

Міністерство освіти і науки України  
Харківський національний університет імені В. Н. Каразіна  
Фізичний факультет  
Кафедра фізики твердого тіла

«Допущено до захисту»  
Зав. кафедри фізики твердого тіла  
проф. Зиман З. З. \_\_\_\_\_  
«    » \_\_\_\_\_ 2024 р.

Оцінка «    »  
Голова ДЕК  
\_\_\_\_\_  
«    » \_\_\_\_\_ 2024 р.

Соломка Денис Володимирович

**Вплив домішок на властивості метастабільного  $\alpha$ -трикальційфосфату**

Кваліфікаційна робота на здобуття  
освітньо-кваліфікаційного рівня  
«Магістр» за напрямом підготовки  
«104 – Фізика та астрономія»  
освітньо-професійна програма  
«фізика»

Науковий керівник – професор  
кафедри фізики твердого тіла,  
доктор фіз.-мат. наук Зиман З. З.

Рецензент – доцент кафедри  
теоретичної фізики  
ім. академіка І. М. Ліфшиця,  
канд. фіз.-мат. н.  
доц. О. В. Єзерська

**Харків 2024**

## АНОТАЦІЯ

Соломка Д. В. Вплив домішок на властивості метастабільного  $\alpha$ -трикальційфосфату – Рукопис.

Дипломна робота на здобуття освітнього ступеня «Магістр» за спеціальністю 104 – «фізика та астрономія». – Харків: Харківський національний університеті мені В. Н. Каразіна, 2024, – 28 с. – Табл. 2, – рис. 8.

В роботі досліджено вплив домішок Mg на властивості кераміки на основі метастабільного  $\alpha$ -трикальційфосфату. Показано, що наявність домішок Mg зменшує величину лінійної та об'ємної усадки. Розпухання зразків без домішок Mg пов'язали з фазовим переходом  $\alpha$ -ТКФ в  $\beta$ -ТКФ. Низькі показники твердості кераміки пов'язали з великим процентом пористості зразків.

Ключові слова: метастабільний  $\alpha$ -трикальцій фосфат,  $\beta$ -трикальцій фосфат, АФК, усадка, щільність, мікротвердість.

## ABSTRACT

Solomka D. V. Effect of impurities on metastable  $\alpha$ -tricalcium phosphate – Manuscript.

Master's thesis for Master of Science degree “Master” of 104 – «Physics and Astronomy» –V. N. Karazin, Kharkiv National University, Kharkiv, 2024, P. 28. – Table 2 – Fig. 8.

The influence of Mg additives on the properties of ceramics based on metastable  $\alpha$ -tricalcium phosphate was investigated in this study. It was shown that the presence of Mg impurities reduces the value of linear and volumetric shrinkage. The sample swelling without Mg impurities was attributed to the phase transition of  $\alpha$ -TCP to  $\beta$ -TCP. The low hardness of ceramics was related to the high percentage of porosity of the samples.

Key words: metastable  $\alpha$ -tricalcium phosphate,  $\beta$ -tricalcium phosphate, ACP, shrinkage, density, microhardness.

## ЗМІСТ

Вступ.....	3
1. Аналітичний огляд літератури.....	4
1.1. Фосфати кальцію.....	4
1.2. Трикальційфосфат.....	6
1.2.1. $\alpha$ -Трикальційфосфат.....	7
1.2.2. Синтез трикальційфосфату.....	8
1.2.3. $\beta$ -Трикальційфосфат.....	10
1.2.4. $\alpha'$ -Трикальційфосфат.....	10
1.3. Домішки у ТКФ.....	11
1.4. Використання ТКФ.....	14
1.5. Кераміки на основі ТКФ.....	15
2. Експериментальна частина.....	17
2.1. Вихідні матеріали.....	17
2.2. Результати та обговорення.....	19
Висновки.....	26
Список використаних джерел.....	26

## Вступ

Сучасна медицина все більше орієнтується на розробку та використання біосумісних матеріалів для заміщення та регенерації кісткової тканини. Одним із найперспективніших матеріалів для цих цілей є трикальційфосфат (ТКФ), який активно використовується у вигляді біокерамічних імплантатів, покриттів на імплантах та як основа для біоінженерних конструкцій. Завдяки своїм властивостям ТКФ може виступати як остеокондуктивний матеріал, тобто такий, що сприяє зростанню нової кісткової тканини навколо імплантату, що особливо важливо в таких галузях, як ортопедія, стоматологія та хірургія.

Серед різновидів ТКФ особливої уваги заслуговує метастабільна фаза —  $\alpha$ -трикальційфосфат ( $\alpha$ -ТКФ), яка володіє високими темпами біорезорбції, що робить її важливою в контексті кісткових імплантатів. Проте,  $\alpha$ -ТКФ відзначається складною фазовою поведінкою та метастабільністю, що ставить під питання можливість довготривалого використання в біомедичних застосуваннях без оптимізації його складу. Оскільки властивості  $\alpha$ -ТКФ можуть суттєво змінюватися при введенні домішок різних елементів, це відкриває можливості для його модифікації та підвищення ефективності застосування.

Актуальність теми дипломної роботи полягає в тому, що дослідження впливу домішок на властивості метастабільного  $\alpha$ -трикальційфосфату потребує додаткового вивчення. Розуміння впливу домішок на формування та стабільність структури цього матеріалу може відкрити нові можливості для його подальшого використання в медицині.

Метою цієї дипломної роботи було дослідження впливу домішок магнію на механічні властивості керамічних зразків на основі метастабільного  $\alpha$ -трикальцій фосфату.

## 1. Аналітичний огляд літератури

### 1.1. Фосфати кальцію

Ортофосфати кальцію є одними з найпоширеніших неорганічних мінералів, які можна зустріти в різних типах гірських порід, ґрунтів та біологічних структурах, зокрема в скелетах тварин і людей. Вони мають важливе значення для живих організмів - відіграють ключову роль у регуляції метаболізму кальцію та фосфору, що є необхідними елементами для побудови й підтримання кісткової тканини. Особливо важливу роль вони відіграють у процесах кальцифікації, що є основою для мінералізації кісток і зубів у людини та тварин [1, 6].

Сучасна медицина активно використовує ортофосфати кальцію для створення біосумісних імплантатів і штучних матеріалів, що можуть замінювати ушкоджені або втрачені частини скелета. Деякі форми ортофосфатів кальцію мають здатність до поступового розчинення в організмі, що дозволяє їх застосування в якості тимчасових імплантатів і структурних каркасів для нарощування нової кісткової тканини [2, 6].

Ортофосфати кальцію є неорганічними сполуками, що складаються з атомів кальцію (Ca), фосфору (P) і кисню (O). Більшість з них мають вигляд білого аморфного порошку, який слабо розчиняється у воді, але добре розчиняється в кислотах, що полегшує їх використання в умовах біологічних рідин. Однак, їх розчинність значно знижується в лужних середовищах, що робить їх стабільними та зручними для використання у фізіологічних умовах організму. У природних умовах ці мінерали зазвичай забарвлені за рахунок домішок, серед яких найпоширенішими є іони заліза (Fe), марганцю (Mn) та рідкоземельні елементи, які надають їм унікального кольорового вигляду [3].

Ортофосфати кальцію також активно досліджуються для створення нових матеріалів, зокрема в стоматології, де вони використовуються для заповнення кісткових дефектів і ремонту зубної емалі [1, 2].

У потрійній водній системі  $\text{Ca}(\text{OH})_2 - \text{H}_2\text{PO}_4 - \text{H}_2\text{O}$  (або  $\text{CaO} - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{H}_2\text{O}$ ) знаходяться 12 ортофосфатів кальцію з молярним співвідношенням Ca/P

в межах від 0,5 до 2,0 [2]. Діаграма стану безводної фази  $\text{CaO} - \text{P}_2\text{O}_5$  при температурах 200-2200°C показана на рисунку 1.1[4].

Ортофосфати кальцію є класом сполук, фізико-хімічні властивості яких визначаються кількома ключовими параметрами, включаючи іонне співвідношення  $\text{Ca}/\text{P}$ . Ці характеристики тісно пов'язані з рН середовища, у якому формується сполука, що суттєво впливає на її поведінку та стабільність. Молярне співвідношення  $\text{Ca}/\text{P}$  визначає кислотність та розчинність ортофосфатів кальцію. Зниження цього співвідношення призводить до більш кислотного характеру та високої розчинності кальційних ортофосфатів.

Молярне співвідношення  $\text{Ca}/\text{P}$  впливає на кислотність і розчинність ортофосфатів кальцію: чим менше це співвідношення, тим більш кислотний характер і вища розчинність сполуки. Але для деяких сполук, такі як апатити, розчинність може бути відносно низькою.

