

УДК 620.22 - 617.3: 661.635.41 + 549.454.2; 539.4

ВЛИЯНИЕ ФТОРА НА СВОЙСТВА АПАТИТОВ И СИНТЕЗ ФТОРСОДЕРЖАЩИХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

В.М. Скачков¹, Е.А. Богданова², В.Д. Рябокрас³, О.В. Папоротный³

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук, ИХТТ УрО РАН, 620108, Россия, Екатеринбург, ул. Первомайская, 91.

²Акционерное общество «Гиредмет», АО «Гиредмет», 111524, Россия, Москва, ул. Электродная, 2.

³Федеральное государственное бюджетное учреждение высшего образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», ФГАОУ ВО УрФУ, 620002, Россия, Екатеринбург, ул. Мира, 19.

e-mail: skachkov@ihim.uran.ru

Аннотация: В работе осуществлен синтез фторзамещенных апатитов на основе гидроксиапатита и композиционных материалов фторапатит – нестехиометрический оксид титана и фторапатит – диоксид циркония. Изучено поведение компонентов в системах $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2\text{-TiO}_x$ и $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2\text{-ZrO}_2$ в широком интервале температур и концентраций. Показано влияние фазового состава от содержания фтора и количества вводимой добавки на прочностные характеристики материала.

Ключевые слова: гидроксиапатит, фторапатит, диоксид циркония, нестехиометрический оксид титана, композиционные материалы, микротвердость

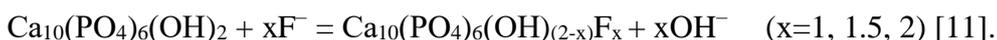
Введение

Широко используемый, благодаря сходству с минеральной составляющей костной ткани, биоматериал – гидроксиапатит (ГАП) состава $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, применяется на практике в различных областях медицины [1]. Анионное замещение в структуре гидроксиапатита группы OH^- на SiO_4^{4-} , F^- , Cl^- или CO_3^{2-} приводит к изменению параметров кристаллической решетки, что влияет на кристалличность и, следовательно, растворимость апатитов, а это может привести к повышенным способностям к связыванию с костью, антибактериальную активность и остеоинтеграцию [2, 3]. ГАП обладает выраженным остеотропным поведением в биологических средах [4-6], однако, как биокерамический материалы он обладает низкими прочностными характеристиками, что не позволяет

использование для костных тканей, испытывающих регулярные значительные механические нагрузки.

Повысить твердость и прочность биоматериалов на основе апатитов можно модифицированием структуры, в том числе и за счет механосинтеза кристаллических апатитов армирующими добавками (CaF_2 , SiO_2 , TiO_2 , ZrO_2 , Al_2O_3 и др.) [7-10]. Во время термообработки композиционных материалов происходит взаимодействия между апатитом и армирующей фазой, часто с изменением фазового состава за счет физико-химических процессов происходящих в системах, это изменяет микроструктуру и, соответственно, механические и медико-биологические свойства.

В настоящей работе изучены свойства керамических материалов на основе фторапатита ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$) (ФАП), с добавлением диоксида циркония и нестехиометрического оксида титана, образующих системы: $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2\text{-ZrO}_2$ и $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2\text{-TiO}_x$, где $x=1.5\div 1.9$; и свойства апатитов с разной степенью анионного замещения в ГАП OH^- -группы на F^- :



Фторапатит изоморфен гидроксиапатиту, при этом растворимость фторапатита ниже растворимости гидроксиапатита и стабилизирующее действие фтор оказывает не только в случае полного, но и частичного замещения групп OH^- . Анализ экспериментальных данных (рис. 1) позволяет сделать вывод о том, что включение фтора в структуру апатита способствует получению материала с улучшенными прочностными характеристиками, поскольку увеличивает устойчивость к биодеградации и воздействию кислот. Также выявлены особенности химического взаимодействия ФАП с армирующими добавками при термической обработке, и влияние добавок на прочность при отжиге.

