

Received: 10.03.2026

Revised: 10.05.2026

Accepted: 05.06.2026

DOI: 10.17804/2410-9908.2026.3.020-034

STUDYING THE HARDNESS AND ELASTIC MODULUS OF A CERAMIC MATERIAL BASED ON HYDROXYAPATITE AND ITS SUBSTITUTED FORMS

I. A. Veretennikova^{1, a, *} and E. A. Bogdanova^{2, b}

¹*Institute of Engineering Science, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences,
34 Komsomolskaya St., Ekaterinburg, 620049, Russia*

²*Federal State Research and Design Institute of Rare Metal Industry,
2 Elektrodnyaya St., Moscow, 111524, Russia*

^a  <https://orcid.org/0000-0002-8371-7546>  stpxia@gmail.com;

^b  <https://orcid.org/0000-0002-6947-5368>  ekabogdanova@rosatom.ru

*Corresponding author. Email: stpxia@gmail.com

Address for correspondence: ul. Komsomolskaya, 34, Ekaterinburg, 620049, Russia

Tel.: +7 (343) 375-3576; fax: +7 (343) 374-5330

The paper studies the hardness and elastic modulus of stoichiometric and fluorine-substituted hydroxyapatite samples obtained by precipitation from solution, after pressing, and after sintering of the pressed samples at temperatures of 800 and 1000 °C. Substitutions of elements in the composition of hydroxyapatite have a significant effect on its mechanical properties. The introduction of fluoride ions is found to increase significantly the hardness of the materials. The modulus values also increase. The influence of the applied load on the obtained values is observed. A lower standard error occurs at a load of 2000 mN, indicating that the data obtained at this load are highly reliable in evaluating the true mean value of the population. The $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ sample is the most promising hardened ceramic; however, high values of standard deviation and maximum sampling error indicate a low accuracy of the obtained data. Sintering at 1000 °C significantly increases the hardness and elastic modulus values for all the samples studied; however, the high values of standard deviation and maximum sampling error indicate the instability of the mechanical properties of the sintered materials.

Keywords: hydroxyapatite, fluorinated hydroxyapatite, sintering, load, hardness, elastic modulus

Acknowledgment

The work was performed under the state assignment for the IES UB RAS. The equipment of the Plastometriya shared research facilities, IES UB RAS, was used for the research.

References

1. Tadic, D. and Epple, M. A thorough physicochemical characterisation of 14 calcium phosphate-based bone substitution materials in comparison to natural bone. *Biomaterials*, 2004, 25 (6), 987–994. DOI: 10.1016/S0142-9612(03)00621-5.
2. Koroleva, L.F., Larionov, L.P., and Dobrinskaya, M.N. Implants and bone technology with the use of doped calcium carbonate phosphates. *Diagnostics, Resource and Mechanics of Materials and Structures*, 2020, 6, 54–61. DOI: 10.17804/2410-9908.2020.6.054-061. Available at: http://dream-journal.org/issues/2020-6/2020-6_308.html
3. Abere, D.V., Ojo, S.A., Oyatogun, G.M., Paredes-Epinosa, M.B., Niluxsshun, M.C.D., and Hakami, A. Mechanical and morphological characterization of nano-hydroxyapatite

- (nHA) for bone re-generation: a mini review. *Biomedical Engineering Advances*, 2022, 4, 12. DOI: 10.1016/j.bea.2022.100056.
4. Bose S., Roy M., and Bandyopadhyay, A. Recent advances in bone tissue engineering scaffolds. *Trends in Biotechnology*, 2012, 30 (10), 546–554. DOI: 10.1016/j.tibtech.2012.07.005.
 5. Mantsopoulos, K., Thimsen, V., Wohlleben, F., Taha, L., Sievert, M., Müller, S.K., Goncalves, M., Iro, H., and Hornung, J. Hydroxyapatite bone cement in the reconstruction of defects of the long process of the incus: personal experience and literature review. *American Journal of Otolaryngology*, 2021, 42 (4), 103002. DOI: 10.1016/j.amjoto.2021.103002.
 6. Kim, H-I., Raja, N., Kim, J., Sung, A., Choi, Y.-J., Yun, H-s., and Park, H. A 3D calcium-deficient hydroxyapatite-based scaffold with gold nanoparticles effective against *Micrococcus luteus* as an artificial bone substitute. *Materials & Design*, 2022, 219, 110793. DOI: 10.1016/j.matdes.2022.110793.
 7. Nasiri-Tabrizi, B., Basirun, W.J., Yeong, C.H., and Thein, W.M. Development of the third generation of bioceramics: doping hydroxyapatite with s-, p-, d-, and f-blocks cations and their potential applications in bone regeneration and void filling. *Ceramics International*, 2023, 49 (5), 7142–7149. DOI: 10.1016/j.ceramint.2022.12.117.
 8. Maji, K. and Mondal, S. Calcium phosphate biomaterials for bone tissue engineering: properties and relevance in bone repair. In: Li, B., Moriarty, T., Webster, T., Xing, M., eds. *Racing for the Surface*, Springer, Cham, 2020. DOI: 10.1007/978-3-030-34471-9_20.
 9. Kokubo, T. and Takadama, H. How useful is SBF in predicting in vivo bone bioactivity? *Biomaterials*, 2006, 27 (15), 2907–2915. DOI: 10.1016/j.biomaterials.2006.01.017.
 10. Available at: <https://www.researchnester.com/ru/reports/bone-grafts-and-substitutes-market/7872> (accessed: 10.03.2026).
 11. Shirokova, A.G., Bibanaeva, S.A., Bogdanova, E.A., Skachkov, V.M., and Koryakova, O.V. Study of the physico-chemical properties of composites obtained by mechanochemical synthesis of nanoscale hydroxyapatite and synthetic zeolites. *Physiko-Khimicheskie Aspekty Izucheniya Klasterov, Nanostruktur i Nanomaterialov*, 2024, 16, 1046–1059. (In Russian). DOI: 10.26456/pcascnn/2024.16.1046.
 12. Ferraz, M.P., Monteiro, F.J., and Manuel, C.M. Hydroxyapatite nanoparticles: a review of preparation methodologies. *Journal of Applied Biomaterials & Biomechanics*, 2004, 2 (2), 74–80.
 13. Orlovskii, V.P., Komlev, V.S., and Barinov, S.M. Hydroxyapatite and hydroxyapatite-based ceramics. *Inorganic Materials*, 2002, 38, 973–984. DOI: 10.1023/A:1020585800572.
 14. Le Guéhennec, L., Soueidan, A., Layrolle, P., and Amouriq, Y. Surface treatments of titanium dental implants for rapid osseointegration. *Dental Materials*, 2007, 23(7), 844–854. DOI: 10.1016/j.dental.2006.06.025.
 15. Belyakov, A.V., Mo, U.Z., Popova, N.N., Min, Y., and Lvin, U.C. Open porosity and strength controlling by means of grain composition variation for the ceramics on base of fused-cast corundum with porcelain binder. *Novye Ogneupory* (New Refractories), 2016, 2, 34–37. (In Russian). DOI: 10.17073/1683-4518-2016-2-34-37.
 16. Ievlev, V.M., Kostyuchenko, A.V., Kochlar, G.S., and Putlyaev, V.I. Structure and nanohardness of compact hydroxyapatite-based ceramics. *Inorganic Materials*, 2019, 55 (10), 1054–1060. DOI: 10.1134/S0020168519100054.
 17. Ievlev, V.M., Barinov, S.M., Kostyuchenko, A.V., and Belonogov, E.K. Structure and mechanical properties of hydroxyapatite films. *Vestnik Tambovskogo Universiteta. Seriya: Estestvennye i Tekhnicheskie Nauki*, 2010, 15, 927–928. (In Russian).
 18. Ponomareva, N.I., Poprygina, T.D., Karpov, S.I., and Sokolov, Yu.V. Synthesis of hydroxyapatite composites with biopolymers with increased microhardness. *Vestnik VGU. Seriya: Khimiya. Biologiya. Farmaciya*. – 2012. – No. 2. – P. 82–86. (In Russian).
 19. Seredin, P.V., Goloshchapov, D.L., AlZubaidi Asaad., A.H, Kashkarov, V.M., Buylov, N.S., Ippolitov, Yu.A., and Vongsvivut, J. Engineering of biomimetic composite dental materials based on nanocrystalline hydroxyapatite and lightcuring adhesive. *Condensed Matter and Interphases*, 2022, 24 (3), 356–361. DOI: 10.17308/kcmf.2022.24/9858.