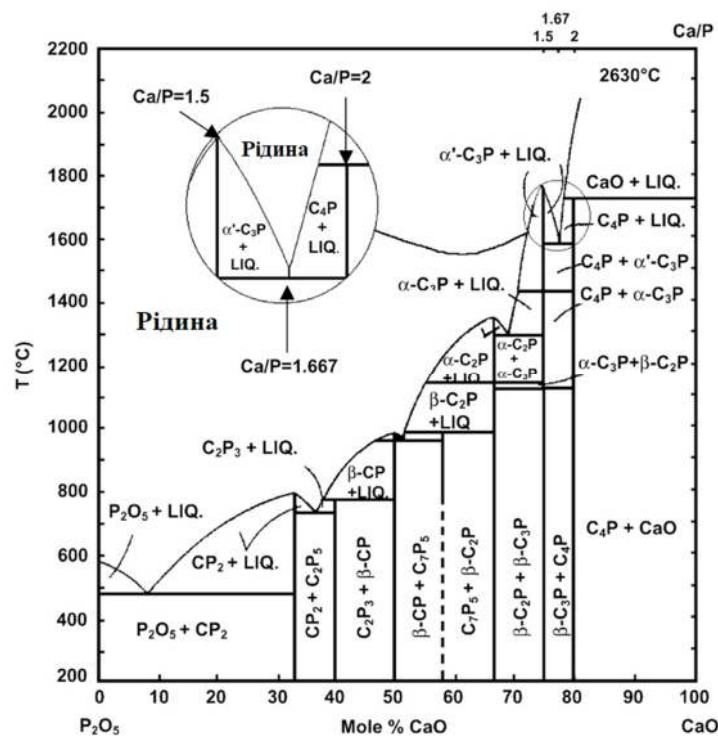


Рисунок 1.1. Фазова діаграма системи  $\text{CaO} - \text{P}_2\text{O}_5$  ( $\text{C} = \text{CaO}$ ;  $\text{P} = \text{P}_2\text{O}_5$ ;  $\text{C}_7\text{P}_5 = 7\text{CaO} \cdot 5\text{P}_2\text{O}_5$ ) при підвищених температурах

## 1.2. Трикальційфосфат

У системі трикальційфосфату (ТКФ) поліморфізм(метастабільність) визначається особливостями термодинамічної стабільності різних фаз та їх взаємних переходів. Низькотемпературна форма  $\beta$ -ТКФ є стабільною при низьких температурах та демонструє фазовий перехід у  $\alpha$ -ТКФ приблизно при  $1125^{\circ}\text{C}$ . Цей перехід супроводжується значними змінами в кристалічній структурі, що впливає на фізико-хімічні властивості матеріалу, включаючи розчинність у воді та реактивність з кислотами. Високотемпературна форма  $\alpha$ -ТКФ є стабільною в межах  $1125\text{--}1430^{\circ}\text{C}$ , так і при охолодженні вона зберігає свою структуру, що робить її можливою до застосування в різних галузях[5].

Поліморфна форма  $\alpha'$ -ТКФ, на відміну від  $\alpha$ - і  $\beta$ -фаз, є стабільною лише при температурах близько  $1430^{\circ}\text{C}$ . Вона має специфічну кристалічну симетрію, яка зникає під час охолодження, що обмежує її практичне використання. Підвищена температура переходу  $\alpha'$ -ТКФ у  $\alpha$ -ТКФ вимагає дуже швидкого охолодження, що робить її нестабільною для зберігання або експлуатації при нормальних умовах. Однак, ця фаза привертає увагу дослідників через її потенціал для вивчення високотемпературних властивостей ТКФ[5].

Поліморфізм ТКФ тісно пов'язаний із структурними особливостями кристалічних ґраток. Для  $\beta$ -ТКФ характерна ромбоєдрична симетрія, тоді як  $\alpha$ -ТКФ має тригональну симетрію. Ці зміни структури впливають на параметри ґратки, що, у свою чергу, відображається на таких властивостях, як твердість, міцність та реактивність. Відповідно, контроль фазових переходів є важливим для оптимізації властивостей матеріалів на основі ТКФ[5].

Окрім термодинамічних аспектів, фазові перетворення в системі ТКФ також залежать від кінетичних факторів, таких як швидкість нагрівання чи охолодження та наявність домішок. Наприклад, додавання магнію або кремнію може зміщувати температури фазових переходів, стабілізуючи певні поліморфні форми[5]. Ці властивості є критично важливими для розробки матеріалів зі специфічними характеристиками.

Загалом, дослідження поліморфізму ТКФ є важливим для розуміння механізмів фазових переходів у фосфатних системах, а також для створення нових матеріалів із заданими властивостями. Знання кристалохімічних особливостей та факторів, що впливають на стабільність фаз, дозволяє управляти їхніми фізико-хімічними характеристиками для різних галузей, таких як катализ, керамічні матеріали та інші технологічні застосування.

### 1.2.1. $\alpha$ -Трикальційфосфат

$\alpha$ -Трикальційфосфат ( $\alpha$ -ТКФ) є формою трикальційфосфату, яка демонструє унікальні фізичні властивості. Ця фаза утворюється при високих температурах, і залишається стабільною у проміжку до 1430°C. При охолодженні  $\alpha$ -ТКФ зберігає свою структуру завдяки кінетичній стабілізації, що дозволяє використовувати його у формі, отриманій у високотемпературних умовах [7, 8].

$\alpha$ -ТКФ має моноклінну кристалічну структуру (просторова група  $P2_1/a$ ), яка відрізняється від ромбодрічної симетрії  $\beta$ -фази [7]. Його унітарна клітина складається з шести іонів кальцію та чотирьох іонів фосфату, які формують складну тривимірну решітку. Ця структура зумовлює вищу реактивність  $\alpha$ -ТКФ порівняно з  $\beta$ -формою, що пояснюється меншою щільністю пакування атомів і збільшеною доступністю поверхонь для реакцій. Густина  $\alpha$ -ТКФ варіюється в межах 2,83–3,16 г/см<sup>3</sup> залежно від умов синтезу та морфології частинок, що є типовим для матеріалів із кристалічною структурою з низькою енергетикою зв'язків [7, 8, 15].

Однією з характерних властивостей  $\alpha$ -ТКФ є його висока термічна стабільність. У проміжку температур, де він є стабільним, матеріал зберігає свої фізико-хімічні параметри навіть за умов різких температурних коливань. Це робить його перспективним для застосування у високотемпературних середовищах або процесах, які потребують стабільності фази за умов

термічних циклів.  $\alpha$ -ТКФ проявляє більшу розчинність у воді, що підтверджується емпіричними даними[9, 11].

Кристалічна структура  $\alpha$ -ТКФ має унікальну особливість: іони кальцію розташовані у специфічних координаційних середовищах, що включають як октаедричну, так і тригональну геометрії. Це створює анізотропні властивості, які проявляються у направленій теплопровідності та міцності матеріалу[10].

Висока термодинамічна реактивність  $\alpha$ -ТКФ забезпечує йому здатність легко утворювати нові фази за високих температур[11]. Це явище має важливе значення для хімічних процесів, які передбачають отримання складних композиційних матеріалів, включаючи нові типи фосфатних складів. Водночас висока реактивність обмежує його стабільність у присутності вологи, що слід враховувати під час зберігання або транспортування матеріалу.

### 1.2.2. Синтез трикальційфосфату

Ми розглянемо основні методи синтезу  $\alpha$ -ТКФ, включаючи твердофазні реакції, гідротермальний метод, соль-гель підходи та інноваційні техніки, які забезпечують оптимізацію фазового складу, морфології та чистоти матеріалу.

Найпоширенішим способом отримання  $\alpha$ -ТКФ є твердофазна реакція між карбонатом кальцію ( $\text{CaCO}_3$ ) і фосфатом кальцію ( $\text{CaHPO}_4$ ) у середовищі з високою температурою. Цей підхід широко застосовується для отримання  $\alpha$ -ТКФ у промислових масштабах завдяки його ефективності та здатності забезпечувати великі обсяги матеріалу з високою чистотою.

Також, існує такий спосіб отримання  $\alpha$ -ТКФ - гідротермальний синтез. Для отримання  $\alpha$ -ТКФ необхідно: розчин фосфорної кислоти ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) і гідроксид кальцію ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) нагрівають до температури 200-250 °С і збільшують тиск до 15-20 атмосфер. Цей процес відбувається у спеціальних реакторах, де створюються оптимальні умови для формування  $\alpha$ -ТКФ. Ще одним методом отримання  $\alpha$ -ТКФ є соль-гель синтез, який використовує

прекурсори, такі як нітрат кальцію ( $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ) і фосфорний пентоксид ( $\text{P}_2\text{O}_5$ ). Ці речовини змішуються з органічним розчинником і утворюють гель при кімнатній температурі. Після цього гель піддається термообробці при 800–1000 °С, що призводить до утворення  $\alpha$ -ТКФ.

Дослідження [12] свідчать, що синтез  $\alpha$ -ТКФ може бути успішно здійснений за температур, значно нижчих за ті, які прогнозує фазова діаграма (рисунок 1.1). Зокрема, нагрівання аморфного фосфату кальцію з молярним співвідношенням  $\text{Ca/P} = 1,5$  у діапазоні температур 600–800 °С призводить до майже повного утворення  $\alpha$ -ТКФ. Водночас, при подальшому підвищенні температури до 900 °С відбувається перетворення матеріалу в чисту  $\beta$ -фазу ТКФ. Використання пламеневого синтезу також дозволяє отримувати  $\alpha$ -ТКФ при низьких температурах.

