

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.
« » червень 2025 р.

Оцінка « »
Голова ДЕК
« » червень 2025 р.

Зінченко Олена Вячеславівна

Термічна поведінка аморфного фосфату кальцію в різних атмосферах відпалу

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

Науковий керівник – доцент
кафедри фізики твердого тіла
кандидат фіз.-мат. наук, Гончаренко
Антон Володимирович

Рецензент – доцент кафедри
експериментальної фізики,
кандидат фіз.-мат. наук, доцент
Шурінова Олена Володимирівна

Харків 2025

ВСТУП

Фосфати кальцію (ФК) викликають великий інтерес як біоматеріал та мають широке використання у біомедицині, матеріалознавстві, регенеративній медицині завдяки високій біосумістності та властивості інтеграції з живими тканинами в організмі людини. Людська кістка складається з органічної та неорганічної компоненти. Неорганічна компонента є дефіцитною за кальцієм, низько кристалічною, зазвичай нестехіометричною та вмістить карбонат (СаР) за хімічною структурою, це дуже близько до гідроксиапатиту (НА), який широко використовується для виготовлення кальцій-фосфатних цементів, імплантів. Але НА має досить повільну швидкість розчинення через що заміщення кісткової тканини займає тривалий час [1].

Аморфний фосфат кальцію (АСР) є метастабільним, має високі реакційні здібності пов'язанні з його некристалічною природою. Достатньо уваги АСР приділяють через його високі розчинні властивості у твердій фазі, які пов'язані з мікрозернистою структурою та відсутністю періодичного далекого порядку, який призводить до утворення структурних дефектів. В залежності від температури відпалу АСР може переходити у α – або β – трикальційфосфат (ТСР) фазу. Процеси переходу фазових перетворень залежать також від атмосфери, в якій відбувається відпал, бо це впливає на механізми кристалізації, склад кінцевої фази та морфологію кінцевого матеріалу.

Дослідження показали, що в інертному середовищі вдалося отримати стабілізацію фосфатних фаз при Са/Р~1,5 до 1,68 та появу нових фаз, які не утворюються при відпалі матеріалу на повітрі [2]. Саме тому більш глибоке розуміння процесів на мікро- та нанорівні є важливими для створення матеріалів з заздалегідь визначеними властивостями. Такий підхід може відкрити новий шлях, який дозволить керувати процесами кристалізації та спрямовано модифікувати властивості кінцевого продукту під конкретні завдання.

ЗМІСТ

ВСТУП	2
1. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ	4
1.1 Фосфати кальцію	4
1.2 Загальні відомості про аморфний фосфат кальцію.....	6
1.3. Влив параметрів атмосфери відпалу на характеристики фосфатів кальцію	8
2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА	14
2.1. Матеріали та методи	14
2.1 Результати та обговорення	16
ВИСНОВКИ.....	25
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	26

1. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ

1.1 Фосфати кальцію

Заміщення кісткової тканини за допомогою імплантів практикується досить тривалий час. Перші згадки датуються I-им віком до нашої ери, тоді це були коштовні метали: бронза, золото або дерев'яні протези; у часи середньовіччя використовували тваринні кістки, людські зуби, для фіксації кісток – металеві спиці та проволоки [3]; у XIX ст. перші спроби наукового підходу – перший металевий імплант для відновлення черепа, вивчення біосумісності золота, срібла, платини, використання magnesium, як тимчасового імпланту. Становлення сучасної імплантології відбулося у XX ст., у 1930 – 1950-х роках почали вироблення щелепно-лицьових імплантів зі сплавів кобальту, сталі [4]; 1952 рік відкриття остеоінтеграції титану; в 1960-х початок використання титанових дентальних імплантів [5]; наприкінці XX ст. з'явилися полімери, біокераміка (гідроксиапатит (НА), фосфати кальцію (ФК)). В сучасності відбувається процес становлення біоінженерії та функціональних поверхонь, для цього використовують ФК, біоскло для прискорення остеоінтеграції; використання стоволових клітин, регенеративна медицина, розсмоктуванні та гібридні матеріали [6].