20. Bogdanova, E.A., Skachkov, V.M., and Nefedova, K.V. Preparation of biocomposites based on nanoscale hydroxyapatite with titanium compounds. *Fiziko-Khimicheskie Aspekty Izucheniya Klasterov, Nanostruktur i Nanomaterialov*, 2022, 14, 521–530. (In Russian). DOI: 10.26456/pcascnn/2022.14.521.
21. Bogdanova, E.A. and Veretennikova, I.A. Investigation of sintering features of ceramic materials based on hydroxyapatite and its substituted forms. *Fiziko-Khimicheskie Aspekty Izucheniya Klasterov, Nanostruktur i Nanomaterialov*, 2020, 12, 535–545. (In Russian). DOI: 10.26456/pcascnn/2020.12.535.
22. ISO 14577-1:2002.
23. Sandomirskii, S.G. Estimation of the ultimate tensile strength of steel from its HB and HV hardness numbers and coercive force. *Russian Metallurgy (Metally)*, 2018, 2017, 989–993. DOI: 10.1134/S003602951711012X.
24. Kwak, K., Mine, Y., Morito, S., Ohmura, T., and Takashima K. Correlation between strength and hardness for substructures of lath martensite in low- and medium-carbon steels. *Materials Science and Engineering: A*, 2022, 856, 144007. DOI: 10.1016/j.msea.2022.144007.
25. Kharchenko, O., Katok, A., Sereda, M., Rudnitskyi, R., Kravchuk, S., and Bisyk, V. Determination of strength characteristics of high-strength sheet steels by hardness and instrumented indentation. *Procedia Structural Integrity*, 2022, 36, 277–283. DOI: 10.1016/j.prostr.2022.01.035.
26. Pereira, H., Rodrigues, F., Madeira, S., Miranda, G., and Silva, F.S. High-density hydroxyapatite/ β -TCP composites for bone substitutes – physicochemical and mechanical properties. *Ceramics International*, 2026, 52 (1), 65–72. DOI: 10.1016/j.ceramint.2025.11.072.
27. Dorozhkin, S.V. Calcium orthophosphate deposits: preparation, properties and biomedical applications. *Materials Science and Engineering: C*, 2015, 55, 272–326. DOI: 10.1016/j.msec.2015.05.033.
28. Balkaya, H. and Turan, A. Evaluation of the physicochemical and mechanical properties of a self-adhesive resin cement containing hydroxyapatite-binding antimicrobial peptide. *Journal of Dentistry*, 2025, 161, 106008. DOI: 10.1016/j.jdent.2025.106008.
29. Udalov, A.V. Study of the influence of the test load on indentation size effect during measuring the materials hardness by a spherical indenter. *Chernye Metally*, 2020, 9, 62–67. (In Russian).
30. Sabirzjanov, N.A., Bogdanova, E.A., and Khonina, T.G. RF Patent No. 2406693, Byull. Izobret. No. 35, 2010.
31. Bogdanova, E.A., Sabirzjanov, N.A., and Skachkov, V.M. RF Patent No. 2652193, Byull. Izobret. No. 12, 2018.
32. Safronova, T.V., Shekhirev, M.A., Putlyaev, V.I., and Tretyakov Yu.D. Hydroxyapatite-based ceramic materials prepared using solutions of different concentrations. *Inorganic Materials*, 2007, 43 (8), 901–909. DOI: 10.1134/S0020168507080158.
33. Ergun, C., Evis, Z., Webster, T.J., and Sahin, F.C. Synthesis and microstructural characterization of nano-size calcium phosphates with different stoichiometry. *Ceramics International*, 2011, 37 (3), 971–977. DOI: 10.1016/j.ceramint.2010.11.004.
34. Ramesh, S., Tan, C.Y., Hamdi, M., Sopyan, I., and Teng, W.D. The influence of Ca/P ratio on the properties of hydroxyapatite bioceramics. In: *International Conference on Smart Materials and Nanotechnology in Engineering*, 2007: Proc. SPIE 6423. DOI: 10.1117/12.779890.
35. Gubieza, Y., Rozlosnik, N., and Yuhauz, A. Comment on “Indentation size effect: reality or artifact?” *Journal of Material Science Letter*, 1997, 16, 1904–1905. DOI: 10.1023/A:1018526315035.
36. Yetmez, M., Erkmen, Z.E., Kalkandelen, C., Ficali, A., and Oktar F.N. Sintering effects of mullite-doping on mechanical properties of bovine hydroxyapatite. *Materials Science and Engineering: C*, 2017, 77, 470–475. DOI: 10.1016/j.msec.2017.03.290.
37. Hoepfner, T.P. and Case, E.D. The influence of the microstructure on the hardness of sintered hydroxyapatite. *Ceramics International*, 2003, 29 (6), 699–706. DOI: 10.1016/S0272-8842(02)00220-1.

