный в энергодисперсионных спектрах, – результат рассеяния частиц областей, смежных с точкой съемки.

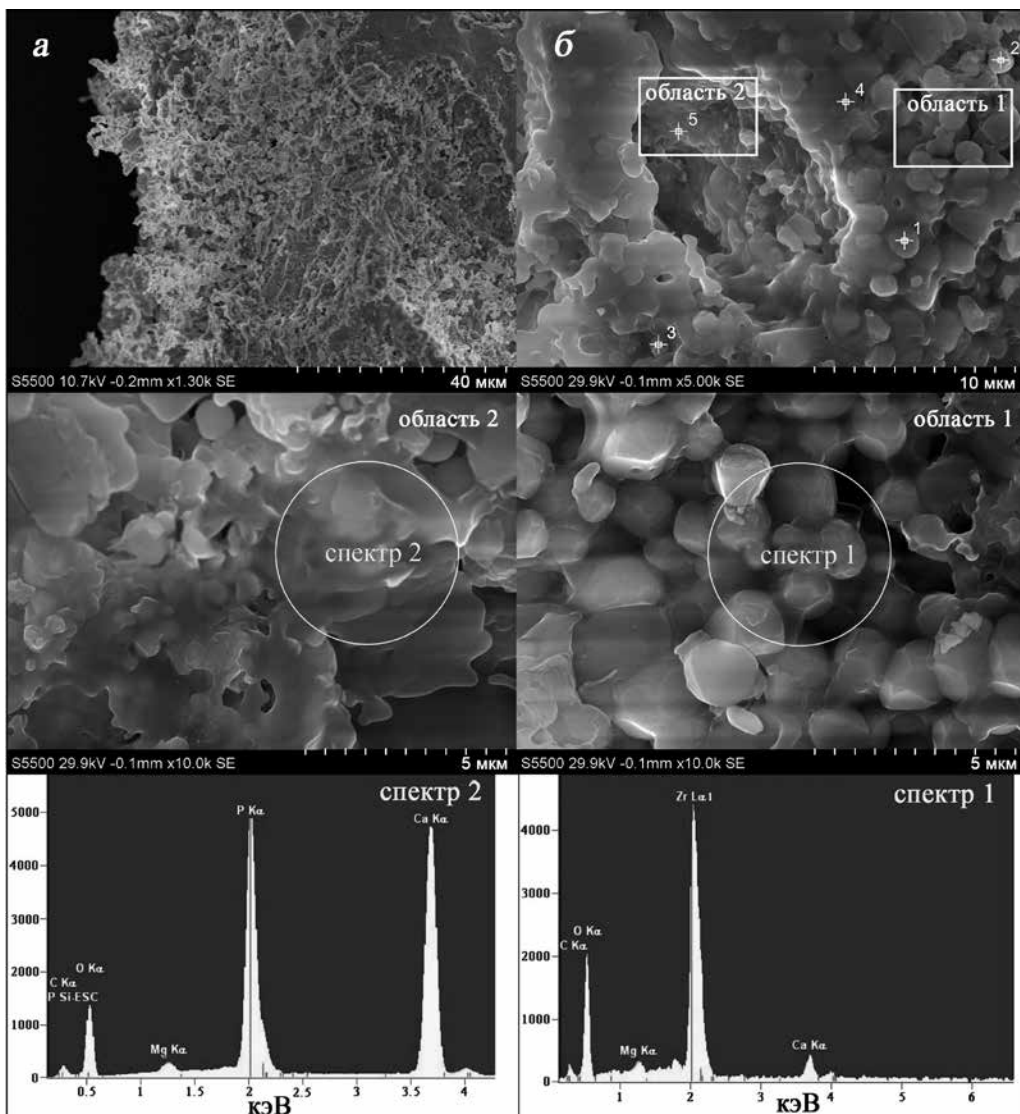


Рис. 2. РЭМ-изображения образца керамики композитного состава, полученного методом SPS-RS с использованием порообразователя ТУ (образец № 5 в табл. 1): а и б – изображения поверхности образца при различном масштабе съемки. Точки на рис. 2б соответствуют порядковым номерам в табл. 2

Таблица 2  
**Элементный состав (масс. %) с поверхности образца керамики композитного состава, полученного методом SPS-RS с использованием порообразователя ТУ (образец № 5, табл. 1)**

№ п/п	Zr	Ca	P	Mg	O	C
1	49,21	7,26	0	1,74	34,59	7,20
2	61,27	3,81	1,46	1,64	14,24	17,58
3	56,71	3,16	1,38	1,85	21,27	15,63
4	15,95	16,22	10,53	4,79	33,63	18,87
5	6,17	14,55	12,68	3,50	46,69	16,40

Примечание. Порядковые номера образцов соответствуют точкам на рис. 2б.