Термічне перетворення кристалічного  $\beta$ -ТКФ в  $\alpha$ -ТКФ є найпростішим і можливо найефективнішим способом синтезу  $\alpha$ -ТКФ[12].

Окрім згаданих методів, існують інші підходи до синтезу  $\alpha$ -трикальційфосфату ( $\alpha$ -ТКФ) Додатково, застосування інфрачервоної обробки (IR-синтез) або плазмових технологій дозволяє значно скоротити тривалість реакційного процесу, що зменшує ризик утворення небажаних фаз. Інфрачервона обробка забезпечує рівномірний нагрів і високу швидкість нагрівання, що особливо важливо для підтримання необхідної термічної динаміки у твердофазних реакція[6].

Для синтезу  $\beta$ -ТКФ використовується метод осадження з розчинів кальцію та фосфату з подальшою кальцинацією отриманого прекурсору. Контроль рН є важливим для формування чистої  $\beta$ -фази. Наприклад, підтримання рН 6,7 дозволяє отримати фазово чистий продукт, який при температурі понад 850°C перетворюється на стабільний  $\beta$ -ТКФ[16]. Крім того, введення легувальних елементів, таких як магній і стронцій, стабілізує  $\beta$ -фазу, підвищуючи її температуру переходу до  $\alpha$ -фази та забезпечуючи високу щільність та механічну міцність продукту[5, 8].

Альтернативні методи, такі як мікрохвильове спікання, скорочують час обробки та дозволяють зберегти дрібнозернисту структуру  $\beta$ -ТКФ. Це особливо важливо для пористих матеріалів, які використовуються як імплантати. Легування також сприяє зменшенню розміру зерен і підвищенню біосумісності[8].

### 1.2.3. $\beta$ -Трикальційфосфат

$\beta$ -Трикальційфосфат ( $\beta$ -ТКФ) є стабільною при звичайних умовах формою трикальційфосфату, яка характеризується ромбоєдричною кристалічною структурою (просторова група R3c). Ця структура забезпечує компактне пакування іонів кальцію та фосфату, що зумовлює його нижчу розчинність та хімічну реактивність порівняно з  $\alpha$ -фазою. Густина  $\beta$ -ТКФ становить приблизно 3.066 г/см<sup>3</sup> [13].  $\beta$ -ТСП демонструє вищу мікротвердість (4,5 ГПа) порівняно з  $\alpha$ -ТСП (3,5 ГПа) за однакової щільності[23].

Кристалічна структура  $\beta$ -ТКФ містить тригональні та тетрагональні координації іонів кальцію, які стабілізують решітку, роблячи її менш схильною до гідролізу у водних середовищах. Завдяки цим особливостям  $\beta$ -ТКФ має відносно повільну швидкість розчинення у фізіологічних умовах. Це сприяє тривалому збереженню матеріалу у твердому стані [13].

$\beta$ -ТКФ має високу термічну стабільність до температури переходу в  $\alpha$ -фазу. При кімнатній температурі матеріал залишається стабільним завдяки низькій енергії активації фазового перетворення, що робить його корисним для застосувань, які потребують довготривалої хімічної інертності.

### 1.2.4. $\alpha'$ -Трикальційфосфат

$\alpha'$ -Трикальційфосфат ( $\alpha'$ -ТКФ) є високотемпературною поліморфною формою трикальційфосфату, яка стабільна лише за температур понад 1430°C. Його фізичні властивості визначаються специфікою кристалічної структури, яка відрізняється від інших форм ТКФ. При охолодженні нижче цієї температури  $\alpha'$ -ТКФ швидко переходить у  $\alpha$ -фазу [11].

Кристалічна структура  $\alpha'$ -ТКФ є проміжною між  $\alpha$ - та  $\beta$ -фазами за ступенем симетрії та упаковкою іонів. Вона характеризується моноклінною системою у якій відбувається специфічне розташування кальцієвих катіонів і фосфатних аніонів у решітці. Це забезпечує іншу густину порівняно з  $\alpha$ -фазою[14].

### 1.3. Домішки у ТКФ

Домішки у трикальційфосфаті значно впливають на його фізичні властивості, термічну поведінку та фазову стабільність. Зміни викликаються ізовалентними або гетеровалентними замінами катіонів і аніонів у кристалічній решітці, що модифікує такі параметри, як щільність, термічну стійкість, швидкість розчинення, і навіть кінетику фазових переходів[6].

Катіонні домішки, наприклад, іони магнію ( $Mg^{2+}$ ), стронцію ( $Sr^{2+}$ ), цинку ( $Zn^{2+}$ ), або рідкісноземельні елементи, можуть заміщати іони кальцію ( $Ca^{2+}$ ) у кристалічній решітці трикальційфосфату. Це призводить до зміни параметрів ґратки, зменшуючи або збільшуючи її об'єм залежно від розмірів іона-домішки. Наприклад,  $Mg^{2+}$ , який має менший радіус, ніж  $Ca^{2+}$ , зменшує об'єм ґратки та підвищує термічну стабільність  $\beta$ -ТКФ, також впливаючи на процес переходу у  $\alpha$ -фазу. З іншого боку,  $Sr^{2+}$ , більший за розміром, розширює параметри ґратки та сприяє підвищенню розчинності матеріалу[6].

Аніонні домішки, такі як фторид ( $F^-$ ), хлорид ( $Cl^-$ ), або карбонат ( $CO_3^{2-}$ ), впливають на полярність і стабільність зв'язків у фосфатній групі. Наприклад, введення фторидів знижує енергію активації фазових перетворень і може стабілізувати  $\beta$ -фазу навіть при температурах, близьких до  $1150^\circ C$ , де зазвичай формується  $\alpha$ -фаза. Карбонатні домішки, з іншого боку, можуть впливати на морфологію частинок, сприяючи утворенню більш аморфної структури, що збільшує розчинність [6]. Аніонні домішки змінюють пористість матеріалу та його поверхневу енергію. Зокрема, введення сульфатів( $SO_4^{2-}$ ) під час обробки ТКФ дозволяє підвищити щільність синтезованого  $\beta$ -ТКФ, зменшивши пористість частинок. Фториди сприяють підвищенню швидкості кристалізації

ТКФ, але при цьому знижують загальну механічну міцність матеріалу, оскільки вони можуть порушувати регулярність структури [17].

Дослідження [15], присвячене впливу легування магнієм (Mg) на фазовий перехід між  $\beta$ - і  $\alpha$ -фазами у трикальційфосфатних (ТСР) біокераміках. Леговані магнієм ТКФ порошки синтезували методом твердофазної реакції з використанням  $\text{CaCO}_3$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  та  $\text{MgO}$ . Концентрація Mg варіювала до 9,1 мол.%, а співвідношення  $(\text{Ca}+\text{Mg})/\text{P}$  підтримувалося на рівні 1,5. Суміші піддавали гомогенізації, сушінню та кальцинації при 1000 °С протягом 30 годин. Легування Mg підвищує температуру переходу  $\beta \rightarrow \alpha$ : для складу з 9,1 мол.% Mg ця температура перевищує 1550 °С. Mg сповільнює кінетику переходу  $\beta \rightarrow \alpha$  під час нагрівання, що сприяє збереженню стабільності  $\beta$ -фази. Зразки, леговані Mg, демонструють зворотний перехід  $\alpha \rightarrow \beta$  навіть після швидкого охолодження. Mg сприяє кінетичній активації цього процесу. У зразках з високим вмістом Mg (до 9,1 мол.%) спостерігається значна стабілізація  $\beta$ -фази. Робота [15] демонструє, що легування магнієм значно впливає на термічну поведінку ТСР. Mg підвищує стабільність  $\beta$ -фази, гальмує перехід  $\beta \rightarrow \alpha$  та сприяє зворотному переходу  $\alpha \rightarrow \beta$  під час охолодження та відпалу.

Дослідження [22], присвячене застосуванню технології flash спікання для консолідації трикальційфосфатних порошків, зокрема легованих магнієм. Основною метою роботи було вивчення впливу Mg на фазові переходи  $\beta \rightarrow \alpha$ , електричну провідність, термічну стабільність і механізми ущільнення ТСР при flash спіканні. Були отримані такі результати: леговані магнієм порошки мали менший розмір частинки (6 нм), ніж нелеговані (9 нм). Mg інгібує кристалізацію  $\beta$ -ТСР і знижує енергію активації для переходу  $\text{CDHA} \rightarrow \beta$ -ТСР. Mg-заміщення підвищує провідність зразків, сприяючи швидшому досягненню умов flash ефекту. Flash спікання зменшило час ущільнення до секунд, при цьому температура залишалася нижчою за критичну для переходу  $\beta \rightarrow \alpha$ . У зразках з магнієм після спікання була відсутня  $\alpha$ -фаза, тоді як у нелегованих залишалася значна частка  $\approx 39\%$ .