Фосфати кальцію – це сполуки, що викликають великий інтерес у міждисциплінарній галузі наук, що охоплює хімію, біологію, медицину та геологію, через хімічну схожість з мінеральним складом кістки. В таблиці 1.1 подані види сполук ортофосфатів кальцію з їхніми хімічними формулами та стандартними скороченнями [7].

Через спільні характеристики з мінеральним складом кістки та властивості, такі як, біорозкладність, біодоступність, остеопровідність, біоматеріали активно використовують в медичній галузі. Біоматеріали можуть бути виготовлені у формі пористих гранул або кісткових цементів, які вводяться ін'єкційно [4].

Таблиця 1.1 – Види сполук ортофосфатів кальція [7]

Молярне співвідношення Ca/p	Сполука	Хімічна формула
0.5	Монокальційфосфат моногідрат (МСРМ)	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
1.0	Дигідрат дикальційфосфату (DCPD), мінерал брушит	$\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
1.0	Безводний дикальційфосфат (DCPA), мінерал монетит	CaHPO_4
1.33	Октокальційфосфат (ОСР)	$\text{Ca}_8(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
1.50	α – Трикальційфосфат (α – ТСР)	$\alpha - \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$
1.50	β – Трикальційфосфат (β – ТСР)	$\beta - \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$
1.20-2.20	Аморфний фосфат кальцію (АСР)	$\text{Ca}_x\text{H}_y(\text{PO}_4)_z \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $n = 3-4.5; 15-20\% \text{H}_2\text{O}$
1.5–1.67	Кальційдефіцитний гідроксиapatит (CDHA)	$\text{Ca}_{10-x}(\text{HPO}_4)_x(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{OH})_{2-x}$
1.67	Гідроксиapatит (НА)	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$
1.67	Оксиapatит (ОА або ОАр)	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{O}$
1.67	Фторапатит (ФА або FАр)	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$
2.0	Тетракальційфосфат (ТСР або ТСР)	$\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_2\text{O}$

Із усіх видів ФК найбільш вивченим є сполука гідроксиapatит, (НА), $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, та його іонно-заміщені форми. Хоча НА має достатньо високу сумісність з кістковою тканиною, він має досить низьку розчинність, що призводить до більш тривалого часу заживлення. Але серед усіх сполук ФК є аморфний ФК (АСР), якій має найбільшу розчинність у твердій фазі, також він є досить пластичним та має підвищену міцність [8]. Саме тому є великий інтерес до глибшого вивчення властивостей АСР; факторів, які впливають на перехід з кристалічного стану в аморфну фазу; перспективу створити методикку для отримання кінцевого продукту з заздалегідь визначеними характеристиками, морфологічним складом.

1.2 Загальні відомості про аморфний фосфат кальцію

Аморфний кальцій фосфату (АСР) є метастабільною, неструктурованою фазою кальцій фосфатних сполучень. Порівнюючи АСР з НА виокремлюється відсутність постійної решітки у АСР, що практично спостерігається на рентгенограмах у вигляді широких, розмитих піків (Рис. 1.1 (А),(С)). Аморфний стан пояснюється хаотичним положенням іонів Са та Р та високою частиною гідратної оболонки.

Синтез АСР може відбуватися різними способами: золь-гель метод, гідротермальний синтез, мікроемульсійний синтез, але найбільш розповсюдженим є осадження з водних розчинів. Даний метод полягає у змішуванні розчину солей кальцію ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ або CaCl_2) та фосфатів (Na_2HPO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$) при певному значенні рН, температури, концентрації. Важливим для даного методу це підтримування високого ступеня перенасичення, для швидкої нуклеації аморфної фази та запобіганню зародженню кристалів. В результаті змішування двох розчинів утворюється білий осад, який промивають холодною водою для запобіганню процесу кристалізації [10].

Найчастіше вживаною формулою для АСР є $\text{Ca}_9(\text{PO}_4)_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, де $n = [3,10]$, в залежності від умов синтезу. Співвідношення Са/Р може бути від 1,2 до 1,6 через що його вважають досить зручним в відношенні модифікаційних властивостей. В морфологічному складі АСР було знайдено вміст іонів магнію, карбонатів та інших домішок, які стабілізують аморфну структуру [9]. Таке значення Са/Р є нижчим порівнюючи зі стехіометричному НА, це пояснюється наявністю фосфатних груп та іонів водороду. Чим нижче значення Са/Р тим більша розчинність та реакційна дія матеріалу.