Подана в журнал: 10.03.2026

УДК 620.178.156

DOI: 10.17804/2410-9908.2026.3.020-034

ИССЛЕДОВАНИЕ ТВЕРДОСТИ И МОДУЛЯ УПРУГОСТИ КЕРАМИЧЕСКОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ ГИДРОКСИАПАТИТА И ЕГО ЗАМЕЩЕННЫХ ФОРМ

И. А. Веретенникова^{1, а, *}, Е. А. Богданова^{2, б}

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт машиноведения имени Э. С. Горкунова Уральского отделения Российской академии наук,
ул. Комсомольская, 34, Екатеринбург, 620049, Россия

²АО Государственный научно-исследовательский и проектный институт
редкометаллической промышленности «Гиредмет»,
ул. Электродная, 2, Москва, 111524, Россия

^а  <https://orcid.org/0000-0002-8371-7546>  stpxia@gmail.com;

^б  <https://orcid.org/0000-0002-6947-5368>  ekabogdanova@rosatom.ru

*Ответственный автор. Электронная почта: stpxia@gmail.com

Адрес для переписки: ул. Комсомольская, д. 34, 620049, Екатеринбург, Россия

Тел.: +7 (343) 375-35-96; факс: +7 (343) 374-53-30

В работе исследованы твердость и модуль упругости образцов стехиометрического и фторзамещенного гидроксиапатитов, полученных методом осаждения из раствора, после прессования и после спекания спрессованных образцов при температурах 800 и 1000 °С. Замещения элементов в составе гидроксиапатита оказывают значительное влияние на его механические свойства. Установлено, что введение фторид-ионов приводит к существенному увеличению твердости материалов. Значения модуля так же увеличиваются. Прослеживается влияние прикладываемой нагрузки на получаемые значения. Меньшая стандартная ошибка наблюдается при нагрузке 2000 мН, показывая, что полученные данные при этой нагрузке имеют высокую надежность при оценке истинного среднего значения совокупности. Наиболее перспективной упрочненной керамикой является образец $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$, однако высокие значения стандартного отклонения и предельной ошибки выборки указывают на невысокую точность полученных данных. Спекание при 1000 °С позволяет значительно повысить значения твердости и модуля упругости всех исследуемых образцов, однако высокие значения стандартного отклонения и предельной ошибки выборки указывают на нестабильность механических свойств спеченных материалов.

Ключевые слова: гидроксиапатит, фторзамещенный гидроксиапатит, спекание, нагрузка, твердость, модуль упругости

1. Введение

Среди кальций-фосфатных керамик гидроксиапатит $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ (ГАП) является наиболее часто используемой биокерамикой [1, 2]. Сходство химического состава гидроксиапатита и минералов человеческих костей подтверждено многочисленными научными исследованиями [3]. Высокая биосовместимость гидроксиапатита обеспечивает активное его применение в медицине для восстановления утраченных участков костной ткани, замены поврежденных элементов скелета, изготовления имплантатов, костных цементов, чернил для 3D-печати и т. д. [4–7]. Кроме того, ГАП способствует росту новых костных клеток, обеспечивая прочное соединение с окружающими тканями [8]. Сам материал легко обрабатывается и формуется, позволяя создавать изделия сложной формы и структуры [9]. Согласно данным

аналитического отчета Research Nester, рынок костных трансплантатов и заменителей в 2025 году достиг объема около 4,2 миллиарда долларов США, предполагая устойчивый рост примерно на 6,8 % ежегодно вплоть до 2035 года [10].

Несмотря на явные положительные свойства материала, ГАП обладает рядом недостатков, которые сдерживают расширение областей применения материала. Механические свойства гидроксиапатита не всегда стабильны, что ограничивает его применение в областях, подверженных высоким механическим нагрузкам [11]. Процесс синтеза и очистки гидроксиапатита дорог, что увеличивает стоимость конечных изделий [12]. Некоторые методы стерилизации могут негативно влиять на свойства материала, снижая его биологическую активность и механические характеристики [13]. Из-за сложного состава и условий синтеза необходима тщательная проверка каждой партии продукции, что повышает затраты и усложняет производство [14]. Таким образом, несмотря на значительные достижения в области использования гидроксиапатита, исследования технологий производства ГАП продолжаются.

Получение изделий из гидроксиапатита предполагает последовательные этапы: синтез и подготовку порошков, формирование заготовок и последующий обжиг. Структура конечного продукта формируется постепенно, от начальной стадии синтеза, определяющей качественные характеристики порошкового сырья и непосредственно влияющей на структуру и свойства готового изделия [15]. Одним из наиболее эффективных инструментов воздействия на строение и состав ГАП-керамики считается изменение концентрации компонентов реакционной смеси. Различные научные группы как в России, так и за рубежом активно занимаются исследованиями гидроксиапатита, применяя разные методы синтеза и вводя в композицию различные ионы-модификаторы и усиливающие добавки [16–21].

Обязательным этапом исследования ГАП является изучение его механических свойств, что позволяет прогнозировать перспективность получаемого гидроксиапатита. Одним из основных подходов изучения механических свойств гидроксиапатита выступает инструментальное индентирование [22], являющееся эффективным способом сравнения однотипных материалов и контроля их качества. Помимо этого, значения твердости материалов можно использовать для оценки механических свойств через зависимость между твердостью и другими характеристиками (например, пределом прочности) [23–25]. Во многих работах [26–28], где рассматриваются значения твердости для ГАП, усилие, которое прикладывалось при индентировании, сильно варьируется. Есть такое понятие, как размерный эффект, или *indentation size effect (ISE)*, проявляющийся в изменении получаемых данных в зависимости от условий индентирования. В частности, в работе [29] приводится взаимосвязь между получаемым значением твердости и прикладываемым усилием. Корректный выбор величины приложенного усилия важен для точности измерений твердости и повторяемости получаемых результатов. Кроме того, гидроксиапатит является гетерогенным материалом с варьируемыми размерами частиц и количеством пор, поэтому, если использовать данные по твердости, например, в расчетах при моделировании для задачи расчета отклика какого-либо изделия, надо понимать, зависимы ли получаемый модуль упругости и значение твердости от размерного факта.

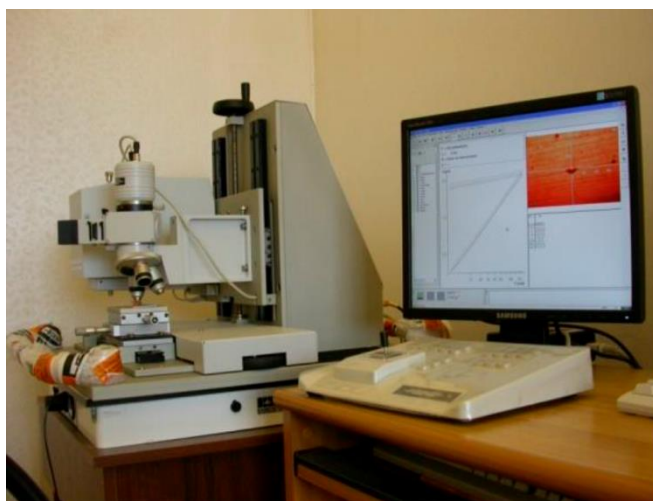
Ранее в работе [21] авторами были изучены закономерности спекания материалов на основе гидроксиапатита и его фторсодержащих модификаций, полученных методом химического осаждения, и особое внимание было уделено оценке роли фторидных ионов в процессах уплотнения и увеличения прочности готовых керамических изделий. Было показано, что модификация химического состава путем замещения основных элементов открывает перспективы улучшения механических свойств керамических материалов, используемых в медицине и биотехнологиях.

Цель данной работы – оценка твердости и модуля упругости материала в зависимости от введения фторид-ионов в структуру ГАП, а также исследование влияния прикладываемой нагрузки на получаемые механические характеристики.