Дослідження[23], присвячене впливу заміщення магнію на фізико-хімічні властивості порошків трикальційфосфату. Основною метою роботи було вивчення впливу Mg на фазові переходи, мікроструктуру, щільність і процеси спікання порошків кальційфосфату. Порошки кальційфосфату з різним вмістом Mg (1, 1.5 та 4.5 мол.%) синтезували мокрим хімічним методом з використанням. Отримані порошки висушували при температурах 750–1050 °С. Дослідження[23] показало, що включення Mg у структуру ТСП стабілізує  $\beta$ -фазу, підвищуючи температуру переходу  $\beta \rightarrow \alpha$  до 1330 °С для зразків з 4.5 мол.% Mg зменшує температуру перетворення CDHA  $\rightarrow \beta$ -ТСП та прискорює цей перехід. Порошки з високим вмістом Mg демонструють менші кристалічні домени і вищу питому поверхню. При збільшенні температури до 1050 °С частинки починають агломеруватися, формуючи щільну структуру з пористістю, що рівномірно розподілена. Леговані Mg порошки демонструють вищу щільність і більш рівномірну усадку під час спікання. Лінійна усадка при 1000 °С для порошків з 4.5 мол.% Mg досягає 19%, що значно вище, ніж для нелегованих зразків. Mg прискорює процес ущільнення.

Праця [24], присвячене виготовленню і  $\alpha$ - і  $\beta$ -фаз трикальційфосфатної кераміки із застосуванням різних методів синтезу та впливу магнію (Mg) на властивості цих матеріалів. Основною метою роботи було вивчення впливу Mg на фазовий перехід  $\beta \rightarrow \alpha$ , мікроструктуру, щільність і стабільність ТСП при високотемпературному спіканні. Початкові порошки склалися з гідроксиапатит, дикальційфосфату та кальцію карбонату. Легування Mg здійснювали шляхом додавання магній-оксиду, -хлориду, -нітрату, -сульфату. У результаті: Перехід  $\beta \rightarrow \alpha$  починається за температури понад 1200 °С. Легування Mg підвищує цю температуру до 1380 °С для зразків з 5% MgO. Додавання Mg стабілізує  $\beta$ -фазу, що сприяє уникненню фазового переходу навіть за високих температур. Леговані зразки демонструють рівномірну мікроструктуру з меншими зернами ( $\approx 2$   $\mu\text{m}$  для зразків з 3% MgO) порівняно з нелегованими зразками ( $\approx 3,5$   $\mu\text{m}$ ). Вміст Mg понад 3% призводить до утворення рідкої фази, що сприяє ущільненню, але створює нерівномірну

мікроструктуру. Реакційне спікання забезпечує більшу щільність порівняно зі спіканням попередньо кальцинованих порошків.  $Mg(NO_3)_2$  та  $Mg(C_2H_3O_2)_2$  забезпечують рівномірний розподіл Mg і не залишають небажаних залишків. Використання  $MgCl_2$  призводить до утворення хлорованих апатитів, що знижують біосумісність.

#### 1.4. Використання ТКФ

Трикальційфосфат є багатофункціональним матеріалом із широким спектром застосувань у регенеративній медицині, ортопедії та біотехнологіях. Його адаптивність до модифікацій і здатність стимулювати біологічні процеси роблять його важливим інструментом у сучасній медицині.

Кісткові цементи на основі ТКФ використовуються для заповнення дефектів у кістках. Вони вводяться у вигляді пасти, що твердіє, утворюючи брушит або кальцій-дефіцитний гідроксиapatит. Апатитовий цемент має кращі властивості через схожість з біоapatитом[6].

$\beta$ -ТКФ є матеріалом, що забезпечує необхідну кількість іонів кальцію для формування нової кісткової тканини, але його використання обмежене недостатньою остеоіндуктивністю та низькими механічними властивостями. Для покращення характеристик  $\beta$ -ТКФ його комбінують із іншими матеріалами, наприклад, гідроксиapatитом. Змішування  $\beta$ -ТКФ з ГА формує кальцій фосфат, який підвищує механічну міцність і біологічну активність матеріалу [18]. У роботі В.М. Шимона та колег досліджено регенерацію кісткових дефектів у лабораторних тварин при використанні двофазного біоматеріалу, що включає  $\beta$ -трикальційфосфат і гідроксиapatит. Результати показали високу остеоіндуктивність матеріалу, що сприяє утворенню щільного кістково-керамічного блоку. Матеріал не викликав запальних реакцій і мав низьку біорезорбційну активність, що дозволяє використовувати його для довгострокового заповнення дефектів [19].

### 1.5. Кераміки на основі ТКФ

Метою роботи [20], було дослідження теплових і ущільнювальних процесів у пресовках з некальцинованих (UPC) і попередньо кальцинованих (CPC) порошоків фосфату кальцію. Автори використали реакційне та конвенційне спікання для оцінки ефективності формування щільних керамічних структур. Порошки отримували шляхом нітратного синтезу з молярним співвідношенням  $\text{Ca/P} = 1:1$ , після чого вони піддавалися гідролізу. Некальциновані порошки мали фазу аморфного фосфату кальцію з  $\text{Ca/P} > 1.5$ , тоді як кальциновані порошки після нагрівання при  $700\text{ }^\circ\text{C}$  склалися переважно з кальцій-дефіцитного гідроксіапатиту з незначними домішками  $\beta$ -TSP і  $\beta$ -CSP. Преси створювали шляхом пресування порошоків за тиску  $100\text{ МПа}$ . Зразки нагрівали зі швидкістю  $4.3\text{ }^\circ\text{C/хв}$  до  $1100\text{ }^\circ\text{C}$ . Фазовий склад та структуру оцінювали за допомогою рентгенівської дифракції (XRD), інфрачервоної спектроскопії (IR), термогравіметричного аналізу (TG-DTA) та дилатометрії. Дослідження [20] демонструє переваги реакційного спікання над конвенційним методом для створення щільних керамік на основі гідролізованих порошоків фосфату кальцію. Реакційне спікання забезпечує ефективне ущільнення та формування фаз HA/ $\beta$ -TSP при нижчих температурах, що сприяє мінімізації росту зерен та покращенню механічних характеристик. Метод має значний потенціал для промислового застосування завдяки простоті впровадження та використанню доступних сировинних матеріалів.

Робота [21], присвячена синтезу, характеристиці та оцінці пористих керамічних  $\beta$ -TSP матриць із додаванням магнію (Mg) для біомедичного застосування, зокрема для регенерації кісткової тканини. Основна увага приділяється впливу концентрації Mg на фізико-хімічні властивості  $\beta$ -ТКФ, структуру, пористість і біодеградацію в умовах, що імітують людське тіло. Порошки апатитового трикальційфосфату із різним вмістом Mg синтезували методом осадження з використанням  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$  і  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . Підготовлені порошки піддавали термічному аналізу (DTA), дослідженням рентгенівської

дифракції (XRD) і спектроскопії (FT-IR). Пористі матриці виготовляли методом піногенерації з наступним спіканням при 1150 °C протягом 2 годин. Аміачний гідрокарбонат використовували як піноутворювач для створення мікро- та макропор. Включення Mg у структуру  $\beta$ -ТКФ стабілізувало фазу  $\beta$  до температури 1360 °C та збільшило питому поверхню порошків (91,3–104,2 м<sup>2</sup>/г). Mg заміщував Ca у кристалічній структурі, що сприяло зменшенню розмірів частинок і покращенню ущільнення при спіканні. Пористі зразки мали бімодальну пористість: макропори (100–800 мкм) сприяли проникненню рідин і росту тканин, тоді як мікропори (кілька мікронів) збільшували площу поверхні та шорсткість, сприятливу для адгезії клітин. У зразках із вищим вмістом Mg спостерігалася швидша початкова швидкість вивільнення Mg-іонів. Вивільнення Mg і Ca іонів сприяло утворенню апатиту на поверхні зразків, що підтверджує їхню біоактивність. Пористі  $\beta$ -ТКФ матриці зберігали структурну цілісність протягом трьох тижнів у SBF, забезпечуючи достатні механічні властивості для неруйнівних навантажень у кістковій інженерії. Дослідження [21] показало, що включення магнію в  $\beta$ -ТСП матриці покращує їхню біоактивність, сприяє утворенню апатиту та забезпечує контрольоване вивільнення Mg-іонів. Пориста структура матриць забезпечує ефективно проникнення рідин, адгезію клітин і ріст нової тканини.

## 2. Експериментальна частина

### 2.1 Вихідні матеріали

В роботі досліджували керамічні зразки двох типів. «Вихідні» зразки отримували з порошку аморфного фосфату кальцію (АФК), який синтезували методом, що був розроблений на кафедрі фізики твердого тіла Харківського національного університету імені В. Н Каразіна [25]. Реагенти для такого синтезу: тетрагідрату нітрату кальцію,  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , та гідрофосфату амонію,  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  характеризувалися чистотою «чда». Для зразка «з домішкою Mg» застосовували  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  з чистотою «хч». Як показали результати енерго-дисперсійного аналізу, що наведені в попередній роботі основною домішкою в цьому реагенті є марганець. Було виявлено, що Mg в такому зразку знаходиться в кількості приблизно 0,25 ат. %.