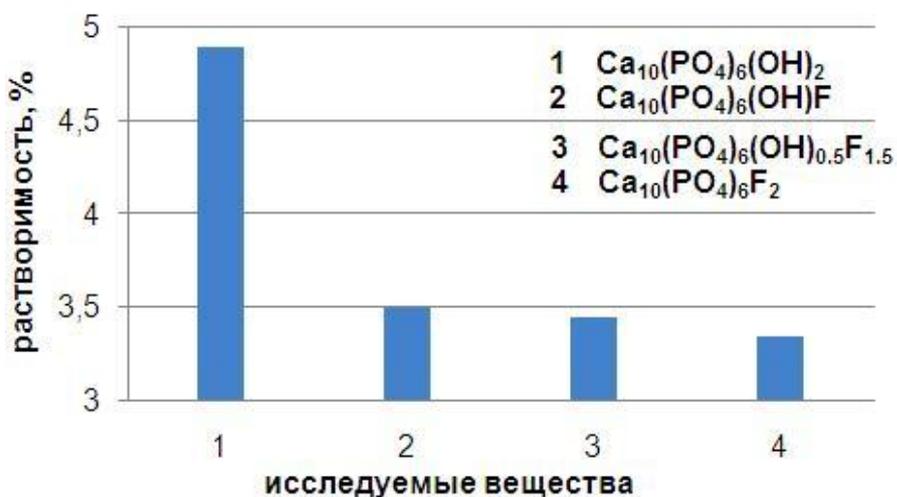


Рисунок 1. Растворимость апатитов в зависимости от состава

Экспериментальный раздел

Суспензии ФАП с разной степенью замещения составов: $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_{(2-x)}\text{F}_x$ ($x=1, 1.5, 2$) получали по методике осаждения из растворов [11] с последующей фильтрацией и сушкой на воздухе, порошки (рис.2 а) аттестовали рентгенофазовым анализом (РФА), который выполняли на дифрактометрах Shimadzu и ДРОН-2.0, излучение $\text{CuK}\alpha$, интервал углов $10^\circ \leq 2\theta \leq 70^\circ$, шаг съемки 0.03° , время на точку 2 секунды, идентификацию фаз осуществили с помощью картотеки Powder Diffraction File JCPDS-ICDD PDF2 (set's 1-47). Нестехиометрический оксида титана (рис. 2 в) TiO_x ($x=1.5 \div 1.9$) получали путем обжига титановой стружки в печи при температуре 600°C в течение двух часов. Диоксид циркония (рис. 2г) ZrO_2 (ч, ТУ 6-09-2486-77). Компоненты перемешивали без добавления гомогенизатора в вибрационной мельнице (MLW 4000 KM 1) с агатовыми ступкой и шариком в течение 30 мин.

Механохимическая активация позволяет повысить дисперсное состояние компонентов для достижения в дальнейшем высокопрочного состояния, дополнительно в процессе измельчения происходит разрыв связей, что приводит к образованию новых химических соединений в результате механохимических реакций [12]. Полученные в результате механосинтеза композиционные смеси и порошки с разной степенью замещения фтора в ФАП формовали в таблетки массой 0.5-1.0 г, проводили одноосным двусторонним прессованием без введения связующего в цилиндрической стальной пресс-форме диаметром 10 мм на гидравлическом ручном прессе без выдержки при комнатной температуре и давлении 20 МПа. Обжиг образцов производили в муфельной печи Nabertherm L 9/11 в интервале температур $25\text{-}1200^\circ\text{C}$ с шагом 200°C , скорость нагрева составляла $10^\circ\text{C}/\text{мин}$ с выдержкой 1 час в воздушной атмосфере. В качестве контрольного образца параллельно исследовали ГАП (рис.2 б) состава $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ [13], но его термообработку проводили только до 1000°C , так как известно, что ГАП, полученный осаждением из растворов, при 800°C начинает разлагаться с образованием $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ - трикальцийфосфата (ТКФ) [14, 15].

Измерение микротвердости композиционных материалов методом Виккерса проводили на микротвердомере ПМТ-3М с нагрузкой 0.98 Н (100 г) и временем нагружения 10 с. Предел прочности на сжатие определяли при комнатной температуре на электромеханической универсальной испытательной машине Liangong Group CMT-5L (КНР) с автоматическим управлением и обработкой данных на ПК программой MaterialTest 3.0, класс точности 0.5, максимальная нагрузка 5 кН (~500 кг). Морфологические особенности исследовали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на

микроскопе JEOL JSM 6390 LA (Япония), коэффициент увеличения от $\times 5$ до $\times 300000$, разрешающая способность 3.0 нм при 30 кВ.