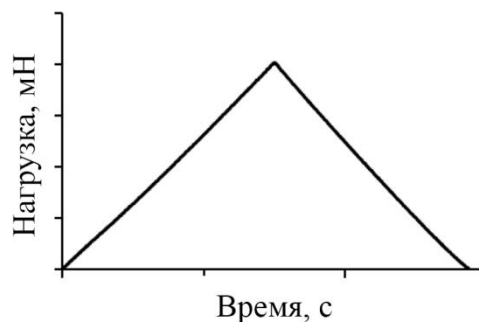
2. Материалы и методика исследования

Стехиометрический гидроксипатит $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ и фторзамещенные гидроксипатиты $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})\text{F}$, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_{0,5}\text{F}_{1,5}$ и $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ были получены методом осаждения из раствора в соответствии с методикой, описанной в источниках [30, 31]. Формование таблеток из исследуемых порошковых образцов массой 0,5–1,0 г проводили одноосным двусторонним прессованием без введения связки в цилиндрической стальной пресс-форме диаметром 10 мм на гидравлическом ручном прессе без выдержки при комнатной температуре и давлении прессования 20 МПа. Обжиг прессовок производили в муфельной печи Nabertherm L 9/11 в интервале температур 200–1000 °С с шагом 200 °С при скорости нагрева 10 °С/мин с выдержкой 1 час в воздушной атмосфере. Описание физико-химических свойств рассматриваемых образцов приведено в работе [21]. Изучались образцы после прессования и после прессования и спекания при температурах 800 и 1000 °С. Выбор данных температур обусловлен тем, что температура начала уплотнения составляет 600 °С и необходимо, чтобы в порошке успели пройти все внутренние процессы, отвечающие за спекание. Порошки ГАП, пригодные для получения керамики, должны иметь химический состав, обеспечивающий соотношение $\text{Ca/P} = 1,67$ [32, 33], поскольку в костной ткани соотношение Ca/P близко к этому значению. Апатиты с соотношением $\text{Ca/P} = 1,67$ являются более стабильными по отношению к тепловому воздействию и растворению, а керамика на основе подобных материалов имеет наилучшие показатели по механическим характеристикам, плотности, твердости и другим свойствам [34]. Кроме того, согласно работе [32], исходные порошки должны иметь фазовый состав, обеспечивающий после обжига заданный фазовый состав керамики, и высокую дисперсность, обеспечивающую большую удельную поверхность. Используемый в работе способ синтеза осаждением из раствора позволяет получить порошки $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ и $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_{2-x}\text{F}_x$ ($x = 1; 1,5; 2$), отвечающие приведенным требованиям [21].

Определение твердости проводили методом инструментального индентирования с использованием автоматизированной системы для измерения твердости Fischerscope HM2000 XYm (рис. 1 а).



а



б

Рис. 1. Внешний вид системы для измерения твердости Fischerscope HM2000 XYm (а) и треугольный режим нагружения (б)

Согласно паспорту прибора, диапазон измерения твердости составляет 0,001–120000 Н/мм², точность задания нагрузки – 4 мг, перемещения измеряются с точностью 0,1 нм. Погрешность определения твердости составляет 2 % от измеряемой величины. Скорость подвода индентора – 2 мкм/с. Возможный диапазон нагрузок при испытании составляет 1–2000 мН. Одной

из особенностей проведения измерений с использованием данной системы является опорное кольцо, которое опускается до контакта с образцом, а затем только начинает опускаться индентор, и после контакта индентора с образцом происходит запись диаграммы нагружения. Первичную обработку результатов осуществляли с помощью программного обеспечения прибора WIN-HCU. В качестве индентора использовали четырехгранную алмазную пирамиду Виккерса с ужесточенными требованиями к геометрии с углом при вершине 136° . Согласно стандарту [22], число твердости записывается без указания единицы измерения с указанием нагрузки в кгс или граммах (например, 120 HV_{100} , где 120 – число твердости, а 100 г – нагрузка).

Приведенный (контактный) нормальный модуль упругости E_{IT} , определяемый методом инструментального индентирования, рассчитывали по наклону касательной к кривой разгрузки в соответствии с ISO 14577-1:2002 [22].

Для осуществления индентирования использовали треугольный режим нагружения (рис. 1 б), когда происходит линейный рост нагрузки и разгрузки с заданным постоянным временем. Время нагрузки t_n и время разгрузки t_r задавались равными друг другу и составляли 20 с. Испытания по индентированию были проведены с тремя нагрузками: 100, 1000 и 2000 мН. Измерения проводили на поверхности, после спекания не подвергнутой никаким дополнительным обработкам, что обеспечило отсутствие влияния дополнительной обработки на полученные результаты. Испытания осуществляли при температуре $22 \pm 2^\circ\text{C}$. Индентирование проводили в случайно выбранных местах поверхностей при отсутствии влияния соседних отпечатков. На каждом образце для каждой нагрузки было получено от 6 до 10 отпечатков, для которых был проведен статистический анализ, включающий вычисление стандартного отклонения и стандартной ошибки среднего значения.

Стандартное отклонение показывает степень разброса значений относительно среднего арифметического. Формула стандартного отклонения для выборочной совокупности выглядит следующим образом:

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n - 1}},$$

где σ – стандартное отклонение, n – количество наблюдений в выборке, x_i – значение каждого наблюдения, $\bar{x}$ – среднее арифметическое всех наблюдений.

Стандартное отклонение не учитывает величину значений в выборке, а только степень рассеивания значений вокруг их среднего.

Доверительное отклонение (интервал) – функция от результатов наблюдений и доверительной вероятности, позволяющая оценить доверительный интервал, который с вероятностью P «накрывает» неизвестное значение параметра, – определяется по формуле

$$\Delta x = \frac{t * \sigma}{\sqrt{n}},$$

где t – критерий Стьюдента. Значения t -критерия выбираются по специальным статистическим таблицам в зависимости от доверительной вероятности P (или уровня значимости α) и числа измерений n . В нашем случае мы выбираем доверительную вероятность $P = 0,95$, а количество степеней свободы рассчитываем как $n - 1$.

В статистике полученную величину Δx принято называть также предельной ошибкой выборки. Тогда величина среднего будет определяться следующим выражением:

$$\tilde{x} = \bar{x} \pm \Delta x.$$

3. Результаты и обсуждение

При проведении индентирования отпечатки, получаемые на поверхностях после прессования и после спекания при температуре 800 °С, отличаются ровными диагоналями для всех исследуемых материалов, что говорит, во-первых, о плоскостности поверхности, а во-вторых, о достаточной равномерности распределения спеченных частиц по объему материала. На рис. 2 *а* приведен для примера внешний вид отпечатка, получаемого для образца $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ после прессования, при нагрузке 2000 мН. Для всех образцов после обжига при 1000 °С при самой маленькой нагрузке 100 мН провести измерения не удалось, так как наблюдается неровный рельеф поверхности, для преодоления которого не хватает прикладываемой нагрузки. Такой рельеф обусловлен процессами, происходящими при спекании порошка.