Для дослідження впливу домішок на властивості метастабільного  $\alpha$ -трикальційфосфату порошку АФК без та з домішкою магнію отримували циліндричні пресовки під тиском 100 МПа/м<sup>2</sup> з початковим діаметром 7.2 мм. Нумерували та вимірювали діаметр, висоту, та масу пресовок обох типів (Таблиці 2.1, 2.2). Далі зразки нагрівали в муфельній електропечі з швидкістю нагріву 5 °С/хв. Керамічні зразки отримували гартуванням на повітрі за температур 700, 750, 800, 850 та 900 °С. Такі параметри термічної обробки були обумовлені раніше отриманими результатами, які показали, що саме в цьому інтервалі температур АФК кристалізується в метастабільний  $\alpha$ -ТСП, який потім поступово перетворюється в  $\beta$  поліморфну модифікацію [25]. Для дослідження впливу домішок магнію зразки досліджували методами термогравіметрії (ТГ) та диференціальної термогравіметрії (ДТГ). Виміряні лінійна, об'ємна усадки, відносна щільність та твердість зразків.

Таблиця 2.1

Характерні параметри «вихідного зразка» до та після спікання за різної температури

T, °C	d <sub>0</sub> , мм	d <sub>1</sub> , мм	Δd/d <sub>0</sub> , %	h <sub>0</sub> , мм	h <sub>1</sub> , мм	Δh/h <sub>0</sub> , %	m <sub>0</sub> , г	m <sub>1</sub> , г	Δm/m <sub>0</sub> , %	V <sub>0</sub> , мм <sup>3</sup>	V <sub>1</sub> , мм <sup>3</sup>	ΔV/V <sub>0</sub> , %	ρ <sub>0</sub> , г/см <sup>3</sup>	ρ <sub>1</sub> , г/см <sup>3</sup>	Δρ/ρ, 0, %
700	7,2	6,1	15,3	1,95	1,45	25,6	0,077	0,06	21,3	79,4	42,4	46,6	0,97	1,43	32,18
750	7,2	6,11	15,1	1,775	1,42	20	0,074	0,058	21,9	72,2	41,6	42,4	1,03	1,39	26,24
800	7,2	6,08	15,6	1,77	1,42	19,8	0,075	0,059	21,8	72,0	41,2	42,78	1,04	1,42	26,88
850	7,2	6,08	15,6	1,74	1,4	19,5	0,075	0,059	21,8	70,8	40,6	42,6	1,06	1,44	26,64
900	7,2	6,06	15,8	1,77	1,32	25,4	0,072	0,056	21,9	72,0	38,1	47,2	0,99	1,47	32,36

Таблиця 2.2

Характерні параметри «з домішкою Mg» до та після спікання за різної температури

T, °C	d <sub>0</sub> , мм	d <sub>1</sub> , мм	Δd/d <sub>0</sub> , %	h <sub>0</sub> , мм	h <sub>1</sub> , мм	Δh/h <sub>0</sub> , %	m <sub>0</sub> , г	m <sub>1</sub> , г	Δm/m <sub>0</sub> , %	V <sub>0</sub> , мм <sup>3</sup>	V <sub>1</sub> , мм <sup>3</sup>	ΔV/V <sub>0</sub> , %	ρ <sub>0</sub> , г/см <sup>3</sup>	ρ <sub>1</sub> , г/см <sup>3</sup>	Δρ/ρ, 0, %
700	7,2	6,2	13,9	2,36	2,12	10,2	0,11	0,088	19,17	96,1	63,97	33,4	1,135	1,38	17,59
750	7,2	6,15	14,6	2,37	2,05	13,5	0,11	0,087	18,99	96,4	60,9	36,9	1,14	1,43	22,09
800	7,2	6,17	14,3	2,27	1,96	13,7	0,1	0,08	19,3	92,4	58,6	36,6	1,13	1,43	21,4
850	7,2	6,06	15,8	2,32	1,96	15,5	0,11	0,09	19,2	94,4	56,5	40,12	1,117 45	1,509 9	25,97 9
900	7,2	6,09	15,4	2,25	1,92	14,7	0,1	0,08	19,4	91,2	55,9	38,9	1,13	1,49	24,24

## 2.2. Результати та обговорення

Криві зміни маси «вихідного» та «з домішкою Mg» мають вигляд, характерний для аморфного фосфату кальцію, що отримали методом осадження з водних розчинів. Загальна втрата маси «вихідного» зразка склала 21,2 %. Зміна маси зразка «з домішкою Mg» дещо менше — 18,5 % (Рис. 2.1.). Порівняно невеликі значення цього показника пояснюються ліофілізаційною сушкою зразків, яка ефективніше прибирає абсорбовану воду порівняно з конвекційною сушкою в сушільній шафі за температури 60 °С. в діапазоні температур від 20 до 750 °С (Рис. 2.1.). Аналіз кривої ДТГ показав, що основна втрата маси відбувається в інтервалі температур від 20 до 300 °С в обох зразках (Рис. 2.2.). Відомо, що в цьому діапазоні температур відбувається виділення адсорбованої та структурної води [26]. Подальше нагрівання приводить лише до незначної зміни маси (приблизно 2%). На кривій ДТГ наявні періодичні осциляції, які важко прив'язати до якось термічного процесу. Оскільки якісний та кількісний характер кривих обох зразків однаковий можна припустити, що домішка Mg має атомарний характер, а не створює окрему фазу. Таке припущення підтверджується раніше отриманими результатами рентгенофазового аналізу. На дифрактограмах не було виявлено максимумів, що належать магнійвмісній домішковій фазі.

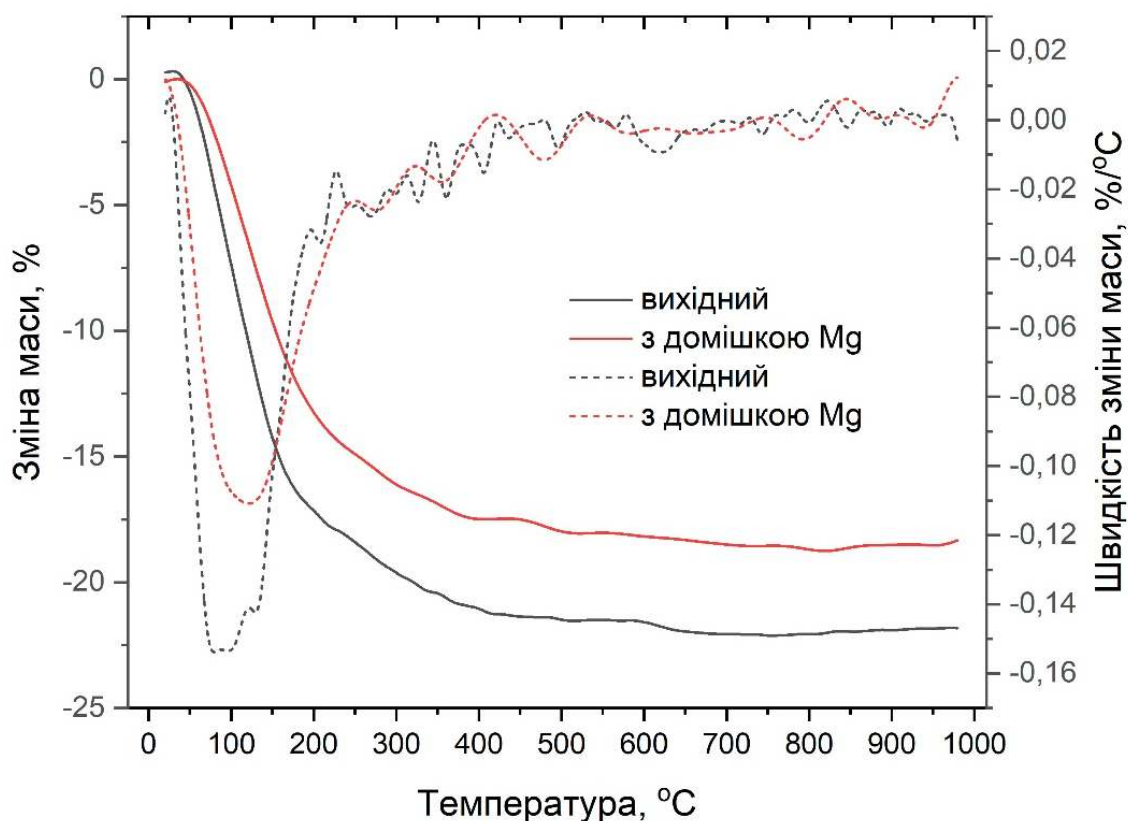


Рис. 2.1. Криві зміни маси та швидкості втрати маси зразків.