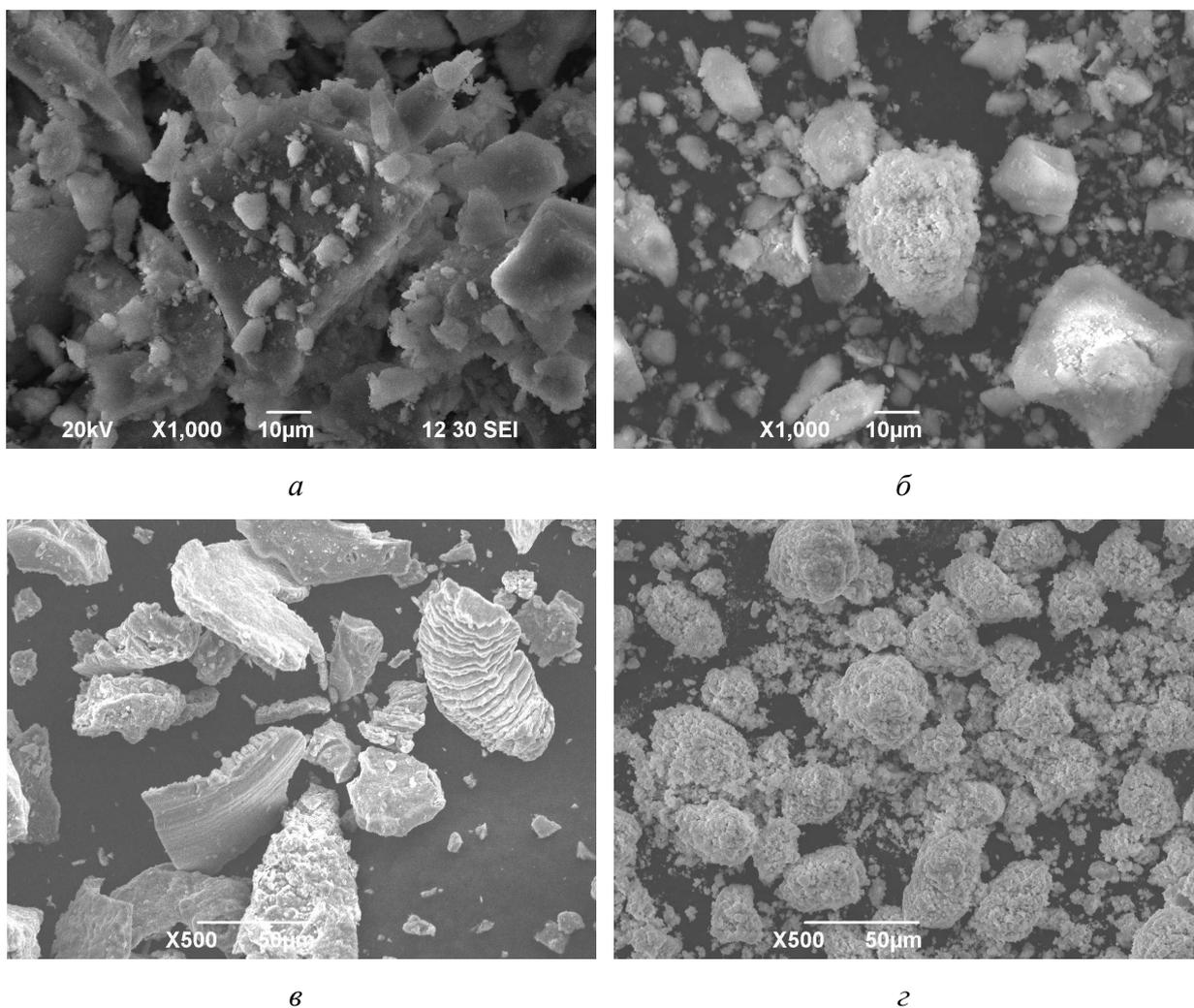


Рисунок 2. Морфология исходных веществ, а – ФАП - $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ высушенный при 25°C ; б – ГАП - $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ высушенный при 25°C ; в – нестехиометрический оксид титана - TiO_x ; г – диоксид циркония - ZrO_2 .

Обсуждение результатов

Результаты отжига фторзамещенной керамики

Введение фторид-ионов в апатиты оказывает влияние на поведение керамики в процессе обжига. Присутствие фтора в кристаллической решетке, по мере увеличения содержания ФАП препятствуют разложению апатитов на ТКФ, структурно стабилизируя фторзамещенный ГАП, полученный осаждением из раствора, до температур разложения, характерных для апатитов, полученного твердофазным синтезом [14]. При температурной обработке керамики происходит спекание, увеличивается плотность материала, теряется сорбционная и кристаллическая вода, что приводит к изменению линейных параметров и снижению веса (табл. 1).

Таблица 1. Изменение параметров исследуемых образцов стехиометрического ГАП и фторзамещенных ФАП при разных температурах.

