

УДК 620.22 – 617.3: 661.635.41; 539.4

## РАЗРАБОТКА КЕРАМИЧЕСКИХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ФТОРЗАМЕЩЕННОГО ГИДРОКСИАПАТИТА, ДОПИРОВАННОГО ДИОКСИДОМ ЦИРКОНИЯ

В.М. Скачков<sup>1</sup>, Е.А. Богданова<sup>2</sup>, В.Д. Рябоккрыс<sup>3</sup>, О.В. Папоротный<sup>3</sup>, Н.А. Сабирзянов<sup>1</sup>

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

<sup>2</sup>Акционерное общество «Гиредмет», АО «Гиредмет», 111524, Россия, Москва, ул. Электродная, 2

<sup>3</sup>Федеральное 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](mailto:skachkov@ihim.uran.ru)

**Аннотация:** В работе осуществлен синтез фторзамещенного гидроксиапатита и композиционных материалов на его основе, упрочненных диоксидом циркония. Изучено поведение компонентов в системах  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})\text{F}-\text{ZrO}_2$  и  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_{0.5}\text{F}_{1.5}-\text{ZrO}_2$  в широком интервале температур. Показано влияние фазового состава и количества вводимой добавки на прочностные характеристики материала.

**Ключевые слова:** фторзамещенный гидроксиапатит, биокерамика, упрочнение, диоксид циркония, композиционные материалы, микротвердость

### Введение

Использование для создания керамики наряду с гидроксиапатитом (ГАП) –  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ , фторзамещенного ГАП  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_{(2-x)}\text{F}_x$ , являющегося его изоструктурным аналогом, который также используется для создания костных каркасов и покрытий металлических имплантатов [1], обусловлено его большей прочностью и устойчивостью к воздействию агрессивных сред [2-5].

Однако, несмотря на активное практическое применение, известно относительно небольшое количество опубликованных исследований сравнительных характеристик порошков фторсодержащего ГАП в зависимости от метода и условий синтеза, а также поведения керамики на его основе в биологических средах. Не решен вопрос о предельной

степени замещения групп ОН ионами фтора, не приводящей к отрицательным биологическим последствиям, в частности флюорозу. Следовательно, необходимы дополнительные исследования как в области технологии керамики на основе фторзамещенного ГАП, так и оценки её биологического поведения в экспериментах *in vitro* и *in vivo* [2].

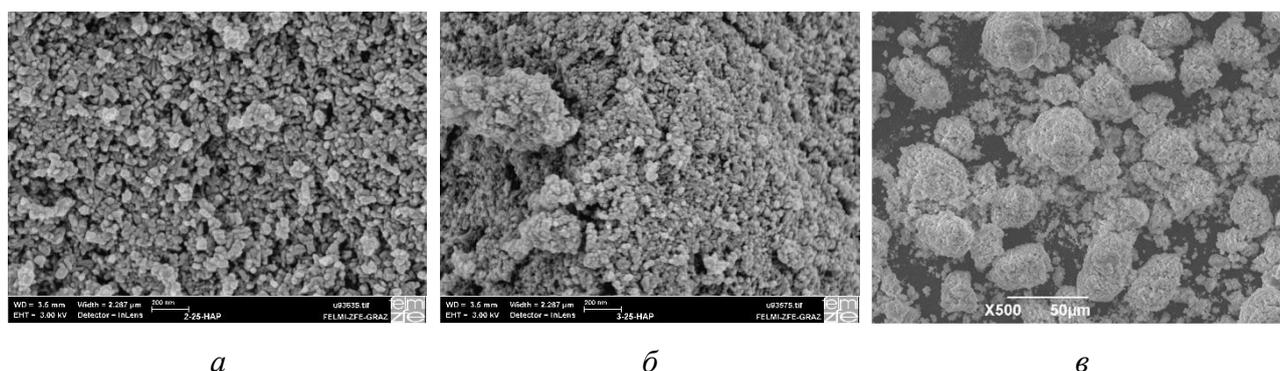
В этой связи в работе проведены синтез и исследование свойств керамических материалов на основе фторзамещенного гидроксиапатита  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_{(2-x)}\text{F}_x$  ( $x=0.5\div 1.9$ ), упрочненного диоксидом циркония, образующих системы  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_{(1-0.5)}\text{F}_{(1-1.5)}\text{-ZrO}_2$ .