Для всех исследуемых в работе материалов все кривые нагружения, полученные при индентировании порошков, имеют гладкий вид, биений и резких скачков на нагрузочных диаграммах не наблюдается. На рис. 2 *б–г* в качестве примера приведены кривые нагружения, полученные при нагрузках 10, 100 и 200 г (или 100, 1000 и 2000 мН) для образца $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, полученного после прессования. Хорошо видно, что при всех трех нагрузках диаграммы нагружения не совпадают, поэтому для всех экспериментальных данных выполнили статистический анализ.

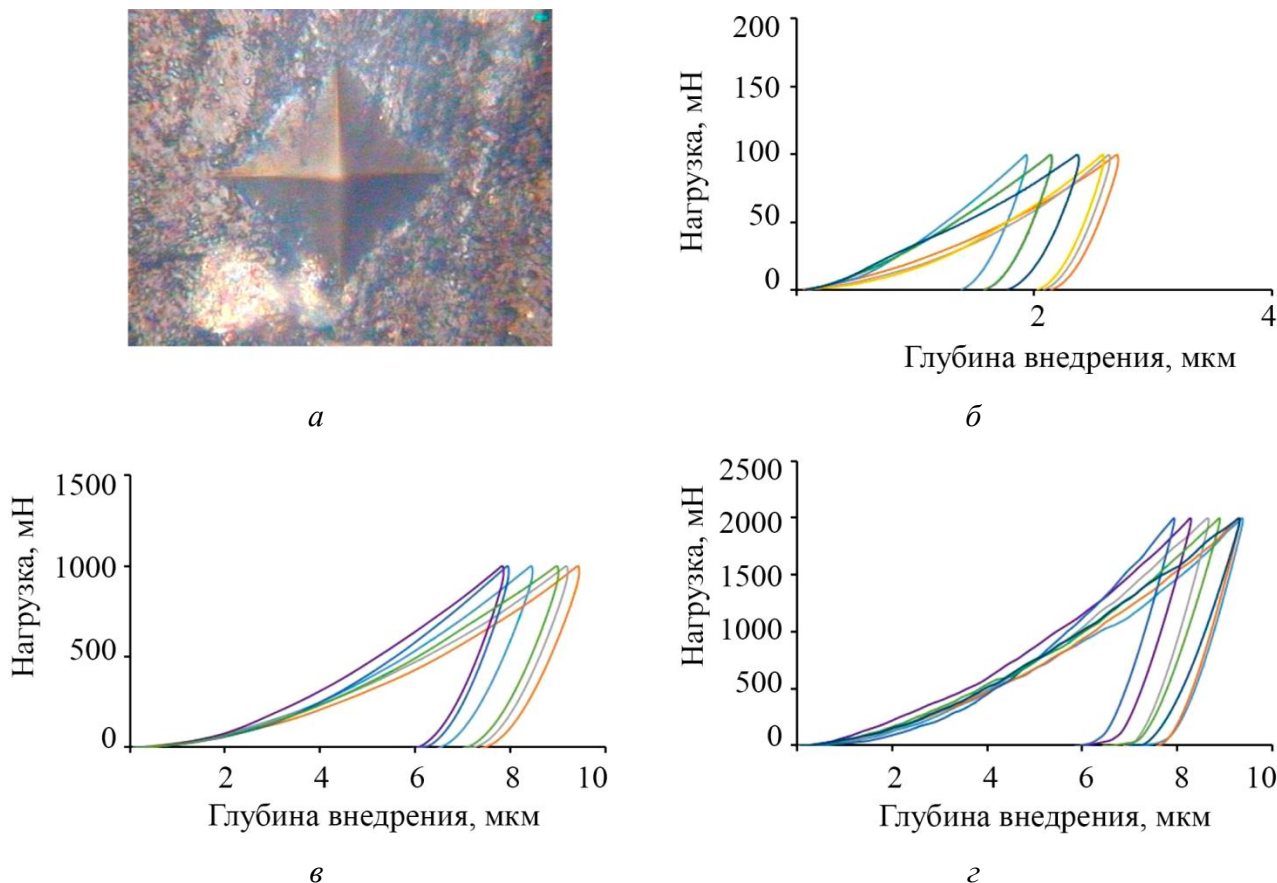


Рис. 2. Внешний вид получаемого отпечатка на образце $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ (25 °С) при 200 г (*а*); общий вид кривых нагружения для исходного образца $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ (25 °С) при нагрузках 100 (*б*), 1000 (*е*) и 2000 мН (*г*)

Обобщенные экспериментальные данные по твердости и нормальному модулю упругости для образцов $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})\text{F}$, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_{0.5}\text{F}_{1.5}$ и $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ при нагрузках 100, 1000 и 2000 мН приведены на рис. 3. Далее в работе под температурой спекания 25 °С понимаются данные для образцов после прессования.

Для интерпретации некоторых вопросов, связанных с полученными данными, приведены данные из работы [21] по среднему размеру частиц и объему пор (табл. 1).