Исследуемый образец	Изменение линейных параметров, $\pm\Delta h$, %					
	200°C	400°C	600°C	800°C	1000°C	1200°C
ГАП $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	-2.17	-1.86	-2.11	-3.23	-7.94	–
ФАП $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})\text{F}$	-2.38	-5.63	-5.95	-7.54	-15.32	-17.54
ФАП $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_{0.5}\text{F}_{1.5}$	-0.35	-1.75	-1.49	-2.80	-8.22	-12.5
ФАП $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$	-0.34	-1.02	-1.7	-3.06	-11.14	-14.2
Изменение массы, $\pm\Delta m$, %						
ГАП $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	-4.30	-4.78	-6.4	-8.04	-11.8	–
ФАП $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})\text{F}$	-4.12	-6.15	-6.79	-8.97	-9.44	-9.55
ФАП $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_{0.5}\text{F}_{1.5}$	-3.29	-5.84	-6.46	-8.67	-9.08	-9.19
ФАП $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$	-3.17	-6.10	-6.81	-9.26	-9.82	-10.06

По мере спекания и уплотнения апатитов, возрастала их твердость. Экспериментально установлено, что полностью замещенный фторапатит имеет наилучшие прочностные характеристики (табл. 2) и обладает равномерной плотной структурой, при этом однозамещенный ФАП ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})\text{F}$) набирал максимальную твердость после отжига при 1000 °С. После термообработки при 1200 °С во всех модификациях ФАП обнаруживается упрочняющая фаза – фторид кальция, до 10%.

Таблица 2. Микротвердость стехиометрического ГАП и фторзамещенных ФАП при различных температурах.

Исследуемый образец	Твердость по Виккерсу (HV), МПа						
	25°C	200°C	400°C	600°C	800°C	1000°C	1200°C
ГАП $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	52	71	53	75	87	183	–
ФАП $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})\text{F}$	63	80	142	116	134	406	244
ФАП $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_{0.5}\text{F}_{1.5}$	61	82	108	156	129	179	398
ФАП $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$	65	77	163	143	144	268	473

Керамика из ГАП, полученного гидрохимическим путем уже при термообработке при 1000 °С растрескивается (рис. 3), но продолжает набирать твердость.

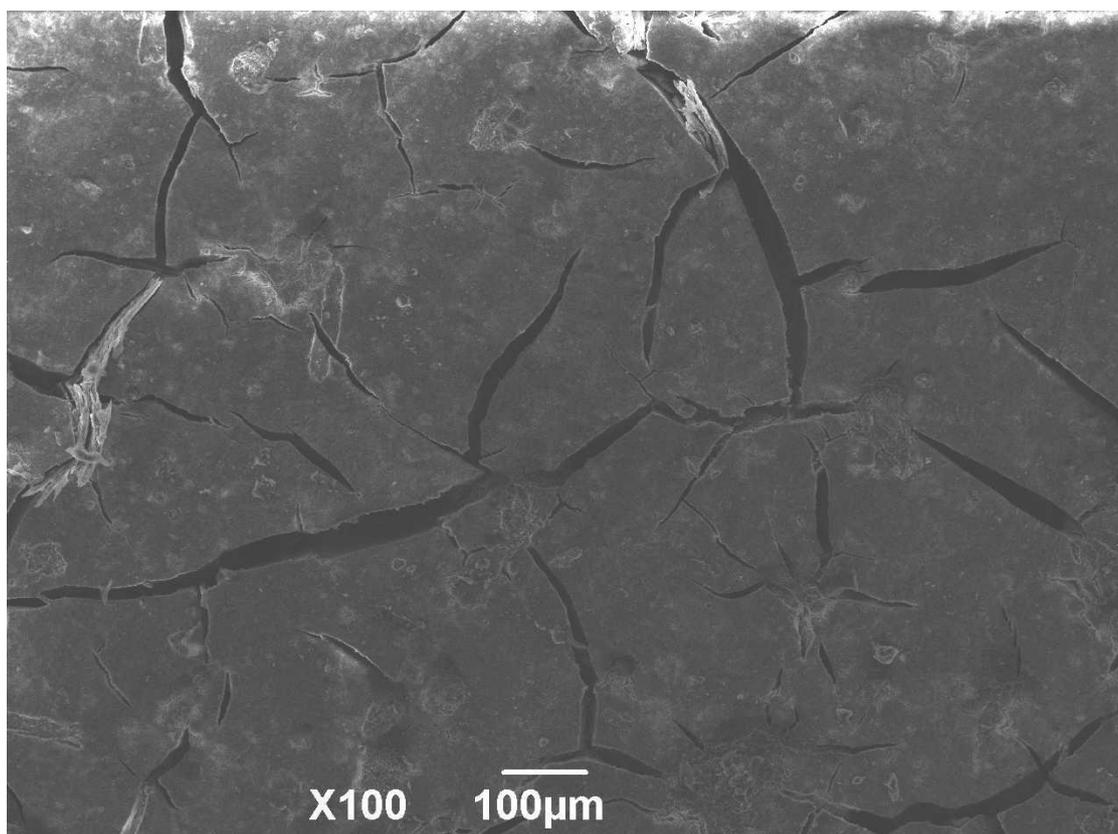


Рисунок 3. Морфология поверхности ГАП после термообработки при 1000°C.