### Экспериментальный раздел

С целью получения фторзамещенного апатита брали 0.04 N водный раствор гидроксида кальция и добавляли к нему 0.2 N раствор фосфорной кислоты, далее к полученной суспензии приливали 0.25 N раствор фтороводородной кислоты при объемном соотношении компонентов, равном  $3.75\div 5.55 : 1 : 0.004\div 0.088$  ( $0.04 \text{ N } V_{\text{Ca}(\text{OH})_2} : 0.2 \text{ N } V_{\text{H}_3\text{PO}_4} : 0.25 \text{ N } V_{\text{HF}}$ ). Значения рН устанавливали равным 9-11 и перемешивали полученную смесь при комнатной температуре в течение 10-15 минут. Отстаиванием получали суспензии фторзамещенного апатита различной вязкости состава  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_{2-x}\text{F}_x$ , где  $0.5 \leq x \leq 1.9$ .

Упрочнение фторзамещенного апатита осуществляли посредством введения армирующей добавки диоксида циркония –  $\text{ZrO}_2$  (ч, ТУ 6-09-2486-77). Содержание допирующего компонента в композитах  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_{(1-0.5)}\text{F}_{(1-1.5)}\text{-ZrO}_2$  было выбрано на основании ранее проведенных авторами исследований [6], согласно которым установлено, что содержание  $\text{ZrO}_2$  в составе образца не должно превышать 10 масс. %.

Исходные компоненты (рис. 1) были аттестованы методом БЭТ на анализаторе площади поверхности и пористости Gemini VII 2390 V1.03, V1.03 t, размер частиц оценивали при проведении дисперсионного анализа на универсальном лазерном экспресс-анализаторе распределения размеров частиц Horiba LA-950, термическая устойчивость образцов была исследована с использованием дифференциального термического и термовесового анализов (ДТА) на термоанализаторе THERMOSKAN-2 (Аналитприбор, Россия) при скорости нагрева  $10^\circ\text{C}/\text{мин}$  в тонкостенных кварцевых тиглях до  $800^\circ\text{C}$  в воздушной среде.



**Рисунок 1.** Морфология исходных веществ: а – фторзамещенный гидроксиапатит  $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)F$  [3]; б – фторзамещенный гидроксиапатит  $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_{0.5}F_{1.5}$  [3]; в – диоксид циркония  $ZrO_2$ .

С целью получения упрочненной биокерамики компоненты перемешивали без добавления гомогенизатора в вибрационной мельнице (MLW 4000 KM 1) с агатовыми ступкой и шариком в течение 30 мин. Полученные в результате механосинтеза композиционные смеси и порошки фторзамещенного гидроксиапатита, используемые в качестве контрольных образцов, формовали в таблетки массой 0.5-1.0 г одноосным двусторонним прессованием без введения связующего агента 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 25-1200°C с шагом 200°C, скорость нагрева составляла 10°C/мин с выдержкой 1 час в воздушной атмосфере, остывание вместе с печью. Композиционные материалы, отожженные при различных температурах, аттестовали посредством рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометрах Shimadzu и ДРОН-2.0 (излучение  $CuK\alpha$ , интервал углов  $10^\circ \leq 2\theta \leq 70^\circ$ , шаг съемки  $0.03^\circ$ , время на точку 2 секунды, идентификация фаз с помощью картотеки Powder Diffraction File JCPDSD-ICDD PDF2 (set's 1-47)).

Усадку прессовок при спекании оценивали по изменению геометрических параметров с помощью микрометра МК 0-25 мм. Измерение микротвердости композиционных материалов методом Виккерса проводили на микротвердомере ПМТ-3М с нагрузкой 0.98 Н (100 г) и временем нагружения 10 с. Значения микротвердости (МПа) по методу Виккерса ( $HV$ ) вычисляли по формуле:

$$HV=0.189P/d^2 \times 10^6 \quad (1),$$

где  $P$  - нормальная нагрузка, приложенная к алмазному наконечнику, Н;  $d$  - среднее арифметическое значение длин обеих диагоналей отпечатка, мкм.

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). Скорость перемещения траверсы нагружающего устройства составляла 1 мм/мин. Предел прочности на сжатие,  $\sigma_{сж}$ , МПа, рассчитывали по формуле:

$$\sigma_{сж}=P/S \quad (2),$$

где  $P$  – разрушающая нагрузка, Н;  $S$  – площадь образца, мм<sup>2</sup>.