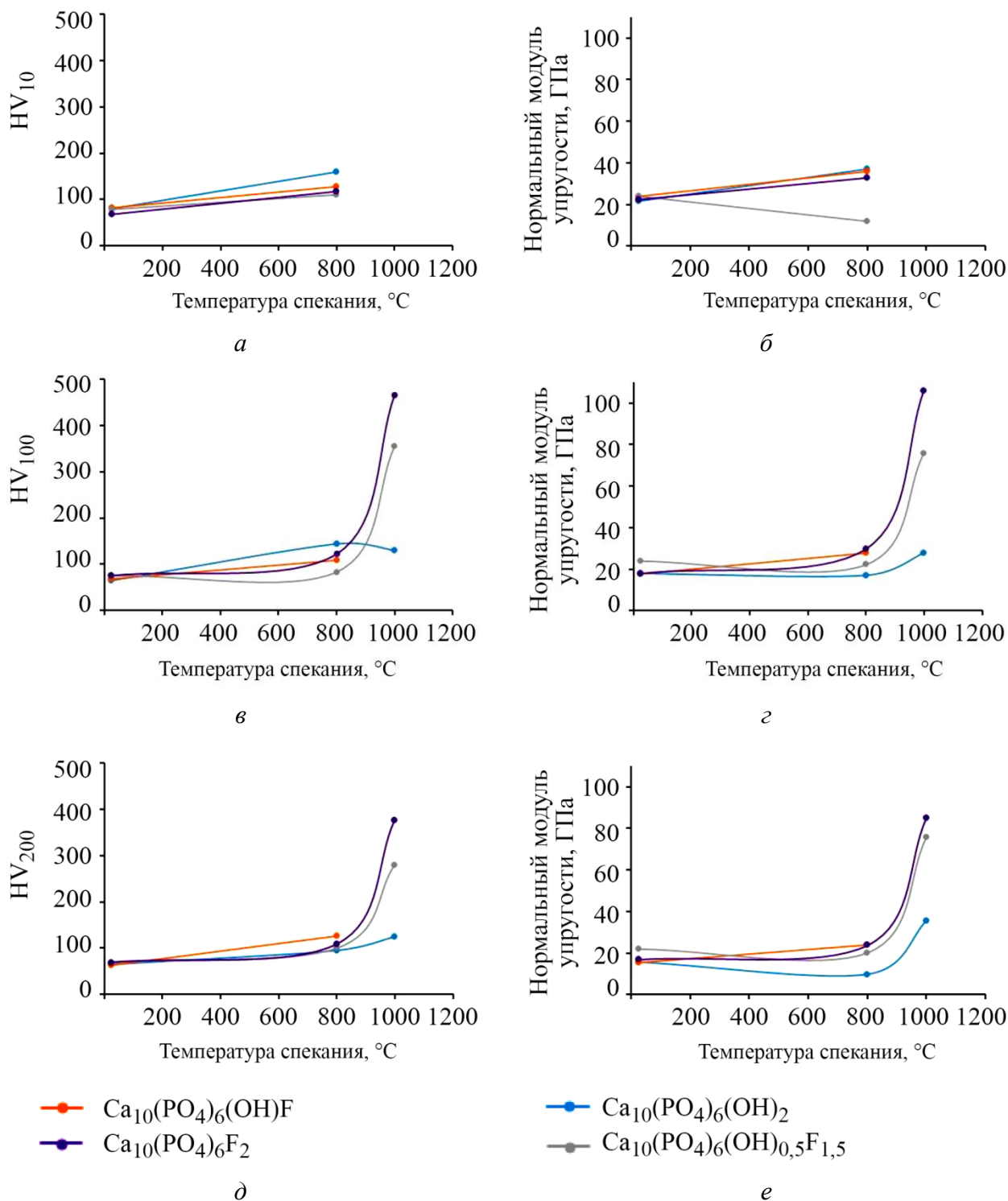


Рис. 3. Зависимости значений твердости и модуля упругости стехиометрического и фторзамещенного гидроксиапатита при различных температурах спекания и нагрузках 100 (*a*), 1000 (*б*) и 2000 (*в*) мН

Для всех образцов стехиометрического и фторзамещенного гидроксиапатита после прессования значения твердости практически одинаковые, с небольшой разницей. При нагрузке 2000 мН для всех образцов после прессования твердость практически не отличается

ся. Наблюдается плавное уменьшение значений твердости с увеличением прикладываемой нагрузки. Это связано с тем, что при малой глубине проникновения индентора в материал большую роль играют поверхностные дефекты и структура материала. Такое явление получило название «размерный эффект при индентировании» [35], который на этих материалах также прослеживается. Спекание при 800 °С приводит к повышению прочности для всех образцов, твердость возрастает в 1,5–2 раза по сравнению с прессованными образцами. Этот факт согласуется с литературными данными [36, 37] и объясняется уменьшением объема пор и ростом размера частиц. Так, для исследуемых в работе образцов объем пор уменьшается в десятки раз для $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ и $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})\text{F}$, а для $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ – в 5 раз, рост среднего размера частиц происходит на 16 % для $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ и $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_{0,5}\text{F}_{1,5}$, на 50 % для $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})\text{F}$, но при этом для $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ изменения размера частиц не происходит (табл. 1). Дальнейшее повышение температуры спекания до 1000 °С приводит к значительному повышению твердости материала по сравнению с начальными значениями. Величина твердости $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_{0,5}\text{F}_{1,5}$ и $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ возрастает в 4 и 5,4 раза соответственно, чего, в свою очередь, не наблюдается для $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, твердость которого повышается в 2 раза по сравнению с твердостью при 25 °С.

Таблица 1

Средний размер частиц и объем пор [21]

	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})\text{F}$	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_{0,5}\text{F}_{1,5}$	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$
Объем пор (V_p), см ³ /г				
25 °С	0,005483	0,002746	0,004657	0,005141
800 °С	0,000474	0,0004	–	0,001300
1000 °С	0,000197	0,000032	0,000126	–
Средний размер частиц, мкм (дисперсионный анализ)				
25 °С	1,78	1,88	1,89	1,96
800 °С	2,09	2,92	2,18	1,94
1000 °С	1,82	10,33	7,33	0,87

При высоких температурах отжига на прочностные свойства материала начинает оказывать влияние присутствие фторид-ионов, что прослеживается уже при температуре 800 °С, когда твердость образцов возрастает пропорционально увеличению степени анионного замещения в структуре. Следует отметить, что на поверхности образцов, отожженных при 1000 °С, наблюдается большое количество микро- и макротрещин. На образце $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})\text{F}$, спеченном при 1000 °С, измерения не удалось провести, поскольку он разрушился при опускании опорного кольца твердомера.

Приведенный модуль упругости для всех исходных образцов после прессования находится на одном и том же уровне, за исключением $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_{0,5}\text{F}_{1,5}$, у которого $E_{\text{Г}}$ на 34 % выше, чем у всех остальных образцов. При нагрузке 100 мН значение $E_{\text{Г}}$ немного завышено по сравнению со значениями для 1000 и 2000 мН, что, скорее всего, обусловлено размером частиц и неровностью поверхности. После спекания при 800 °С для $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ и $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_{0,5}\text{F}_{1,5}$ наблюдается небольшое снижение значений модуля упругости; в свою очередь, для $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})\text{F}$ и $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ наблюдается рост числовых значений приведенного модуля. После спекания при 1000 °С наблюдается рост значений модуля упругости в 2,5–3,5 раза (в зависимости от образца) по сравнению с исходными образцами после прессования.

Таблица 2

Твердость, приведенный модуль упругости и данные статистического анализа стехиометрического и фторзамещенного гидроксиапатита при различных температурах

Измеряемая величина	Ca ₁₀ (PO ₄) ₆ (OH) ₂			Ca ₁₀ (PO ₄) ₆ (OH)F			Ca ₁₀ (PO ₄) ₆ (OH) _{0,5} F _{1,5}			Ca ₁₀ (PO ₄) ₆ F ₂		
	25 °C	800 °C	1000 °C	25 °C	800 °C	1000 °C	25 °C	800 °C	1000 °C	25 °C	800 °C	1000 °C
Нагрузка 100 мН												
HV ₁₀	81±19	160±52	—	82±17	128±19	—	78±19	111±29	—	69±12	117±55	—
σ	27	86		27	27		28	48		17	52	
E _{IT}	22±2	34±6		24±2	37±2		25±4	22±4		22±2	36±9	
σ	4	10		4	4		6	7		4	7	
Нагрузка 1000 мН												
HV ₁₀₀	65±9	144±26	130±49	68±4	108±12	—	75±13	83±7	355±118	75±12	122±26	465±245
σ	11	27	70	6	16		15	6	151	19	39	282
E _{IT}	18±2	17±2	28±6	18±0,5	28±2		24±2	22±1	49±21	20±2	28±4	88±46
σ	2	2	9	1	3		2	1	26	4	5	52
Нагрузка 2000 мН												
HV ₂₀₀	65±10	95±15	124±19	63±6	126±10	—	65±10	100±14	280±73	65±10	108±20	375±288
σ	13	21	24	6	11		12	17	82	13	28	362
E _{IT}	15±2	14±2	34±4	15±0,5	24±1		21±2	20±2	51±16	16±2	22±2	86±27
σ	1	2	7	1	1		3	2	19	2	2	35

При проведении экспериментов неизбежна погрешность измерений. Статистика помогает оценить точность полученных данных, определить доверительные интервалы и установить степень доверия к результатам эксперимента, обеспечивает объективность выводов, надежность оценок и возможность прогнозирования поведения исследуемых объектов и процессов. Данные статистического анализа значений твердости и модуля для исследованных в работе образцов приведены в табл. 2.