На РЭМ-снимках, представленных на рис. 2, видно наличие макропористых образований (диаметр пор ~10 мкм). Для структурирования пористого каркаса керамики нами был предложен способ введения порообразующего агента (ТУ) в исходную спекаемую систему с последующим его удалением. Перспективность такого подхода доказана нами ранее на примере синтеза высокопористой биоинертной силикатной керамики [9, 10]. Предлагаемый способ позволяет регулировать размер и объем пор в керамике, получаемой методом SPS. Однако такое решение требует дополнительной стадии – термоокислительной обработки конечных образцов. Это связано со спецификой механизма протекания SPS-синтеза, который для предотвращения возгорания и разрушения материалов проводится в вакууме. Безкислородная газовая среда препятствует удалению ТУ, однако термоокислительная обработка консолидированных образцов снимает эту проблему.

Интрузионные кривые, представленные на рис. 3, указывают на влияние углеродной добавки на микроструктуру образцов. Во-первых, наблюдается увеличение пористого объема в зависимости от количества вводимого ТУ (2, 5, 15 масс. %). Во-вторых, формируется материал с различным распределением пор по размерам. Образец, полученный без добавки углерода, имеет микро- и мезопоры (5–50 нм), что отражено на интрузионной кривой в области высоких давлений (рис. 3, кривая 1), а также на графике дифференциальной зависимости (рис. 4, кривая 1). Присутствует и некоторое количество макропор размером ~500 нм. Образование макропор в первую очередь связано с упаковкой мелкодисперсных частиц спекаемого порошка. Объем пор напрямую зависит от степени связанности частиц, изменения их формы (деформации или роста зерна), плотности упаковки относительно друг друга, а также параметров процесса спекания (температуры и давления).

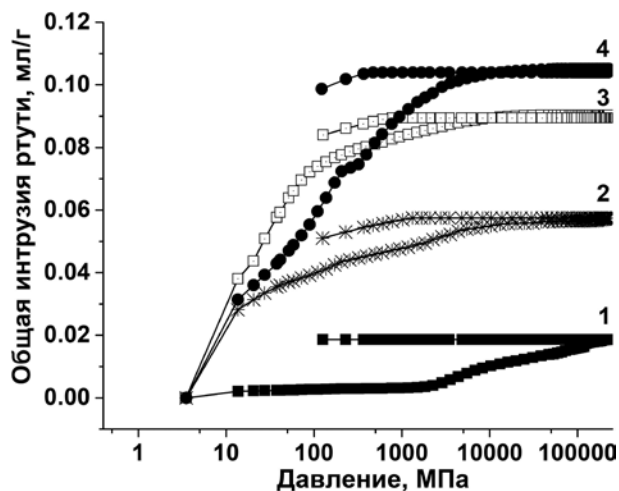


Рис. 3. Зависимость общей интрузии ртути в образцах  $ZrO_2$ -керамики, полученной методом SPS-RS при 1300 °C: 1 – ИШ, без углерода (образец № 2); 2 – ИШ + 2 масс. % ТУ (образец № 3); 3 – ИШ + 5 масс. % ТУ (образец № 4); 4 – ИШ + 15 масс. % ТУ (образец № 6). Описание образцов представлено в табл. 1

Введение порообразователя приводит к исключению микро- и мезопор в образцах, в результате чего снижается величина удельной поверхности, но формируются макропоры размером от 1 мкм и более (табл. 1, рис. 4).