З термодинаміки АСР вважається проміжною фазою, яка під впливом відпалу може переходити в інші кристалічні фази. Саме цей перехід є важливим для формування кісткової тканини, бо саме аморфна фаза є основою для формування нанокристалів НА.

На Рис.1.1 (А) зображена рентгенограма АСР на якій видно відсутність чітких піків, замість цього є широкий галопік, який є типовим для

неупорядкованих матеріалів.

Висока розчинність АСР в фізіологічних розчинах є одною з головних властивостей, яка відрізняє його від інших фосфатів кальцію. Але дана характеристика обумовлює також термодинамічну нестабільність, тобто при будь-яких змінах зовнішньої середовища матеріал може перейти до кристалічної фази. Досліджено, що АСР вже при 100 °С має структурні зміни, при 200-300 °С відбувається дегідратація, а при 500-700 °С починається процес кристалізації з утворенням β – трикальційфосфатної (β – ТСР) фази або НА. Важливо що тип продукту, що кристалізується залежить від Са/Р у вихідному продукті та наявних домішок (див. Рис.1.2).

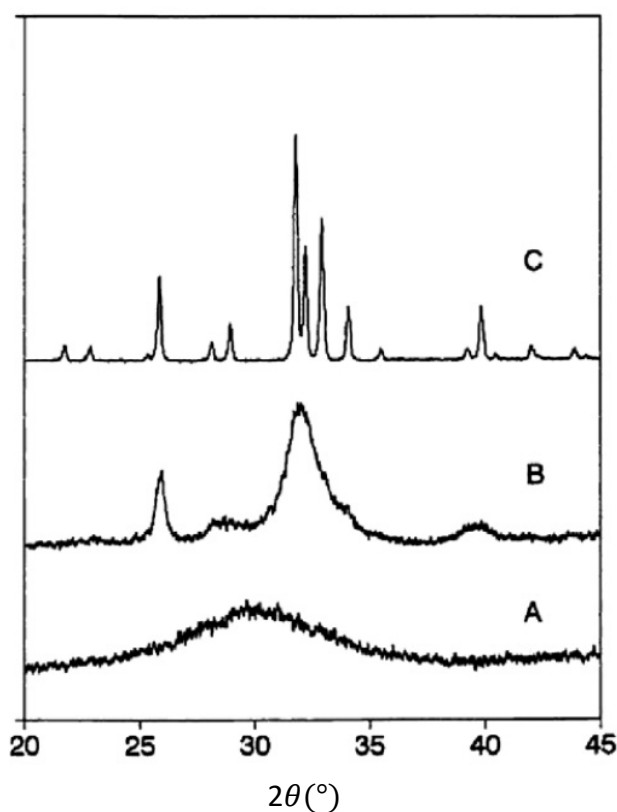


Рис. 1.1. Рентгенограми (випромінювання CuK α , 0,154 нм) синтетичного АСР (внизу), слабокристалічного CDHA (посередині) та висококристалічного НА (вгорі).

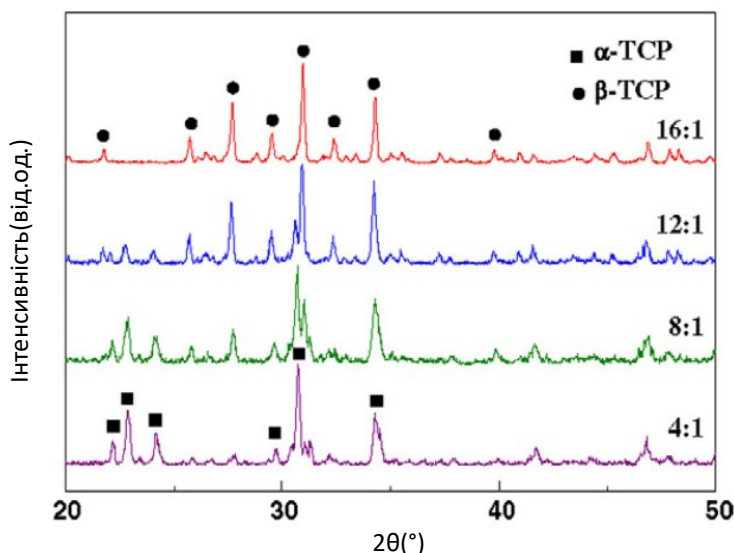


Рис. 1.2. Рентгенограми термооброблених (800°C) АСР, отриманих з водних розчинів, що містять різну кількість поліетиленгліколю.