При анализе экспериментальных данных, полученных при разных нагрузках, видим, что меньшая стандартная ошибка наблюдается при нагрузках 1000 и 2000 мН, что показывает, что полученные значения более плотно сгруппированы вокруг среднего и имеют более высокую надежность при оценке истинного среднего значения совокупности. Для этих же самых образцов при нагрузке 100 мН значение стандартного отклонения увеличивается в несколько раз. Достаточно большое значение стандартного отклонения и стандартной ошибки указывает на то, что распределение выборки широко разбросано и менее надежно для оценки истинного среднего значения совокупности. При оценке модуля упругости стандартная ошибка меньше всего для значений, получаемых при 2000 мН, причем она варьируется для большинства образцов в диапазоне 1–3, что является вполне приемлемым для получаемых экспериментальных данных. Следовательно, рациональнее и надежнее оценивать значения твердости и модуля упругости при больших нагрузках.

Значительная величина стандартного отклонения и предельной ошибки выборки для образцов $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_{0,5}\text{F}_{1,5}$ и $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$, полученных при 1000 °С, указывает на невысокую точность оценки среднего уровня твердости по представленной выборке. Большая разница между средними показателями выборочных групп предполагает необходимость повышения числа измерения. Однако в данном случае количество измерений было ограничено размерами получаемых образцов.

После спекания при 800 °С стандартное отклонение не так велико, как для 1000 °С, однако достигает 28 единиц, что также указывает на невысокую точность оценки среднего уровня твердости по представленной выборке.

4. Заключение

С увеличением температуры отжига твердость стехиометрического и фторзамещенного гидроксиапатитов $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_{2-x}\text{F}_x$ ($x = 1; 1,5; 2$) увеличивается.

Наиболее перспективным с точки зрения получения высокой твердости и, соответственно, упрочненной керамики является образец $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$, однако значительная величина стандартного отклонения и предельной ошибки выборки указывает на невысокую точность оценки среднего уровня твердости по представленной выборке.

При меньших нагрузках наблюдаются большие значения стандартного отклонения и стандартной ошибки для твердости и модуля упругости, что указывает на то, что полученные данные менее надежны для оценки истинного среднего значения совокупности. Увеличение нагрузки способствует повышению точности измерений.

Спекание при температуре 1000 °С существенно улучшает показатели твердости и модуля упругости изучаемых образцов, но полученные при этом значения демонстрируют большие стандартные отклонения и высокие погрешности выборки, свидетельствующие о недостаточной стабильности характеристик спекшихся материалов. Спекание при 800 °С более оправдано с точки зрения повторяемости получаемых значений твердости и модуля упругости.

Благодарность

Работа выполнена в соответствии с государственным заданием ИМАШ УрО РАН. Исследования проведены с использованием оборудования ЦКП «Пластометрия» ИМАШ УрО РАН.

Литература

1. Tadic D., Epple M. A thorough physicochemical characterisation of 14 calcium phosphate-based bone substitution materials in comparison to natural bone // *Biomaterials*. – 2004. – Vol. 25 (6). – P. 987–994. – DOI: 10.1016/S0142-9612(03)00621-5.
2. Koroleva L. F., Larionov L. P., Dobrinskaya M. N. Implants and bone technology with the use of doped calcium carbonate phosphates // *Diagnostics, Resource and Mechanics of Materials and Structures*. – 2020. – No. 6. – P. 54–61. – DOI: 10.17804/2410-9908.2020.6.054-061. – URL: http://dream-journal.org/issues/2020-6/2020-6_308.html
3. Mechanical and morphological characterization of nano-hydroxyapatite (nHA) for bone regeneration: a mini review / D. V. Abere, S. A. Ojo, G. M. Oyatogun, M. B. Paredes-Epinosa, M. C. D. Niluxsshun, A. Hakami // *Biomedical Engineering Advances*. – 2022. – Vol. 4. – P. 12. – DOI: 10.1016/j.bea.2022.100056.
4. Bose S., Roy M., Bandyopadhyay A. Recent advances in bone tissue engineering scaffolds // *Trends in Biotechnology*. – 2012. – Vol. 30 (10). – P. 546–554. – DOI: 10.1016/j.tibtech.2012.07.005.
5. Hydroxyapatite bone cement in the reconstruction of defects of the long process of the incus: personal experience and literature review / K. Mantsopoulos, V. Thimsen, F. Wohlleben, L. Taha, M. Sievert, S. K. Müller, M. Goncalves, H. Iro, J. Hornung // *American Journal of Otolaryngology*. – 2021. – Vol. 42 (4). – P. 103002. – DOI: 10.1016/j.amjoto.2021.103002.
6. 3D calcium-deficient hydroxyapatite-based scaffold with gold nanoparticles effective against *Micrococcus luteus* as an artificial bone substitute / H.-I. Kim, N. Raja, J. Kim, A. Sung, Y.-J. Choi, H.-s. Yun, H. Park // *Materials & Design*. – 2022. – Vol. 219. – P. 110793. – DOI: 10.1016/j.matdes.2022.110793.
7. Development of the third generation of bioceramics: doping hydroxyapatite with s-, p-, d-, and f-blocks cations and their potential applications in bone regeneration and void filling / B. Nasiri-Tabrizi, W. J. Basirun, C. H. Yeong, W. M. Thein // *Ceramics International*. – 2023. – Vol. 49 (5). – P. 7142–7179. – DOI: 10.1016/j.ceramint.2022.12.117.
8. Maji K., Mondal S. Calcium phosphate biomaterials for bone tissue engineering: properties and relevance in bone repair // *Racing for the Surface* / ed. by B. Li, T. Moriarty, T. Webster, M. Xing. – Cham : Springer, 2020. – P. 535–555. – DOI: 10.1007/978-3-030-34471-9_20.
9. Kokubo T., Takadama H. How useful is SBF in predicting in vivo bone bioactivity? // *Biomaterials*. – 2006. – Vol. 27 (15). – P. 2907–2915. – DOI: 10.1016/j.biomaterials.2006.01.017.
10. URL: <https://www.researchnester.com/ru/reports/bone-grafts-and-substitutes-market/7872>
11. Исследование физико-химических свойств композитов, полученных механохимическим синтезом наноразмерного гидроксиапатита и синтетических цеолитов / А. Г. Широкова, С. А. Бибанаева, Е. А. Богданова, В. М. Скачков, О. В. Корякова // *Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов*. – 2024. – Вып. 16. – С. 1046–1059. – DOI: 10.26456/pcascnn/2024.16.1046.
12. Ferraz M. P., Monteiro F. J., Manuel C. M. Hydroxyapatite nanoparticles: a review of preparation methodologies // *Journal of Applied Biomaterials & Biomechanics*. – 2004. – Vol. 2 (2). – P. 74–80.
13. Orlovskii V. P., Komlev V. S., Barinov S. M. Hydroxyapatite and hydroxyapatite-based ceramics // *Inorganic Materials*. – 2002. – Vol. 38 (10). – P. 973–984. – DOI: 10.1023/A:1020585800572.