Для дослідження механічних характеристик кераміки, що отримали за різної температури проаналізували лінійну усадку зразків. Виявили, що лінійна усадка при 700 °C зразка «з домішкою Mg» в 2,5 рази менше усадки «вихідного» зразка (10,2 % проти 25,6 %). Якісний характер залежностей також суттєво відрізняється. Так лінійна усадка зразка «з домішкою Mg» лінійно зростає до 15% при нагріванні до 850 °C і майже не змінюється при 900 °C. Лінійна усадка «вихідного» зразка навпаки зменшується до 20 % відсотків при 750 °C до 850 °C майже не змінюється і тільки при 900 °C збільшується до початкового значення на 25 %.

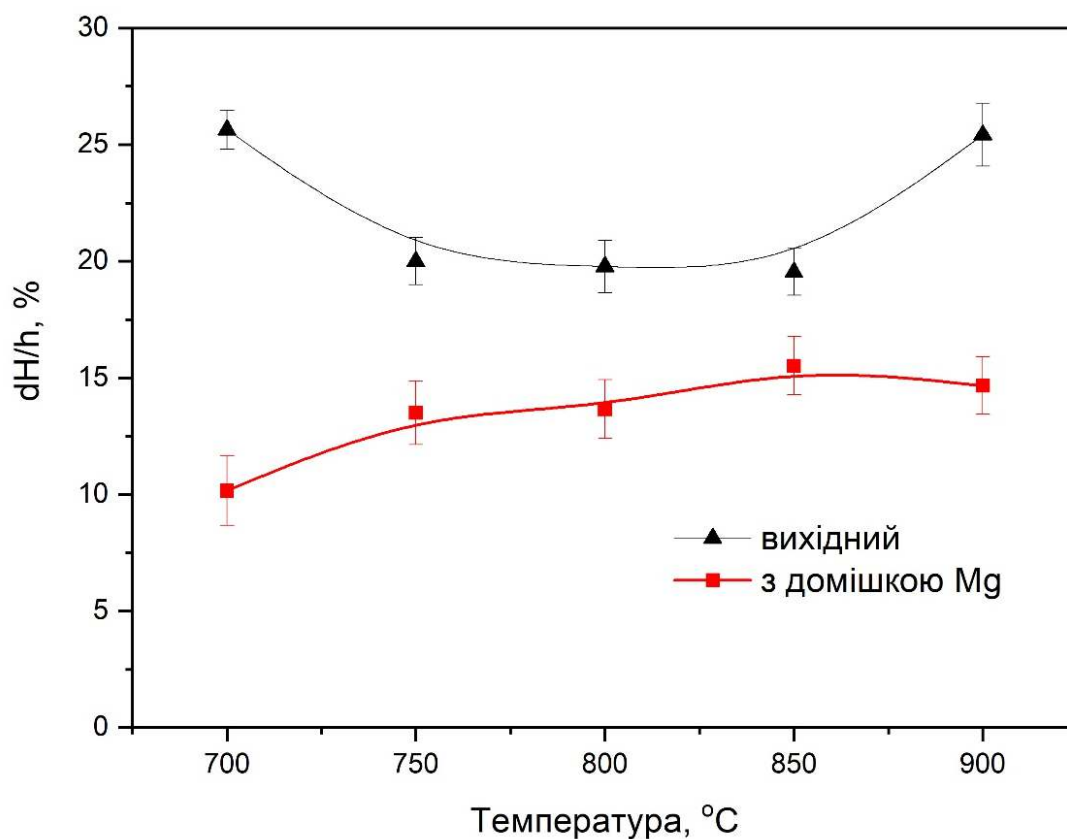


Рис. 2.2. Залежність лінійної усадки зразків від температури

Аналіз результатів об'ємної усадки зразків показав, що вона має той самий якісний характер (Рис. 2.3.). Такий самий характер кривих вказує на те, що це не результат похибки вимірювання. Базуючись на результатах рентгенофазового аналізу, отриманих для зразків в попередній роботі можна припустити, що така залежність лінійної та об'ємної усадок викликані змінами складу зразків. Поступове збільшення усадки зразка «з домішкою Mg» пов'язано з тим, що в присутності домішок Mg аморфний фосфат кальцію кристалізується в однофазну систему, що складається виключно з  $\beta$ -ТКФ. При збільшенні температури зерна  $\beta$ -ТКФ поступово спікаються, пористість зменшується, що дає лінійне збільшення усадки. «Вихідний» зразок напроти кристалізується в  $\alpha$ -ТКФ, що при збільшенні температури переходить в  $\beta$ -ТКФ. Процес фазового переходу вочевидь викликає незначну від'ємну усадку (розпухання) зразку. І коли фазовий перехід закінчується, усадка продовжується як для однофазної системи.

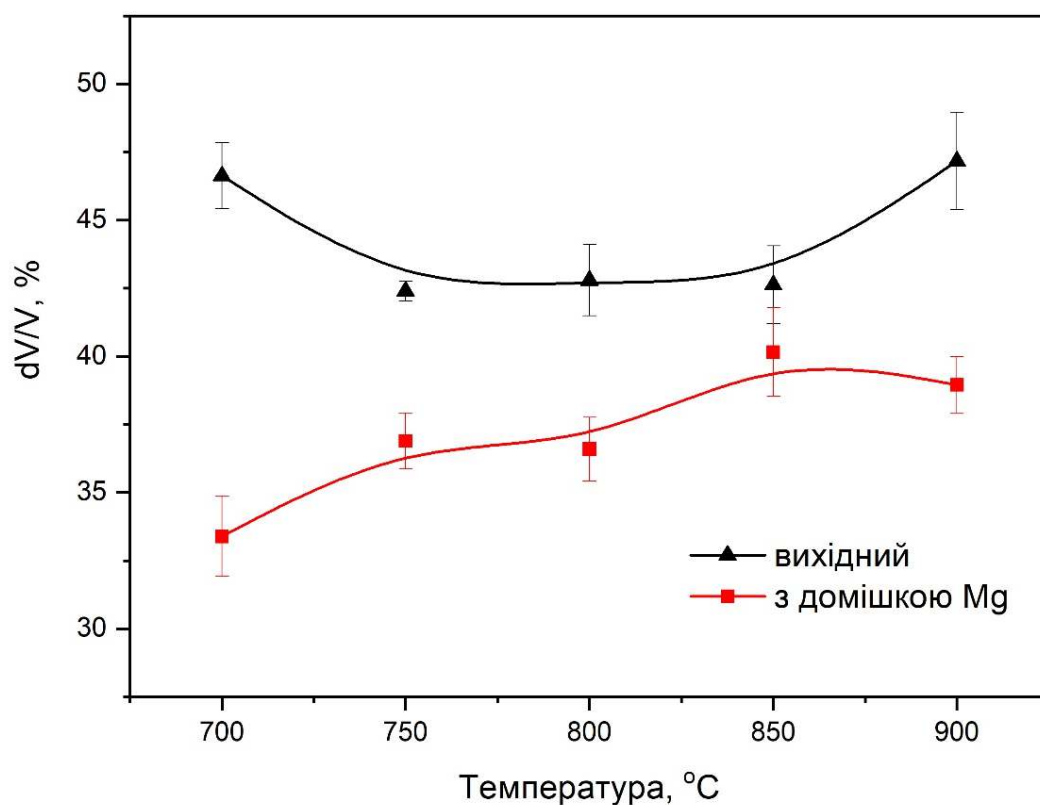


Рис. 2.3. Залежність об'ємної усадки зразків від температури

Зміна маси пресовок повністю відповідає результатам термогравіметрії зразків. В інтервалі температур 700–900  $^{\circ}\text{C}$  маса майже не змінюється. Зміна маси та як і на кривих ТГ складає 21,9 % для «вихідного» зразка і 18,9 % для зразка «з домішкою Mg» (Рис. 2.4.).