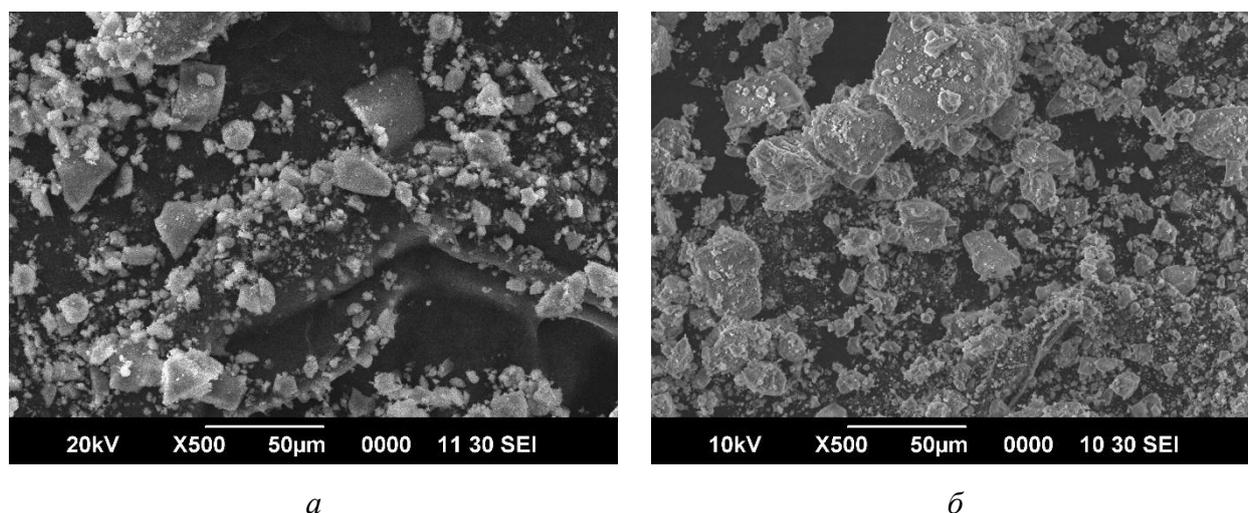
Морфологические особенности исследовали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на микроскопе JEOL JSM 6390 LA (Япония), коэффициент увеличения от  $\times 5$  до  $\times 300000$ , разрешающая способность 3.0 нм при 30 кВ.

### Обсуждение результатов

#### *Синтез композиционной керамики на основе фторзамещенного гидроксиапатита, упрочненного $ZrO_2$*

Поскольку настоящая работа направлена на получение упрочненной биокерамики, а, согласно литературным данным [7-9], достижение высокопрочного состояния возможно при использовании наноструктурированных материалов, в качестве исходных компонентов использовали фторзамещенный гидроксиапатит  $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_{2-x}F_x$  ( $0.5 \leq x \leq 1.9$ ), полученный осаждением из раствора [10]. Выбранный способ синтеза позволяет избежать увеличения размера частиц, снижения площади удельной поверхности и дефектности кристаллической решетки, характерных для твердофазных реакций [9], что в дальнейшем обеспечивает получение керамики с однородной микроструктурой, открытой пористостью, близкой к нулевой, небольшим размером кристаллов и повышенной прочностью.

Полученные в результате синтеза фторапатиты  $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_{2-x}F_x$  плохо закристаллизованы и состоят из субмикронных (наноразмерных) частиц, объединенных в мягкие агломераты (рис. 2, табл. 1), которые разрушаются обработкой высушенного продукта в шаровых мельницах. В этой связи для повышения дисперсного состояния компонентов армирование фторзамещенного ГАП активно используемым в качестве упрочняющего компонента диоксидом циркония  $ZrO_2$  осуществляли механохимической активацией исходных компонентов в вибрационной мельнице, что также способствовало достижению в дальнейшем высокопрочного состояния [11].