Еще одной вероятной причиной формирования пор различного размера в образцах керамики, в особенности синтезированных без ТУ, является химическая реакция, в ходе которой образуются биорезорбируемые кальций-фосфатные фазы в материале. Согласно уравнениям реакций (1) и (2) возникают в большом количестве газообразные продукты. При выделении газов в процессе спекания порошка возможно образование дефектов

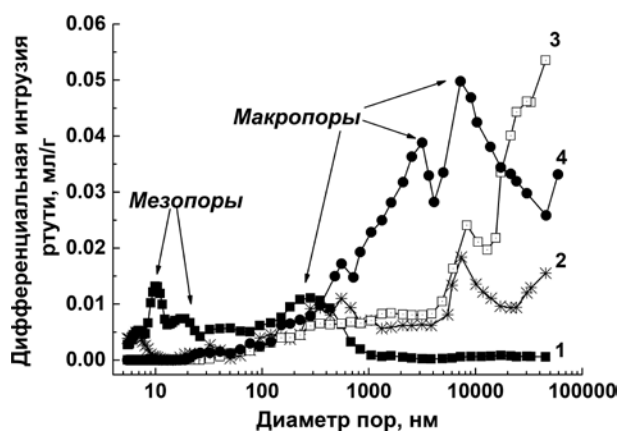


Рис. 4. Дифференциальная зависимость интрузии ртути в образцах  $ZrO_2$ -керамики, полученной методом SPS-RS при  $1300\text{ }^\circ\text{C}$ : 1 – ИШ, без углерода (образец № 2); 2 – ИШ + 2 масс. % ТУ (образец № 3); 3 – ИШ + 5 масс. % ТУ (образец № 4); 4 – ИШ + 15 масс. % ТУ (образец № 6). Описание образцов представлено в табл. 1

в керамике в виде пустот (пор) различных размеров и форм. Можно предположить, что поверхность этих пор характеризуется повышенным содержанием кальций-фосфатных соединений – продуктов реакции, которые выстилаются на внутренней поверхности пор, как показано на рис. 2б.

Необходимо отметить, что качество керамики любого типа помимо структурных характеристик определяется параметрами прочности. Требуемая величина прочности при сдавливании для имплантируемой биокерамики варьирует в пределах прочности природных костных объектов – 88–350 МПа в зависимости от типа костей [14]. Предлагаемый в настоящей работе способ обеспечивает получение керамики на основе  $ZrO_2$  с биоактивной фосфатной основой, которая имеет макропористую структуру с широким диапазоном размера пор (от 1 до 100 мкм и более), высокую конструкционную прочность при сжатии (~400 МПа). При этом цикл спекания не превышает 10 мин при  $1300\text{ }^\circ\text{C}$ . Варьирование пористым объемом керамики в условиях SPS-RS возможно, но с учетом того, что прочность образцов находится в пропорциональной зависимости от количества добавляемого в него порообразующего компонента ТУ, увеличение пористости керамики приводит к снижению ее механической прочности.

## Заключение

В работе предложен оригинальный способ синтеза биосовместимого керамического материала на основе диоксида циркония методом SPS-RS. Полученная керамика обладает уникальным набором структурных и прочностных характеристик: макропористость в широком диапазоне размера пор (от 1 до 100 мкм и более), прочность на сжатие достигает 400 МПа. Впервые показано, что химическое взаимодействие компонентов реакционной смеси ( $CaCO_3$  и  $(NH_4)_2HPO_4$ ) может быть вызвано искровой плазмой с образованием биоактивной фазы ГАП «in situ», непосредственно в момент спекания  $ZrO_2$ -керамики. Отмечена особенность образования пор в объеме керамики с повышенным поверхностным содержанием кальций-фосфатных компонентов. Предполагается, что газообразные продукты взаимодействия реакционной смеси являются причиной структурных дефектов в виде макропор, на поверхности которых тонким слоем выстилается биоактивная фаза. Установлена эффективность использования дополнительного порообразующего компонента (углеродного наполнителя) для формирования развитой



макропористости керамики при сохранения ее высокой конструкционной прочности. Методами структурного анализа (БЭТ и ртутной порометрии) определено, что величина и объем пор зависят от количества вводимого порообразователя, который исключает наличие микро- и мезопор, но обеспечивает формирование макропор при содержании темплата свыше 2 масс. %.

Предлагаемая в настоящем исследовании технология перспективна для получения новых биокерамик, применяемых в хирургической практике в качестве костно-керамических имплантов. Полученная фосфатная  $ZrO_2$ -керамика представляет собой химически, коррозионно и механически устойчивый материал, обладающий совокупностью уникальных эксплуатационных свойств. Она имеет высокую конструкционную прочность и износостойкость, подобную природной костной ткани, способна выполнять все ее функции.  $ZrO_2$ -керамика совместима с живыми тканями организма и усиливает процессы остеогенеза.