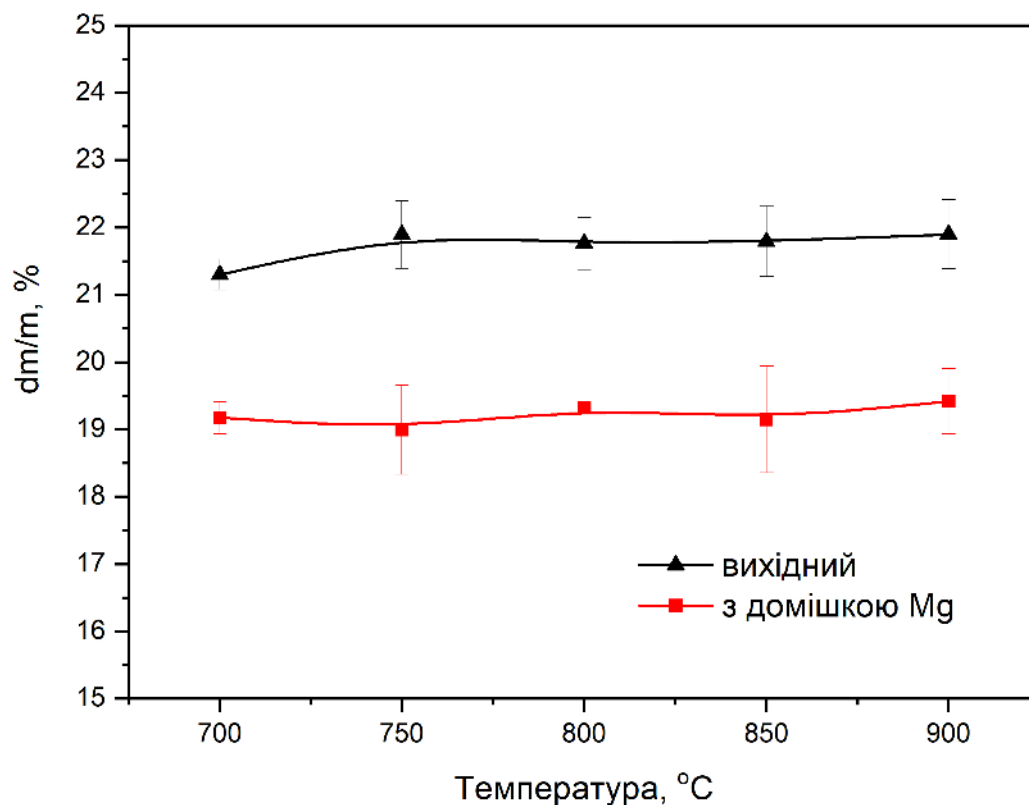


Рис. 2.4. Залежність зміни маси пресовок від температури

Щільність зразків в інтервалі температур 700–900 °C майже не змінюється (Рис. 2.5.). Для «вихідного» зразка вона збільшується в 1,4 рази з 1,02 г/см<sup>3</sup> до 1,43 г/см<sup>3</sup>. Зразок «з домішкою Mg» мав більшу початкову щільність, що склала 1,12 г/см<sup>3</sup>. Кінцева щільність також більша 1,51 г/см<sup>3</sup> (збільшення у 1,34 рази). Така невелика розбіжність скоріш за все пов'язана з різницею щільності двох поліморфних модифікацій ТКФ: 2.86 г/см<sup>3</sup> для α-ТКФ і 3.07 г/см<sup>3</sup> для β-ТКФ [27]. Величина щільності зразків вдвічі менша за теоретичну вказує на великий процент пористості зразків. Очевидно, що для отримання більш щільної кераміки потрібно збільшити час витримки зразків.

Залежність відносної щільності зразків від температури має такий самий характер, що і лінійна та об'ємна усадки (Рис. 2.6.). «Вихідний» зразок ущільнюється майже на 35 %, тоді як зразок «з домішкою Mg» лише на 25 % від початкових значень.

Наявність великої кількості пор підтверджує так і залежність мікротвердості зразків від температури (Рис. 2.7.).