После отжига при 1000 °С ГАП содержал до 30% фазы ТКФ, при том, что фторзамещенные ФАП только при 1200°C частично разлагались с образованием CaF_2 и $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$. Содержание ТКФ, %:

$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})\text{F}$ – 20, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_{0.5}\text{F}_{1.5}$ – 10, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ – менее 1.

Результаты отжига композиционной керамики ФАП- TiO_x

Получить керамику с высокой твердостью, прочностью и обладающую устойчивость к воздействию высоких температур возможно путем введения в ее состав армирующих добавок, таких как оксиды титана и циркония. ГАП- и ФАП-керамика с включением соединений титана, относятся к биоинертным материалам, не вызывающим побочных реакций [16]. В таблицах 3 и 4 представлены изменения в композиционных материалах ФАП- TiO_x , при различном содержании нестехиометрического оксида титана в процессе термообработки.

Таблица 3. Изменение параметров композиционных материалов ФАП- TiO_x при разных

температурах.

Исследуемый образец	Изменение линейных параметров, $\pm\Delta h$, %					
	200°C	400°C	600°C	800°C	1000°C	1200°C
ФАП-10% TiO _x ,	-0.33	0.50	-7.13	-6.30	-3.81	-3.65
ФАП-15% TiO _x ,	0	0.96	1.28	1.44	-4.01	1.28
ФАП-20% TiO _x ,	-0.47	1.09	-0.31	1.87	3.12	2.18
ФАП-30% TiO _x ,	0.37	1.10	1.66	1.10	-0.55	5.89
Изменение массы, $\pm\Delta m$, %						
ФАП-10% TiO _x ,	-6.10	-3.07	-1.89	-0.95	-3.71	-4.32
ФАП-15% TiO _x ,	0.68	3.16	4.06	4.32	0.40	-0.64
ФАП-20% TiO _x ,	-1.35	1.00	1.85	1.56	-3.64	-5.26
ФАП-30% TiO _x ,	1.06	3.03	3.61	2.01	-6.26	-10.16

Таблица 4. Микротвердости композиционных материалов ФАП-TiO_x при различных температурах.

Исследуемый образец	Твердость по Виккерсу (HV), МПа						
	25°C	200°C	400°C	600°C	800°C	1000°C	1200°C
ФАП-10% TiO _x ,	72	150	182	148	153	260	303
ФАП-15% TiO _x ,	86	117	200	193	130	293	306
ФАП-20% TiO _x ,	60	153	195	156	124	201	282
ФАП-30% TiO _x ,	100	151	150	147	100	120	270

Композиционная керамика из ФАП с армирующими добавками нестехиометрического оксида титана при термообработке растрескивается (рис.4), при этом продолжая набирать твердость. Лучшие значения по твердости достигались при введении 10 и 15% нестехиометрического оксида титана. Фазовый состав по мере увеличения температур отжига менялся за счет постепенного перехода нестехиометрического оксида титана к диоксиду, и после отжига при 1200 °С более 95% титан был представлен в виде диоксида титана, также образуется до 10% фторида кальция, выделившегося из ФАП.