Автор выражает благодарность сотрудникам лаборатории переработки минерального сырья ИХ ДВО РАН д.х.н. М.А. Медкову и к.х.н. Д.Н. Грищенко, а также сотруднику лаборатории фторидных материалов ИХ ДВО РАН к.х.н. В.Г. Курявому за консультативную поддержку и помощь в экспериментальной работе.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Dubok V.A. Bioceramics – Yesterday, Today, Tomorrow // Powder Metall. Met. Ceram. 2001. Vol. 39. P. 381–394.
2. Dudina D.V., Mukherjee A.K. Reactive Spark Plasma Sintering: Successes and challenges of nanomaterial synthesis // J. Nanomater. 2013. Article ID 625218. P. 12.
3. Gergely G., Sahin F.C., Göller G., Yücel O., Balázs C. Microstructural and mechanical investigation of hydroxyapatite-zirconia nanocomposites prepared by Spark Plasma Sintering // J. Eur. Ceram. Soc. 2013. Vol. 33. P. 2313–2319.
4. Hu C., Li F., Qu D., Wang Q., Xie R., Zhang H., Peng S., Bao Y., Zhou Y. Developments in hot pressing (HP) and hot isostatic pressing (HIP) of ceramic matrix composites // Advances in ceramic matrix composites / ed I.M. Low. Cambridge: Woodhead Publ. Ltd., 2014. P. 164–189.
5. Ishizaki K., Komarneni S., Nanko M. Porous materials: Process technology and applications. 1st ed. N.Y.: Springer US, 1998. 240 p.
6. Juhasz J.A., Best S.M. Bioactive ceramics: Processing, structures and properties // J. Mater. Sci. 2012. Vol. 47. P. 610–624.
7. Li W., Gao L. Rapid sintering of nanocrystalline  $ZrO_2(3Y)$  by Spark Plasma Sintering // J. Eur. Ceram. Soc. 2000. Vol. 20. P. 2441–2445.
8. Mehrer H. Diffusion in Solids: Fundamentals, Methods, Materials, Diffusion-Controlled Processes. 1st ed. Berlin: Springer-Verlag, 2007. 645 p.
9. Papynov E.K., Mayorov V.Y., Portnyagin A.S., Shichalin O.O., Kobyljakov S.P., Kaidalova T.A., Nepomnyashiy A.V., Sokol'nitskaya T.A., Zub Y.L., Avramenko V.A. Application of carbonaceous template for porous structure control of ceramic composites based on synthetic wollastonite obtained via Spark Plasma Sintering // Ceram. Int. 2015. Vol. 41. P. 1171–1176.
10. Papynov E.K., Shichalin O.O., Modin E.B., Mayorov V.Y., Portnyagin S.P., Kobyljakov A.S., Golub A.V., Medkov M.A., Tananaev I.G., Avramenko V.A. Wollastonite ceramics with bimodal porous structures prepared by sol-gel and SPS techniques // RSC Adv. 2016. Vol. 6. P. 34066–34073.
11. Safronova T.V., Putlyaev V.I., Ivanov V.K., Knot'ko A.V., Shatalova T.B. Powders Mixtures Based on Ammonium Pyrophosphate and Calcium Carbonate for Preparation of Biocompatible Porous Ceramic in the  $CaO-P_2O_5$  System // Refract. Ind. Ceram. 2016. Vol. 56. P. 502–509.
12. Simonenko E.P., Simonenko N.P., Sevastyanov D.V., Sevastyanov V.G., Kuznetsov N.T. Preparation of MB2/SiC and MB2/SiC-MC (M = Zr or Hf) powder composites which are promising materials for design of ultra-high-temperature ceramics // Russ. J. Inorg. Chem. 2016. Vol. 61. P. 1649–1676.
13. Stevens M.M. Biomaterials for bone tissue engineering // Mater. Today. 2008. Vol. 11. P. 18–25.
14. Suchanek W., Yoshimura M. Processing and properties of hydroxyapatite-based biomaterials for use as hard tissue replacement implants // J. Mater. Res. 1998. Vol. 13. P. 94–117.