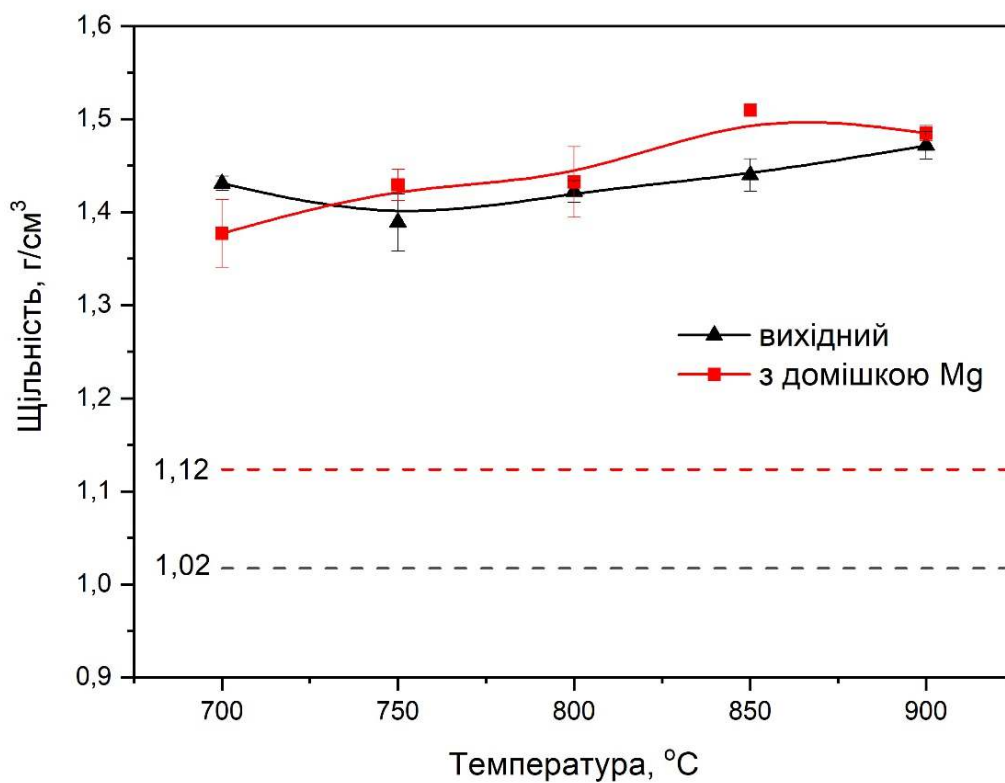


Рис. 2.5. Залежність щільності зразків від температури

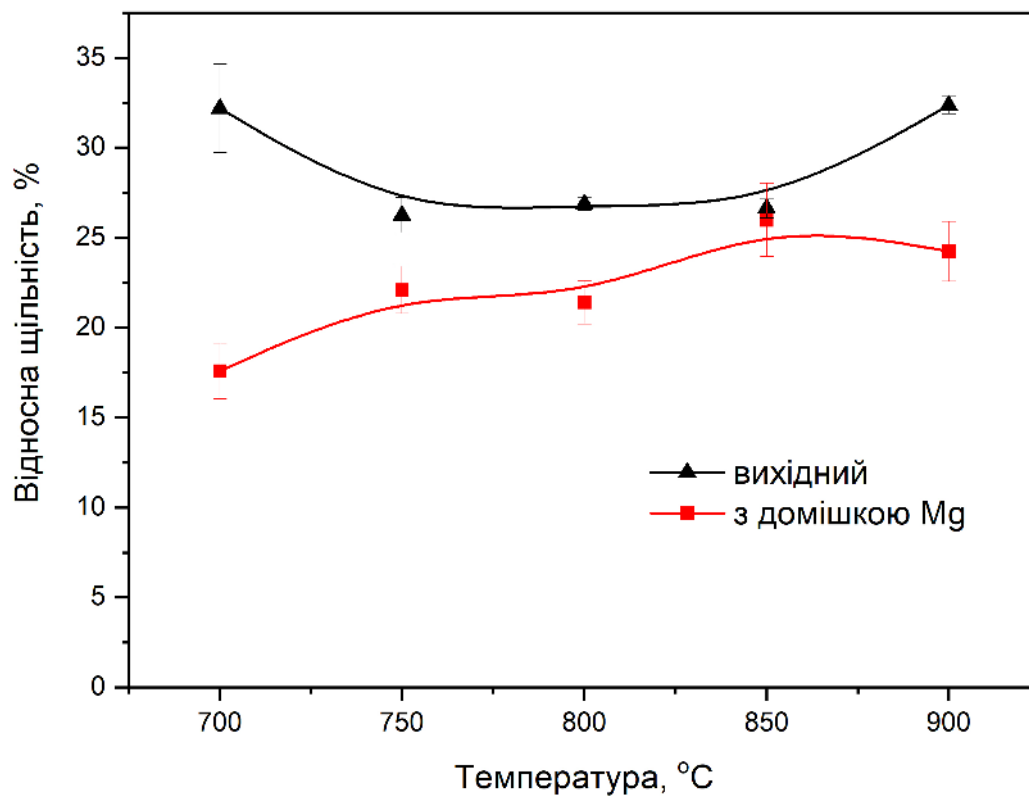


Рис. 2.6. Залежність відносної щільності зразків від температури

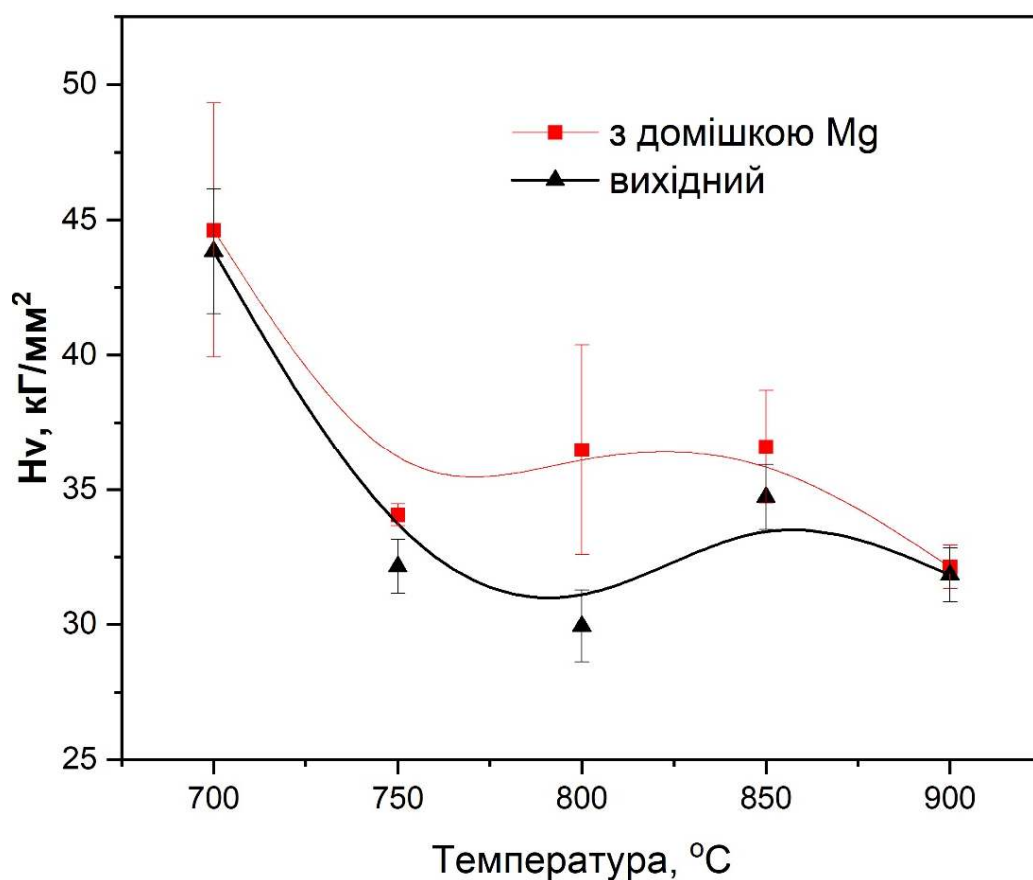


Рис. 2.7. Залежність мікротвердості зразків від температури

Твердість за Вickersом визначали за допомогою мікротвердоміра ПМТ-3. Навантаження складало 0,195 кгс. Для кожного зразка робили 3-5 уколів. Величина твердості при температурі 700 °C складала 44,5 кгс/мм<sup>2</sup> (0,44 ГПа). Wang *et al* повідомляли що твердість  $\beta$ -ТКФ, отриманого спіканням пресовок за температури 1100 °C упродовж 2 годин складає 0,63 ГПа [28]. Було виявлено зниження твердості до 31 кгс/мм<sup>2</sup> при збільшенні температури спікання до 900 °C. При цьому характер залежності майже не залежить від наявності домішок Mg. Низькі показники твердості пов'язали з великим процентом пористості зразків.

### Висновки

1. Досліджено вплив домішок Mg на властивості кераміки на основі метастабільного  $\alpha$ -трикальційфосфату.
2. Показано, що наявність домішок Mg зменшує величину лінійної та об'ємної усадки.
3. Розпухання зразків без домішок Mg пов'язали з фазовим переходом  $\alpha$ -ТКФ в  $\beta$ -ТКФ.
4. Досліджено залежність щільності та мікротвердості кераміки на основі метастабільного  $\alpha$ -трикальційфосфату в залежності від температури спікання. Низькі показники твердості пов'язали з великим процентом пористості зразків

### Список використаних джерел

1. Dorozhkin S. V., Epple M. Biological and Medical Significance of Calcium Phosphates. *Angewandte Chemie International Edition*. 2002. Vol. 41, no. 17. P. 3130–3146.
2. Dorozhkin S. V. Calcium orthophosphates: occurrence, properties, biomineralization, pathological calcification and biomimetic applications. *Biomatter*. 2011. Vol. 1, no. 2. P. 121–164.
3. Optical characterisation of rare earths in natural fluorapatite / E. Cantelar et al. *Journal of Alloys and Compounds*. 2001. P. 851–854.
4. Kreidler E.R., Hummel F.A. Phase relationships in the system SrO–P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> and the influence of water vapor on the formation of Sr<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>9</sub>. *Inorg. Chem*. 1967.
5. Influence of dopants on thermal stability and densification of  $\beta$ -tricalcium phosphate powders/ Nicolas Somers et al. *Open Ceramics*. 2021
6. Зиман З. З. Кальцій-фосфатні біоматеріали : навчальний посібник. Харків : ХНУ ім. В. Н. Каразіна, 2018. 288 с.

7. Beta tricalcium phosphate ( $\beta$ -TCP): A scientific and technological mapping/ Farias J. et al. American Journal of Engineering Research (AJER). 2022. Vol. 11, no. 06. P. 125-138.
8. Characterization of Beta-Tricalcium Phosphate ( $\beta$ - TCP) Produced at Different Process Condition/ Kamrun Nahar U. et al. Journal of Bioengineering & Biomedical Science. 2017
9. Preparation and properties of  $\alpha$ -tricalcium phosphate microspheres by spray drying/ C. O. Renó. et al. Cerâmica 65. 2019. P. 599-604
10. TCP Doped with Metal Ions Reinforced with Tetragonal and Cubic Zirconia/ Vanessa M. Ferro et al. Biomimetics. 2023.
11.  $\alpha$ -tricalcium phosphate synthesis from amorphous calcium phosphate: structural characterization and hydraulic reactivity/ T. Martinez et al. Journal of Materials Science.
12. Xilin Yin, Stott M. J.  $\alpha$  - and  $\beta$  -tricalcium phosphate: A density functional study. Physical review. T. 68.
13.  $\beta$ -Tricalcium Phosphate for Bone Substitution: Synthesis and Properties/ Marc Bohner et al. SSRN Electronic Journal. 2020
14. The Properties of Sintered Calcium Phosphate with  $[Ca]/[P] = 1.50$ / Hung, I. M. et al. International Journal of Molecular Sciences. 2012. Vol. 13, no. 10.
15. Matteo Frasnelli, Vincenzo M. Sglavo. Effect of  $Mg^{2+}$  doping on beta–alpha phase transition in tricalcium phosphate (TCP) bioceramics. Acta Biomaterialia. 2016. Vol. 33. P. 283-289.
16. Арсад М. С. М., Хунг Л. К. Синтез і характеристика наночастинок гідроксіапатиту та  $\beta$ -трикальційфосфату // Матеріали 2-ї міжнародної конференції з біотехнології та харчової науки. IPCBEE. 2011. Vol. 7. С. 184–188.
17. Influence of dopants on thermal stability and densification of  $\beta$ -tricalcium phosphate powders/ Nicolas Somers et al. HAL. 2023.
18. Liu, B., & Lun, D.-X. Current application of  $\beta$ -tricalcium phosphate composites in orthopaedics // Orthopaedic Surgery. 2012. P 139–144.

19. Морфологічні особливості трикальційфосфату, його використання для заповнення кісткових порожнин // Шимон В. М. та ін. Науково-практичний журнал для педіатрів та лікарів загальної практики – сімейної медицини. 2017. С. 49–53.
20. Effect of thermal and densification processes on reaction and conventional sinterings of a hydrolyzed calcium phosphate phase// Zyman, Z. et al. *Ceramics International*. 2022. 48, P. 6716–6721.
21. Development of Mg-containing porous  $\beta$ -tricalcium phosphate scaffolds for bone repair// Kristine Salma-Ancane et al. *Ceramics International*. 2015. 41. P. 4996-5004.
22. Flash sintering of Mg-doped tricalcium phosphate (TCP) nanopowders// M. Frasnelli et al. *Journal of the European Ceramic Society*. 2019. 39. P. 3883-3892.
23. Influence of Mg-substitution on the physicochemical properties of calcium phosphate powders// J. Marchi et al. *Materials Research*. 2007. 42 P. 1040–1050.
24. Preparation of  $\alpha$  - and./  $\beta$  -Tricalcium Phosphate Ceramics, with and without Magnesium Addition// Roger Famery et al. *Ceramics International*. 1994. 20. P. 327-336.
25. Zyman Z. Crystallization of tricalcium phosphates from a hydrolyzed carbonated calcium phosphate / Z. Zyman, A. Goncharenko, D. Rokhmistrov // *Journal of Crystal Growth*. — 2022. — Vol. 583. — Article number: 126544.
26. Zyman, Z., Epple, M., Rokhmistrov, D., Glushko, On impurities and the internal structure in precipitates occurring during the precipitation of Nanocrystalline calcium phosphate. V. *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik*, 2009, 40(4), 297–301.
27. Lide D. R. *The CRC handbook of chemistry and physics*. 86th ed. / D. R. Lide. — Florida : Boca Raton, CRC, 2005. — P. 750–752.
28. Wang C X, Zhou X, Wang M (2004), 'Influence of sintering temperatures on hardness and Young's modulus of tricalcium phosphate bioceramics by nanoindentation technique, *Materials Characterization*, 52(4/5), 301–307.