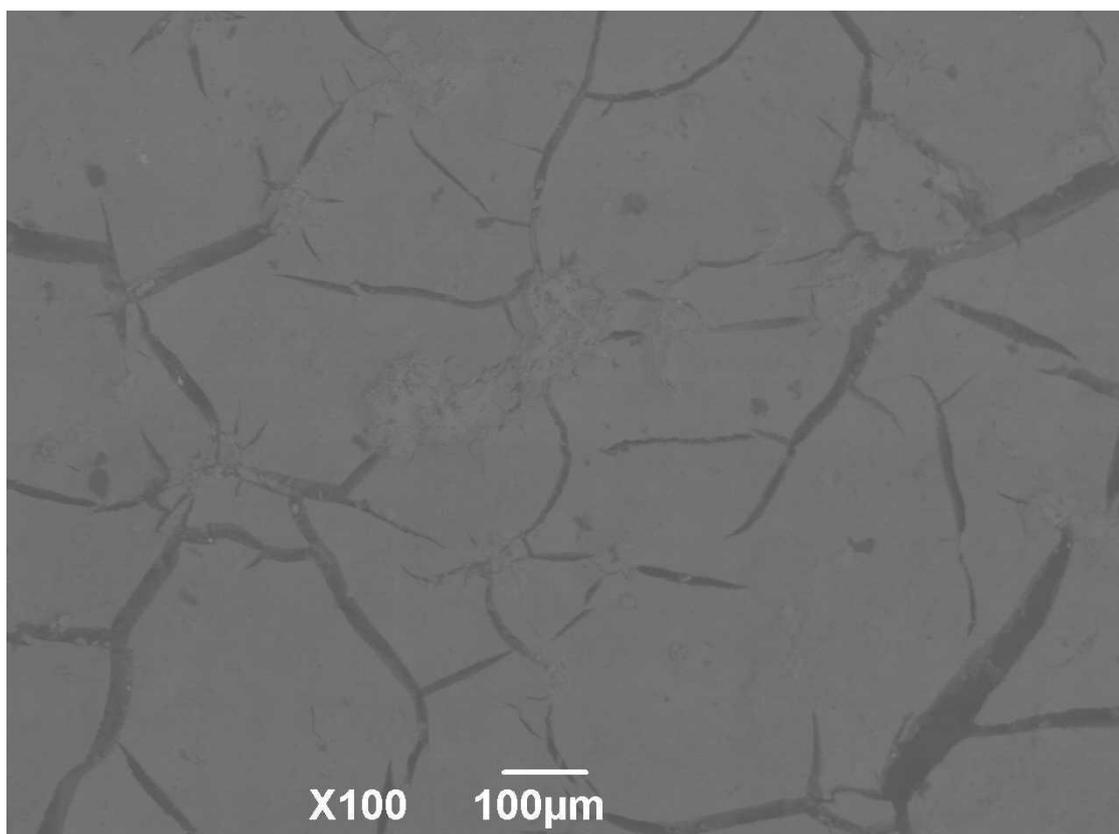


Рисунок 4. Морфология поверхности ФАП-15% TiO_x после отжига при $1000^\circ C$.

Результаты отжига композиционной керамики ФАП-ZrO₂

В таблицах 5 и 6 представлены изменения в композиционных материалах ФАП-ZrO₂, при различном содержании диоксида циркония и термообработке.

Таблица 5. Изменение параметров композиционных материалов ФАП-ZrO₂ при разных температурах.

Исследуемый образец	Изменение линейных параметров, $\pm\Delta l$, %					
	200°C	400°C	600°C	800°C	1000°C	1200°C
ФАП-5%ZrO ₂	-0.14	-0.14	-0.29	-1.88	-16.91	-16.91
ФАП-10%ZrO ₂	-0.80	-1.92	-2.24	-2.72	-10.72	-12.00
ФАП-15%ZrO ₂	0	-2.50	-2.50	-3.33	-8.33	-14.17
ФАП-20%ZrO ₂	-0.97	-2.74	-2.90	-2.90	-9.84	-11.29
Изменение массы, $\pm\Delta m$, %						
ФАП-5%ZrO ₂	-1.97	-4.85	-5.85	-8.00	-8.06	-8.32
ФАП-10%ZrO ₂	-1.7	-4.47	-5.68	-7.28	-7.68	-7.97
ФАП-15%ZrO ₂	-1.72	-4.35	-5.44	-6.97	-7.30	-7.70

ФАП-20%ZrO ₂	-1.57	-4.05	-5.27	-6.79	-7.13	-7.56
-------------------------	-------	-------	-------	-------	-------	-------

Таблица 6. Микротвердости композиционных материалов ФАП-ZrO₂ при различных температурах.

Исследуемый образец	Твердость по Виккерсу (HV), МПа						
	25°C	200°C	400°C	600°C	800°C	1000°C	1200°C
ФАП-5%ZrO ₂	90	89	253	198	157	473	517
ФАП-10%ZrO ₂	76	112	215	214	170	395	312
ФАП-15%ZrO ₂	88	111	178	178	199	281	396
ФАП-20%ZrO ₂	94	134	167	215	148	375	314

Керамика из ФАП с диоксидом циркония при высокотемпературной обработке остается плотной, без трещин (рис. 5), с высокой твердостью. На микрофотографии хорошо видны вкрапления диоксида циркония (светлые участки).