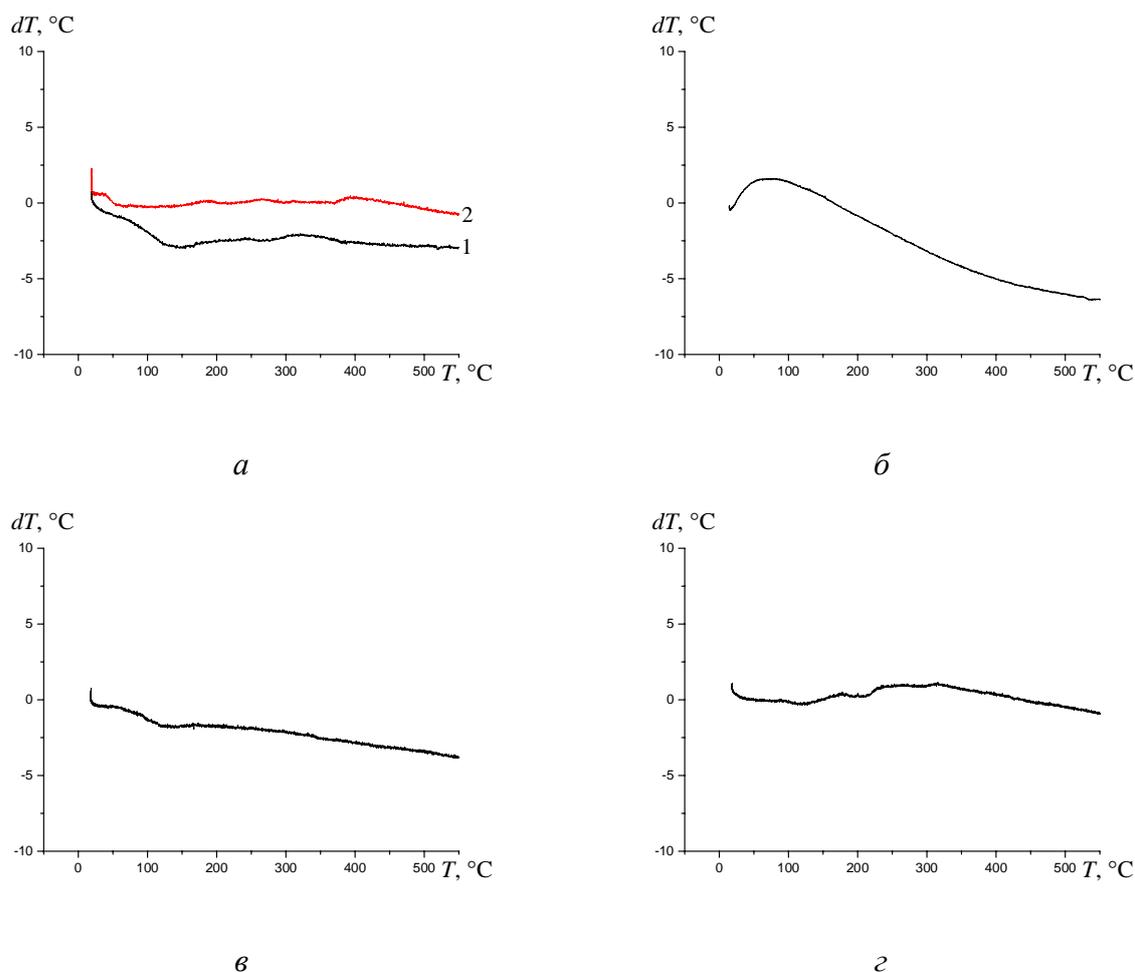
**Рисунок 2.** Микрофотографии агрегированных частиц кристаллического фторзамещенного гидроксиапатита: а –  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})\text{F}$ ; б –  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_{0.5}\text{F}_{1.5}$ .

**Таблица 1.** Характеристики исходных компонентов.

Исследуемый образец	Характеристика материала				
	Площадь удельной поверхности, $\text{м}^2/\text{г}$	Площадь пор, $\text{м}^2/\text{г}$	Объем пор, $\text{см}^3/\text{г}$	Размер частиц, $\mu\text{м}$ (изм.)	Среднеповерхностный диаметр, $\text{нм}$ (расчет)
$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})\text{F}$	97.53	5.77	0.0027	1.88	21.68
$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_{0.5}\text{F}_{1.5}$	131.82	9.25	0.0047	1.89	15.77
$\text{ZrO}_2$	7.48	-	-	0.5-0.8	-

*Результаты отжига композиционной керамики на основе фторзамещенного гидроксиапатита, упрочненного  $\text{ZrO}_2$*