Розміри частинок АСР \cong від 10 до 100 нм та мають сферичну або агломеровану форму. Зазвичай поверхня АСР має від'ємний заряд через що поверхня може взаємодіяти з катіонними компонентами клітинної мембрани. Завдяки високій питомій поверхні АСР має досить високу реакційну властивість та може швидко взаємодіяти з молекулами та іонами.

1.3. Вплив параметрів атмосфери відпалу на характеристики фосфатів кальцію

Умови відпалу, такі як режим відпалу (швидкість нагрівання, охолодження) та атмосфера середовища в якій відбувається відпалювання суттєво впливають на фазовий склад, кристалічність та функціональні властивості кінцевого продукту.

Так добре відомо, що кераміку на основі карбонізованого гідроксиапатиту можна отримати шляхом спікання пресовок гідроксиапатиту в інтервалі температур $800\text{--}1000^{\circ}\text{C}$ в атмосфері сухого вуглекислого газу (за нормального тиску). При цьому кераміка, що була отримана таким методом, буде складатися з карбонізованого гідроксиапатитом АВ-типу заміщення (Рис. 1.3.). Вид карбонізації буде

змінюватися від переважно В-типу за відносно низьких температур відпалу до переважно А-типу — за високих температур спікання. При цьому за температур нижче 1100°C, атмосфера вуглекислого газу сприяє активованій усадці. Це приводить до отримання кераміки з високою щільністю (~94 % від теоретичного значення для ГА) за температури 1000 °С. Вище 1100 °С відбувається частковий розпад карбонізованого апатиту і виділення окису кальцію. При цьому пористість кераміки збільшується і відповідно погіршуються її механічні характеристики (Табл. 1.2.) [11].

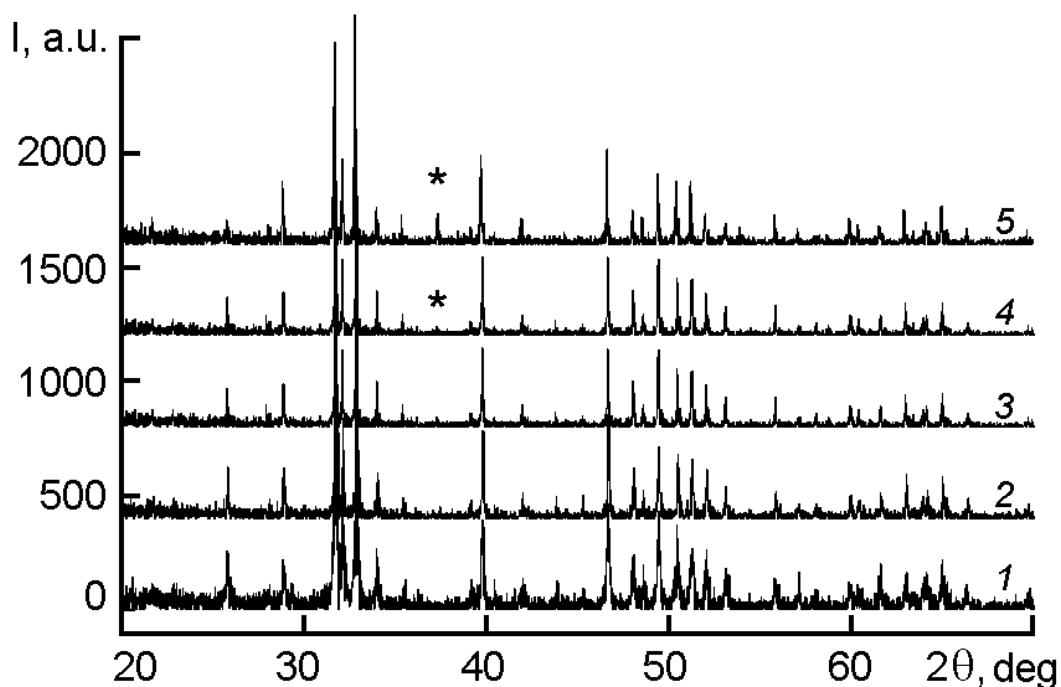


Рис. 1.3. Дифрактограми керамічних зразків, спечених при температурах (°C): 800 (1), 900 (2), 1000 (3), 1100 (4), 1200 (5) в атмосфері вуглекислого газу. Фаза CaO позначена (*)

Табл. 1.2.