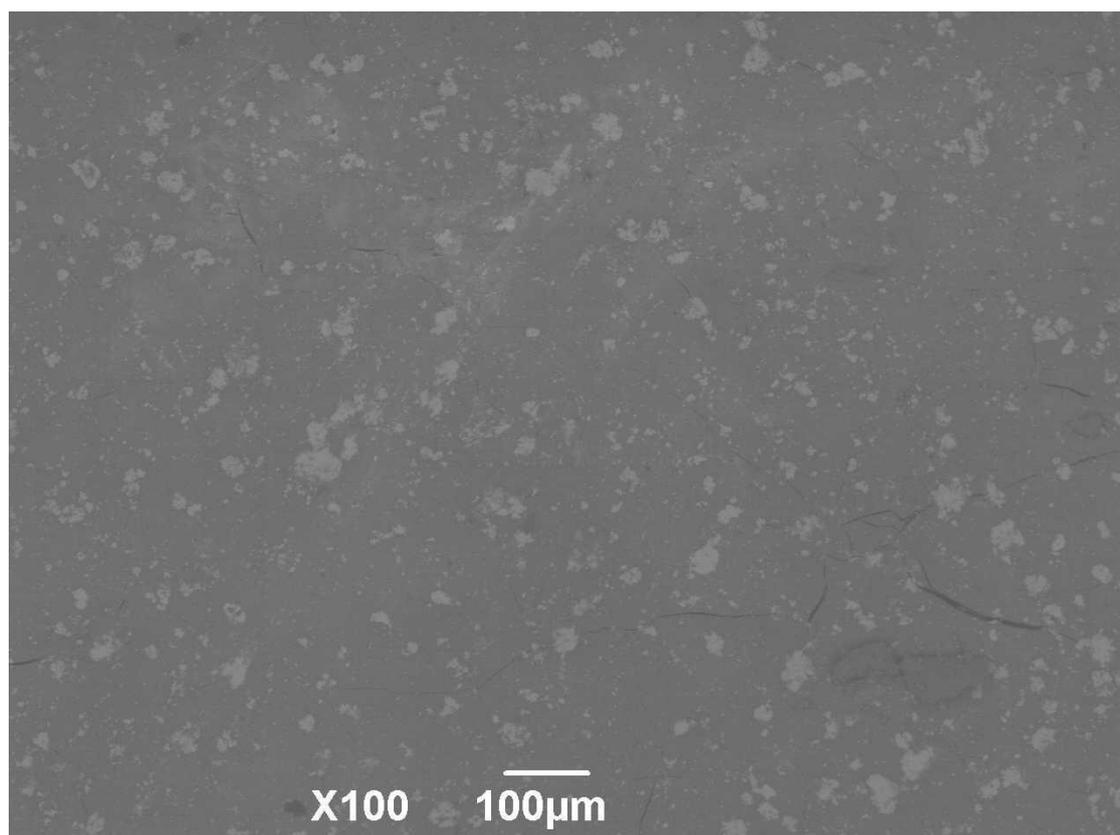


Рисунок 5. Морфология поверхности композиционного материала ФАП-10% ZrO₂ после термообработки при 1000°C.

Фазовый состав композиционных материалов после отжига при 1200°C изменяется, образуется CaF₂ в количестве ~10%, также при высоких температурах возрастает

кристалличность материала. Диоксид циркония выполняет роль стабилизатора биокерамик, предотвращающий образование ТКФ.

Результаты испытаний на прочность

Была проведена оценка предела прочности на сжатие в зависимости от качественного и количественного состава полученных в ходе работы керамических образцов (см. таблицу 7). Подвергались сжатию образцы цилиндрической формы ($\Phi=10\text{мм}$; $h=10\text{мм}$) после высокотемпературной обработки при 1000 и 1200°C.

Таблица 7. Результаты оценки пределов прочности на сжатие ГАП, ФАП, композиционных материалов и упрочняющих фаз.

Исследуемый образец	Предел прочности на сжатие ($\sigma_{сж}$), МПа	
	1000°C	1200°C
ГАП $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	511	–
ФАП $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})\text{F}$	448	570
ФАП $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_{0.5}\text{F}_{1.5}$	498	400
ФАП $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$	518	549
ФАП-10% TiO_x ,	–	221
ФАП-15% TiO_x ,	–	139
ФАП-20% TiO_x ,	–	214
ФАП-30% TiO_x ,	–	202
ФАП-5% ZrO_2	–	559
ФАП-10% ZrO_2	–	549
ФАП-15% ZrO_2	–	550
ФАП-20% ZrO_2	–	442
CaF_2	401	–
ZrO_2	506	–

Выводы

В результате работы изучен упрочняющий и стабилизирующий эффект воздействия фтора на биокерамику на основе наноструктурированного осажденного фторзамещенного ГАП, а также экспериментально определен упрочняющий и стабилизирующий эффект посредством механохимического армирования ФАП оксидами титана и циркония, даже при

высокотемпературном отжиге – 1200 °С ФАП разлагается незначительно с образованием менее 10% фторида кальция, который в свою очередь тоже является упрочняющей фазой. Определены основные характеристики полученных материалов: фазовый состав, морфология, линейная усадка, микротвердость, предел прочности на сжатие. Экспериментально установлено, что наиболее перспективным для разработки биокomпозитов являются материалы, содержащие диоксид циркония 5-10%. Нестехиометрические оксиды титана, вопреки ожиданию, как упрочняющая фаза в композиционном материале привели к его растрескиванию. Композиционный материал из ФАП – диоксид циркония обладает плотной равномерной структурой с высокой степенью кристалличности и прочностью, а это делает его перспективным материалом для продолжения изучения с целью применения в медицине.