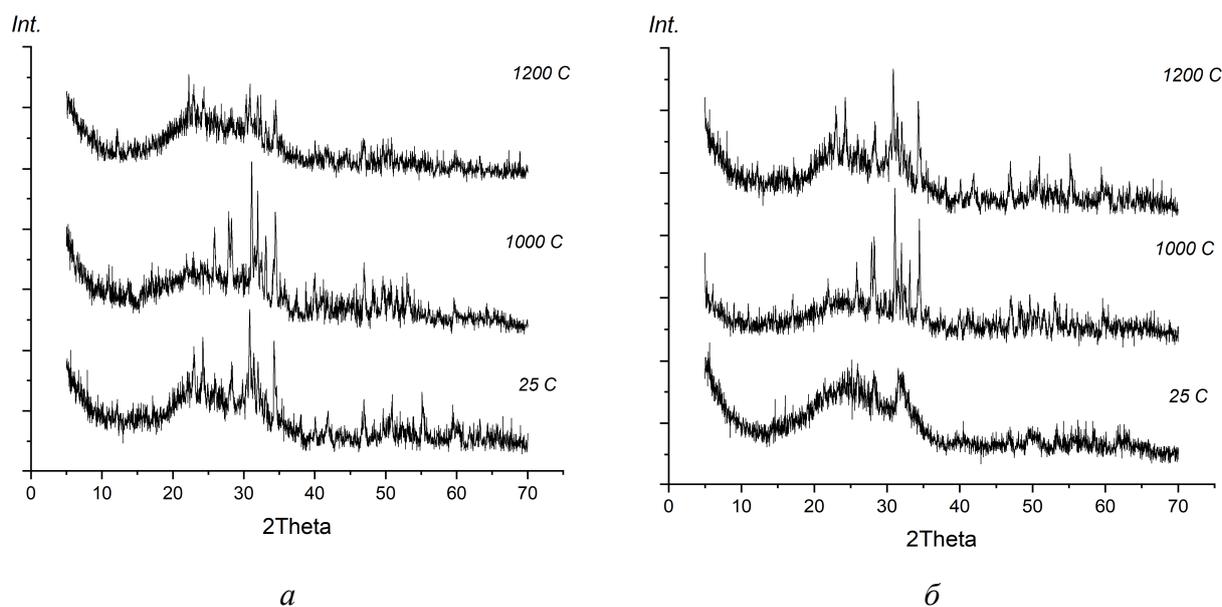
Исходные материалы, используемые в данной работе в качестве компонентов композитов  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_{(1-0.5)}\text{F}_{(1-1.5)}-\text{ZrO}_2$ , являются термически стабильными. Согласно данным термогравиметрического анализа их высокотемпературный отжиг не сопровождается выраженными термическими эффектами (рис. 3).



**Рисунок 3.** Термограммы исходных веществ: а – фторзамещенный ГАП  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})\text{F}$  (1 – первичный нагрев; 2 – повторный нагрев); б – диоксид циркония  $\text{ZrO}_2$ ; в – композит (1) фторзамещенный ГАП- диоксид циркония  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})\text{F}-10\%\text{ZrO}_2$ ; з - композит (1.5) фторзамещенный ГАП- диоксид циркония  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_{0.5}\text{F}_{1.5}-10\%\text{ZrO}_2$ .