Густина (ρ), мікротвердість за Віккерсом (H_V) та межа міцності на стиск (τ_c) карбонізованої гідроксиапатитної кераміки, спеченої за різних температур

$T_s, ^\circ\text{C}$	$\rho, \text{g/cm}^3$	H_V ($\pm 10\%$), МПа	τ_c ($\pm 10\%$), МПа
800	2.65 ± 0.01	127	219
900	2.88 ± 0.01	156	224
1000	2.97 ± 0.01	171	200
1100	2.23 ± 0.01	118	14
1200	2.26 ± 0.01	126	25

Відомо про вплив інших середовищ відпалу на структуру ГА. Так до термообробки агломеровані частинки ГА мали розмір ~ 20 нм і мали низьку кристалічність. Нагрівання в атмосфері повітря спричинило часткове спікання частинок через утворення шийок між ними, що привело до збільшення розміру частинок ГА. Виявлено, що нагрівання в атмосфері аргону приводить до утворення відносно меншої кількості шийок між частинками (Рис. 1.4.). Після термообробки при 800°C зразки склалися з ГА та β -ТСП (Рис. 1.5.). Нагрівання при 900°C приводило до утворення лише β -ТСП. Нагрівання за цієї температури в атмосфері аргону привело до утворення алкенових та естерних функціональних груп [12].