Благодарности

Работа выполнена в соответствии с государственным заданием и планами НИР ФГБУН «Институт химии твердого тела Уральского отделения РАН» (№ 124020600007-8).

Список литературы

1. Mondal S., Park S., Choi J., Vu T.T.H., Doan V.H.M., Vo T.T., Lee B., Oh J., Hydroxyapatite: A journey from biomaterials to advanced functional materials, *Advances in Colloid and Interface Science*, **2023**, 321, 103013. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2023.103013>.
2. Chkirate K., Azgaou K., Elmsellem H., El Ibrahim B., Sebbar N.K., Anouar E.H., Hajjaji S.E., Essassi E.M., Corrosion inhibition potential of 2-[(5-methylpyrazol-3-yl)methyl]benzimidazole against carbon steel corrosion in 1M HCl solution: Combining experimental and theoretical studies, *Journal of Molecular Liquids*, **2021**, 321, 114750. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.114750>.
3. Safari-Gezaz M., Parhizkar M., Asghari E., Investigation of the structural properties of Si⁴⁺-doped HAP coatings on Ti-6Al-4V substrate as a corrosion barrier in biomedical media, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **2024**, 699, 134742. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2024.134742>.
4. В. М. Безруков, А. С. Григорьян, Гидроксиапатит как субстрат для костной пластики: теоретические и практические аспекты проблемы, *Стоматология*, **1996**, 75 (5), 7-12.
5. Г. В. Акопян, А. Г. Хачатрян, Использование остеопластических материалов стоматологической имплантологии, *Ассоциация стоматологов в Армении. Научно-практический журнал*, **2012**, 7(1), 10-14.

6. Строганова Е. Е., Новые технологии создания и применения биокерамики в восстановительной медицине, *Стекло и керамика*, **2008**, 1, 36-38.
7. Д. И. Переверзев, Е. А. Богданова, К. В. Нефедова, Получение биокompозитов на основе наноразмерного гидроксиапатита, допированного оксидом циркония и фторидом кальция, *Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов*, **2020**, 12, 697-705. <https://doi.org/10.26456/pcascnn/2020.12.697>.
8. Е. А. Богданова, В. М. Скачков, К. В. Нефедова, Получение биокompозитов на основе наноразмерного гидроксиапатита с соединениями титана, *Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов*, **2022**, 14, 521-530. <https://doi.org/10.26456/pcascnn/2022.14.521>.
9. Е. А. Богданова, И. М. Гиниятуллин, Д. И. Переверзев, В. М. Разгуляева, Влияние армирующих добавок на процессы спекания и упрочнения наноразмерного гидроксиапатита, *Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов*, **2019**, 11, 548-554. <https://doi.org/10.26456/pcascnn/2019.11.548>.
10. Bogdanova E.A., Skachkova O.V., Skachkov V.M., Sabirzyanov N.A., Production of hydroxyapatite based fluorine-containing composite materials, *Fluorine notes*, **2017**, 5(114), 3-4. <https://doi.org/10.17677/fn20714807.2017.05.02>.
11. Пат. 2652193 Российская Федерация, МПК C01B 25/32, Способ получения суспензии апатита, Е. А. Богданова, Н. А. Сабирзянов, В. М. Скачков; заявитель и правообладатель Институт химии твердого тела Уральского отделения РАН; опубл. 25.04.**2018**, Бюл. № 12. – 5 с.
12. Болдырев В. В., Механохимия и механическая активация твердых веществ, *Успехи химии*, **2006**, 75(3), 203-216.
13. Пат. 2406693 Российская Федерация, МПК C01B 25/32, Способ получения суспензии гидроксиапатита, Сабирзянов Н.А., Богданова Е.А., Хонина Т.Г.; заявитель и патентообладатель Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии твердого тела УрО РАН; опубл. 20.12.**2010**, Бюл. № 35. – 5 с.
14. С. М. Баринов, В. С. Комлев, *Биокерамика в медицине*, Москва: Наука, **2005**, 284 с.
15. Е. А. Богданова, Н. А. Сабирзянов, Исследование термической устойчивости фторзамещенного ГАП, *Материаловедение*, 2015, 1, 52-56.
16. Placido, F., McLean, A., Ogwu, A. A., & Ademosu, W. (2016). Titanium dioxide coatings for medical devices. In *Surgical Tools and Medical Devices, Second Edition* (pp. 81-92). Springer International Publishing. https://doi.org/10.1007/978-3-319-33489-9_3