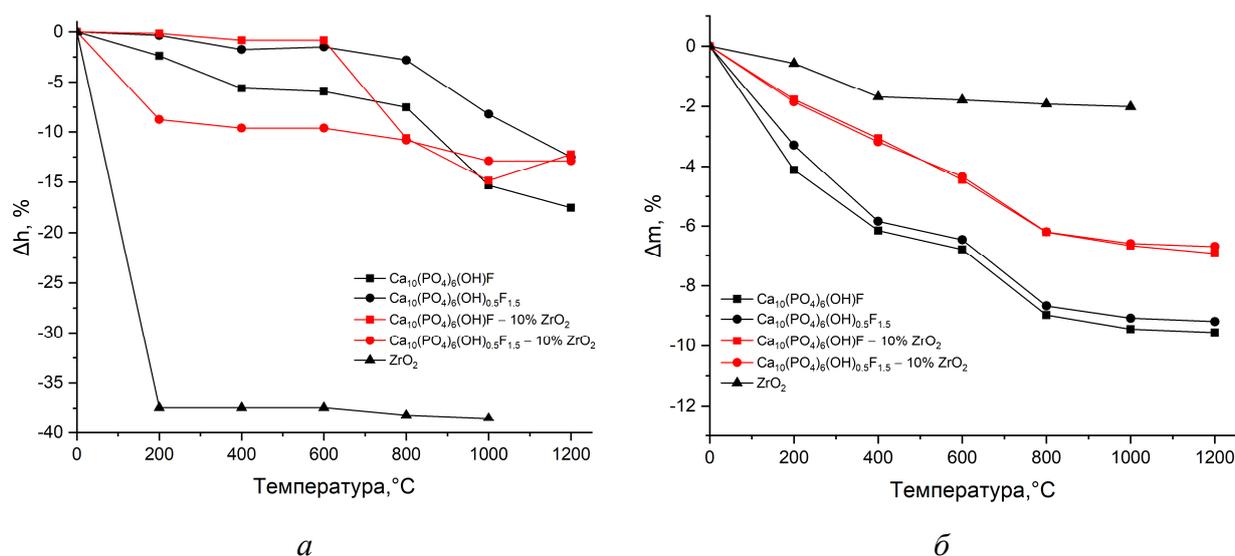
Термическая стабильность при высокотемпературной обработке, наряду с меньшей растворимостью и большей устойчивостью к воздействию агрессивных сред, является существенным преимуществом фторзамещенного ГАП с точки зрения получения биоактивной керамики по сравнению со стехиометрически осажденным ГАП, который начинает разлагаться при температуре выше  $800^\circ\text{C}$  [12]. Присутствие фтора в кристаллической решетке препятствуют разложению апатитов на трикальций фосфат  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  (ТКФ), структурно стабилизируя фторзамещенный ГАП [3, 12]. После отжига при  $1000^\circ\text{C}$  ГАП, как правило, содержит 30-50% фазы ТКФ, полностью разлагаясь при  $1200^\circ\text{C}$  [2], в то время как фторзамещенный ГАП только при  $1200^\circ\text{C}$  частично разлагается на ТКФ с образованием  $\text{CaF}_2$ . Согласно данным РФА (рис. 4) фазовый состав композитов  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_{(1-0.5)}\text{F}_{(1-1.5)} \text{ZrO}_2$ , полученных на основе фторзамещенного ГАП, остается постоянным в интервале температур  $25-1000^\circ\text{C}$ . После отжига при  $1200^\circ\text{C}$  содержание ТКФ в составе композитов  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})\text{F}-10\%\text{ZrO}_2$  и  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_{0.5}\text{F}_{1.5}-10\%\text{ZrO}_2$  не превышало

20% и 10% соответственно, кроме того, образуется ~10% CaF<sub>2</sub>.



**Рисунок 4.** Результаты рентгенофазового анализа композиционных материалов на основе фторзамещенного гидроксипатита при разных температурах:  
 а – композит  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})\text{F}-\text{ZrO}_2$ ; б – композит  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_{0.5}\text{F}_{1.5}-\text{ZrO}_2$ .

При температурной обработке происходит спекание керамики, меняется плотность материала, что сопровождается изменением линейных параметров и веса образца. Оценка линейных параметров исследуемых образцов позволила установить зависимость линейной усадки спекаемых материалов от их состава и температуры обжига (рис. 5).



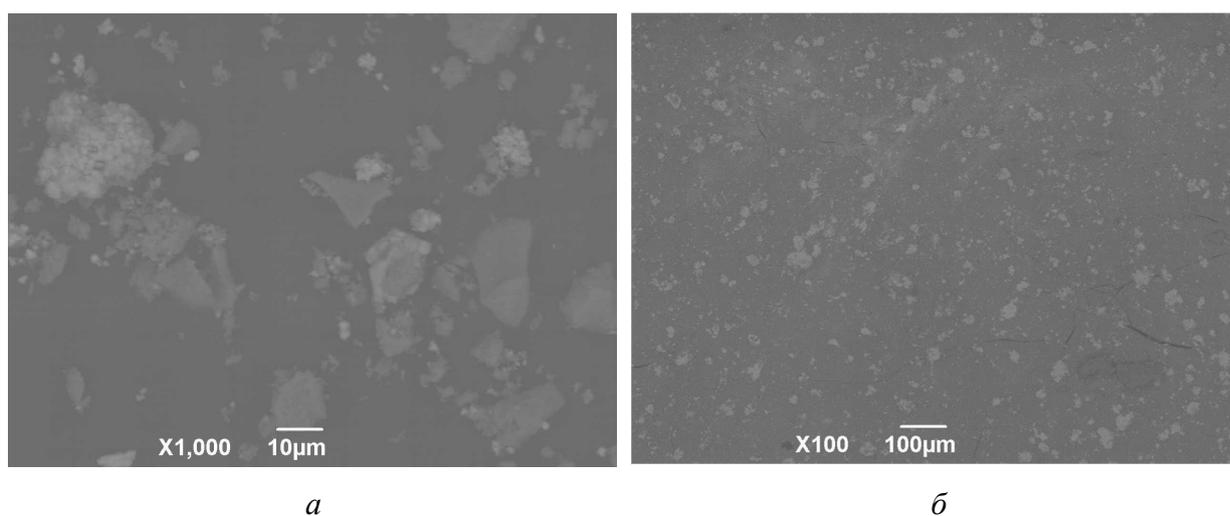
**Рисунок 5.** Изменение параметров исходных компонентов и композитов  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_{(1-0.5)}\text{F}_{(1-1.5)}-\text{ZrO}_2$  в процессе обжига: а – линейная усадка исследуемых образцов; б – убыль массы исследуемых образцов.