14. Surface treatments of titanium dental implants for rapid osseointegration / L. Le Guéhennec, A. Soueidan, P. Layrolle, Y. Amourig // *Dental Materials*. – 2007. – Vol. 23 (7). – P. 844–854. – DOI: 10.1016/j.dental.2006.06.025.
15. Регулирование открытой пористости и прочности варьированием зернового состава керамики на основе электроплавленного корунда с фарфоровой связкой / А. В. Беляков, Зо Е Мо У., Н. А. Попова, Йе Аунг Мин, Чжо Лвин У // *Новые огнеупоры*. – 2016. – № 2. – С. 34–37. – DOI: 10.17073/1683-4518-2016-2-34-37.
16. Structure and nanohardness of compact hydroxyapatite-based ceramics / V. M. Ievlev, A. V. Kostyuchenko, G. S. Kochlar, V. I. Putlyaev // *Inorganic Materials*. – 2019. – Vol. 55 (10). – P. 1054–1060. – DOI: 10.1134/S0020168519100054.
17. Структура и механические свойства пленок гидроксиапатита / В. М. Иевлев, С. М. Баринов, А. В. Костюченко, Е. К. Белоногов // *Вестник ТГУ*. – 2010. – Т. 15 (3). – С. 927–928.
18. Синтез композитов гидроксиапатита с биополимерами с повышенной микротвердостью / Н. И. Пономарева, Т. Д. Попрыгина, С. И. Карпов, Ю. В. Соколов // *Вестник ВГУ. Серия: химия. биология. Фармация*. – 2012. – № 2. – С. 82–86.
19. Engineering of biomimetic composite dental materials based on nanocrystalline hydroxyapatite and light-curing adhesive / P. V. Seregin, D. L. Goloshchapov, Asaad. A. H. AlZubaidi, V. M. Kashkarov, N. S. Buylov, Yu. A. Ippolitov, J. Vongsivut // *Condensed Matter and Interphases*. – 2022. – Vol. 24 (3). – P. 356–361. – DOI: 10.17308/kcmf.2022.24/9858.
20. Богданова Е. А., Скачков В. М., Нефедова К. В. Получение биокомозитов на основе наноразмерного гидроксиапатита с соединениями титана // *Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов*. – 2022. – Вып. 14. – С. 521–530. – DOI: 10.26456/pcascnn/2022.14.521.
21. Богданова Е. А., Веретенникова И. А. Исследование особенностей спекания керамических материалов на основе гидроксиапатита и его замещенных форм // *Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов*. – 2020. – Вып. 12. – С. 535–545. – DOI: 10.26456/pcascnn/2020.12.535.
22. ИСО 14577-1:2002.
23. Sandomirskii S. G. Estimation of the ultimate tensile strength of steel from its HB and HV hardness numbers and coercive force // *Russian Metallurgy (Metally)*. – 2018. – Vol. 2017. – P. 989–993. – DOI: 10.1134/S003602951711012X.
24. Correlation between strength and hardness for substructures of lath martensite in low- and medium-carbon steels / K. Kwak, Y. Mine, S. Morito, T. Ohmura, K. Takashima // *Materials Science and Engineering: A*. – 2022. – Vol. 856. – P. 144007. – DOI: 10.1016/j.msea.2022.144007.
25. Determination of strength characteristics of high-strength sheet steels by hardness and instrumented indentation / O. Kharchenko, A. Katok, M. Sereda, R. Rudnitskyi, S. Kravchuk, V. Bisysk // *Procedia Structural Integrity*. – 2022. – Vol. 36. – P. 277–283. – DOI: 10.1016/j.prostr.2022.01.035.
26. High-density hydroxyapatite/ β -TCP composites for bone substitutes – physicochemical and mechanical properties / H. Pereira, F. Rodrigues, S. Madeira, G. Miranda, F. S. Silva // *Ceramics International*. – 2026. – Vol. 52 (1). – P. 65–72. – DOI: 10.1016/j.ceramint.2025.11.072.
27. Dorozhkin S. V. Calcium orthophosphate deposits: preparation, properties and biomedical applications // *Materials Science and Engineering: C*. – 2015. – Vol. 55. – P. 272–326. – DOI: 10.1016/j.msec.2015.05.033.
28. Balkaya H., Turan A. Evaluation of the physicochemical and mechanical properties of a self-adhesive resin cement containing hydroxyapatite-binding antimicrobial peptide // *Journal of Dentistry*. – 2025. – Vol. 161. – P. 106008. – DOI: 10.1016/j.jdent.2025.106008.
29. Удалов А. В. Исследование влияния испытательной нагрузки на размерный эффект при измерении твердости материалов сферическим индентором // *Черные металлы*. – 2020. – № 9. – С. 62–67.

30. Патент № 2406693 Рос. Федерация. Способ получения суспензии гидроксиапатита : № 2008140563/15 : заявл. 13.10.08 : опубл. 20.12.10 / Сабирзянов Н. А., Богданова Е. А., Хонина Т. Г. – 5 с.
31. Патент № 2652193 Рос. Федерация. Способ получения суспензии апатита : № 2017113484 : заявл. 19.04.17 : опубл. 25.04.18 / Богданова Е. А., Сабирзянов Н. А., Скачков В. М. – 4 с.
32. Hydroxyapatite-based ceramic materials prepared using solutions of different concentrations / T. V. Safronova, M. A. Shekhirev, V. I. Putlyaev, Yu. D. Tretyakov // *Inorganic Materials*. – 2007. – Vol. 43 (8). – P. 901–909. – DOI: 10.1134/S0020168507080158.
33. Synthesis and microstructural characterization of nano-size calcium phosphates with different stoichiometry / C. Ergun, Z. Evis, T. J. Webster, F. C. Sahin // *Ceramics International*. – 2011. – Vol. 37 (3). – P. 971–977. – DOI: 10.1016/j.ceramint.2010.11.004.
34. The influence of Ca/P ratio on the properties of hydroxyapatite bioceramics / S. Ramesh, C. Y. Tan, M. Hamdi, I. Sopyan, W. D. Teng // *International Conference on Smart Materials and Nanotechnology in Engineering : Proc. SPIE 6423*. – 2007. – Vol. 6423. – DOI: 10.1117/12.779890.
35. Gubieza Y., Rozlosnik N., Yuhauz A. Comment on “Indentation size effect: reality or artifact?” // *Journal of Material Science Letter*. – 1997. – Vol. 16. – P. 1904–1905.
36. Sintering effects of mullite-doping on mechanical properties of bovine hydroxyapatite / M. Yetmez, Z. E. Erkmen, C. Kalkandelen, A. Fici, F. N. Oktar // *Materials Science and Engineering C*. – 2017. – Vol. 77. – P. 470–475. – DOI: 10.1016/j.msec.2017.03.290.
37. Hoepfner T. P., Case E. D. The influence of the microstructure on the hardness of sintered hydroxyapatite // *Ceramics International*. – 2003. – Vol. 29 (6). – P. 699–706. – DOI: 10.1016/S0272-8842(02)00220-1.