Выбранные в работе условия синтеза композиционных материалов, направленные на

повышение их активности при спекании, позволили получить порошковые заготовки (прессовки), обладающие максимумом усадки в интервале 800-1200°C и температурой начала усадки ~ 600°C, что на 100-150°C ниже, чем для ГАП, полученного твердофазным синтезом [9]. Влияние добавки  $ZrO_2$  на уплотнение композита на основе  $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_{0.5}F_{1.5}$ , судя по характеру кривой (рис. 5 а), сказывается на начальном этапе термообработки, в дальнейшем характер спекания определяется присутствием в составе образца фторзамещенного гидроксиапатита. Для композита на основе  $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)F$  изменение линейных параметров в низкотемпературной области согласуется с изменением параметров исходного фторзамещенного гидроксиапатита, влияние диоксида циркония на спекание образца проявляется при температурах выше 600°C.

Изменения линейных параметров и убыль массы исследуемых образцов, обусловленные структурным разупорядочением, происходящим в процессе спекания композиционных материалов, протекают равномерно, что позволяет избежать трещинообразования и получить дисперсноупрочненные материалы с плотной структурой и равномерным распределением армирующей фазы по всему объему образца (рис. б).

В результате высокотемпературного отжига меняются прочностные характеристики образцов (табл. 2). Экспериментально установлено, что армирование фторзамещенного гидроксиапатита  $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_{(1-0.5)}F_{(1-1.5)}$  диоксидом циркония способствует повышению прочностных характеристик материала в широком интервале температур. Кроме того, согласно данным РФА, после термообработки при 1200°C в исследуемых образцах обнаруживается еще одна упрочняющая фаза – фторид кальция  $CaF_2$ .



**Рисунок 6.** Морфология поверхности композиционного материала  $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_{(1-0.5)}F_{(1-1.5)}-ZrO_2$  после термообработки при 1000°C: а - порошок; б - таблетированный образец.

**Таблица 2.** Микротвердость исходных компонентов и композиционных материалов при различных температурах.

Исследуемый образец	Твердость по Виккерсу (HV), МПа						
	25°C	200°C	400°C	600°C	800°C	1000°C	1200°C
ZrO <sub>2</sub>	38	40	74	64	67	101	–
Ca <sub>10</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> (OH)F	63	80	142	116	134	406	244
Ca <sub>10</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> (OH) <sub>0.5</sub> F <sub>1.5</sub>	61	82	108	156	129	179	398
Ca <sub>10</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> (OH)F–10%ZrO <sub>2</sub>	76	108	173	157	199	215	335
Ca <sub>10</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> (OH) <sub>0.5</sub> F <sub>1.5</sub> –10%ZrO <sub>2</sub>	83	101	154	159	110	262	350

*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 3). Подвергались сжатию образцы цилиндрической формы ( $\Phi=10$  мм;  $h=10$  мм) после высокотемпературной обработки при 1000 и 1200°C.

**Таблица 3.** Результаты оценки пределов прочности на сжатие исходных компонентов и композиционных материалов.

Исследуемый образец	Предел прочности на сжатие ( $\sigma_{сж}$ ), МПа	
	1000°C	1200°C
ZrO <sub>2</sub>	506	–
Ca <sub>10</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> (OH)F	448	570
Ca <sub>10</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> (OH) <sub>0.5</sub> F <sub>1.5</sub>	498	400
Ca <sub>10</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> (OH)F–10%ZrO <sub>2</sub>	474	549
Ca <sub>10</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> (OH) <sub>(1-0.5)</sub> F <sub>(1-1.5)</sub> - 10%ZrO <sub>2</sub>	526	551

Анализ полученных данных, их сопоставление с результатами измерения микротвердости и данными РФА, позволяет сделать вывод, что наилучшими прочностными характеристиками обладают композиты Ca<sub>10</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>(OH)<sub>(1-0.5)</sub>F<sub>(1-1.5)</sub>-ZrO<sub>2</sub>.

Рекомендованная температура для получения керамики, при которой она сохраняет исходный состав, и обладает заданными функциональными характеристиками, не должна превышать 1000°C.

**Выводы**

В ходе выполнения работы в широком интервале температур 25-1200°C изучен

упрочняющий и стабилизирующий эффект допирующей добавки - диоксида циркония  $ZrO_2$  при механохимическом армировании фторзамещенного гидроксиапатита ФАП  $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_{2-x}F_x$ , ( $x=1; 1.5$ ), полученного осаждением из раствора. Определены основные характеристики полученных материалов: фазовый состав, морфология, линейная усадка, микротвердость, предел прочности на сжатие. Экспериментально установлено, что в присутствии диоксида циркония, даже при высокотемпературном отжиге –  $1200^\circ C$  фторзамещенный ГАП разлагается незначительно с образованием ТКФ и фторида кальция  $CaF_2$ . Несмотря на высокую термическую устойчивость, рекомендованной температурой для получения керамики  $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_{(1-0.5)}F_{(1-1.5)}-ZrO_2$  является  $1000^\circ C$ , при которой разработанные материалы сохраняют заданный фазовый состав при высоких прочностных характеристиках. Полученные в результате работы композиты обладают плотной равномерной структурой с высокой степенью кристалличности, что делает их перспективным объектом дальнейших исследований с целью разработки материалов для восстановительной медицины.

### Благодарности

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

### Список литературы

1. А.С. Панкратов, И.С. Фадеева, В.В. Минайчев, П.О. Кирсанова, А.С. Сенотов, Ю.Б. Юрасова, Проблемы биоинтеграции микро- и нанокристаллического гидроксиапатита и подходы к их решению, Гены и клетки, **2018**, 13(3), 46-51. <https://doi.org/10.23868/201811032>.
2. С.М. Баринов, В.С. Комлев, Биокерамика в медицине, Москва: Наука, **2005**, 284 с.
3. Bogdanova E.A., Skachkov V.M., Medyankina I.S. et al. Formation of nanodimensional structures in precipitated hydroxyapatite by fluorine substitution, SN Applied Sciences, **2020**, 2(9), 1565. <https://doi.org/10.1007/s42452-020-03388-5>.
4. Chen Y., Miao X. Thermal and Chemical Stability of Fluorohydroxyapatite Ceramics with Different Fluorine Contents, Biomaterials, **2005**, 26(11), 1205-1210. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2004.04.027>.
5. Zang, M., Li L., Sun X. et al. Characterization, mechanical properties, corrosion behavior and bone-like apatite formation ability of fluorine substituted hydroxyapatite coating, Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials, **2024**, 151,106364. <https://doi.org/10.1016/j.jmbbm.2023.106364>.

6. 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/pcascnm/2019.11.548>.
7. Н.В. Петракова, С.М. Баринов, Е.В. Евстратов и др. Уплотнение нанопорошков гидроксиапатита с применением гидростатического прессования, Материаловедение, **2016**, 11, 35-41.
8. Н.В. Бакунова, С.М. Баринов, В.М. Иевлев и др. Влияние термообработки на спекание и прочность керамики из нанопорошков гидроксиапатита, Материаловедение, **2010**, 12, 11-15.
9. Т.В. Сафронова, М.А. Шехирев, В.И. Путляев, Ю.Д. Третьяков, Керамические материалы на основе гидроксиапатита, полученные из растворов различной концентрации, Неорганические материалы, **2007**, 43(8), 1005-1014.
10. Пат. 2652193 Российская Федерация, МПК С01В 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.
11. В.В. Болдырев, Механохимия и механическая активация твердых веществ, Успехи химии, **2006**, 75(3), 203-216.
12. Е.А. Богданова, Н.А. Сабирзянов, Исследование термической устойчивости фторзамещенного ГАП, Материаловедение, **2015**, 1, 52-56.