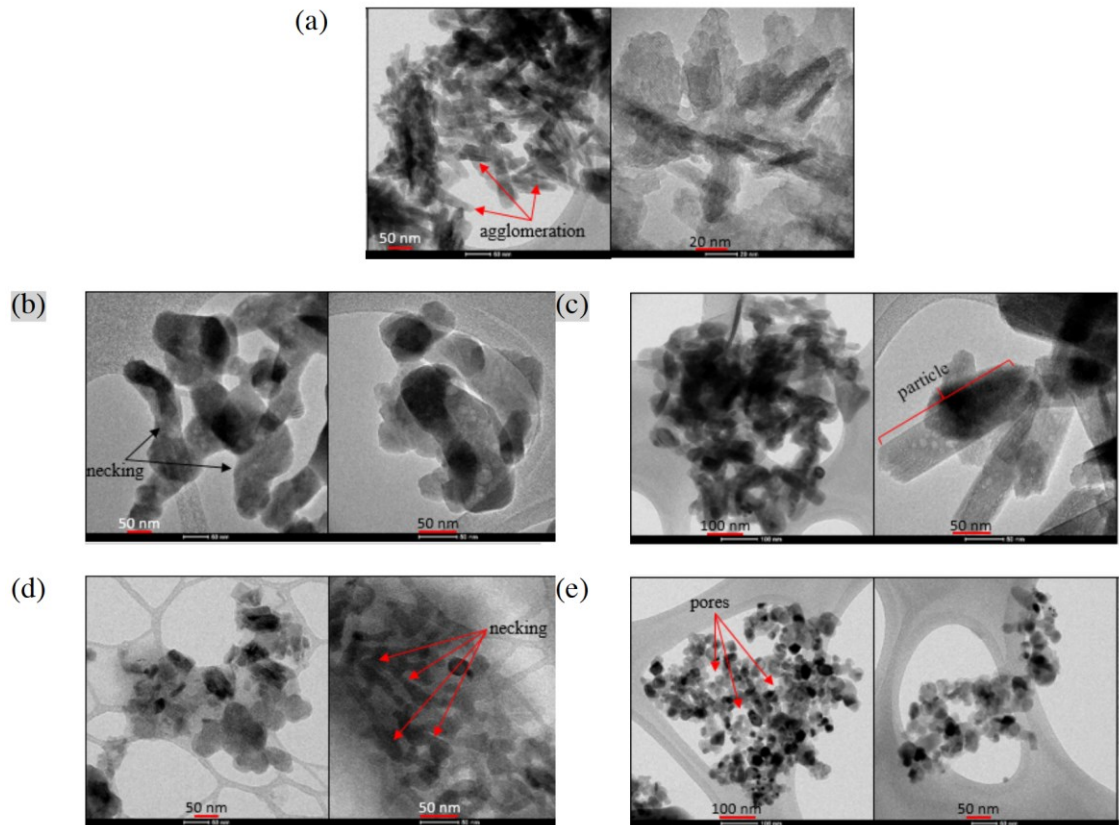


Рис. 1.4. Знімки просвічувальної електронної мікроскопії зразків: (а) вихідний, (b) після відпалу 800 °С, (с) після відпалу 800 °С в атмосфері Ar, (d) після відпалу 900 °С, та (е) після відпалу 900 °С в атмосфері Ar

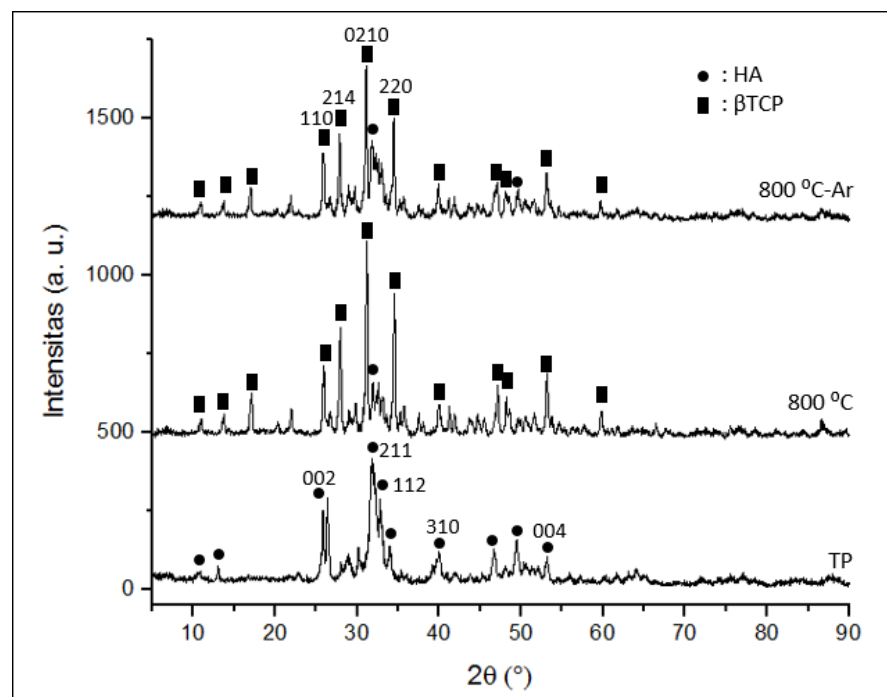


Рис. 1.5. Дифрактограми зразків: вихідний, після відпалу 800 °С та після відпалу 800 °С в атмосфері Ar,

Також повідомляли про вплив умов відпалу на фазові перетворення у фосфатах кальцію з співвідношенням $\text{Ca/P} = 1:1$ [13]. Синтетичний брушит застосували як вихідний матеріал і відпалили при $1200\text{ }^\circ\text{C}$ упродовж різного часу в трьох різних атмосферах: в статичній атмосфері повітря, в потоці азоту і у вакуумі. Було показано, що фазовий склад і співвідношення Ca/P у кінцевому продукті сильно залежать від умов відпалу. Це було пов'язано з випаровуванням фосфатних груп (Рис. 1.6.). Виявили, що відпал на повітрі не призводить до суттєвих змін у співвідношенні Ca/P , і був отриманий α -пірофосфат кальцію, $\alpha\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$, з домішками $\alpha\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$. Аналогічний фазовий склад отримали і після термообробки в потоці азоту. Найбільш різкі зміни співвідношенні Ca/P та фазового складу зразків виявили після відпалу у вакуумі. Були отримані порошки, що склалися переважно з $\alpha\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ з незначною кількістю $\alpha\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$, що свідчить про значну зміну співвідношення Ca/P приблизно до 1,5 [13].

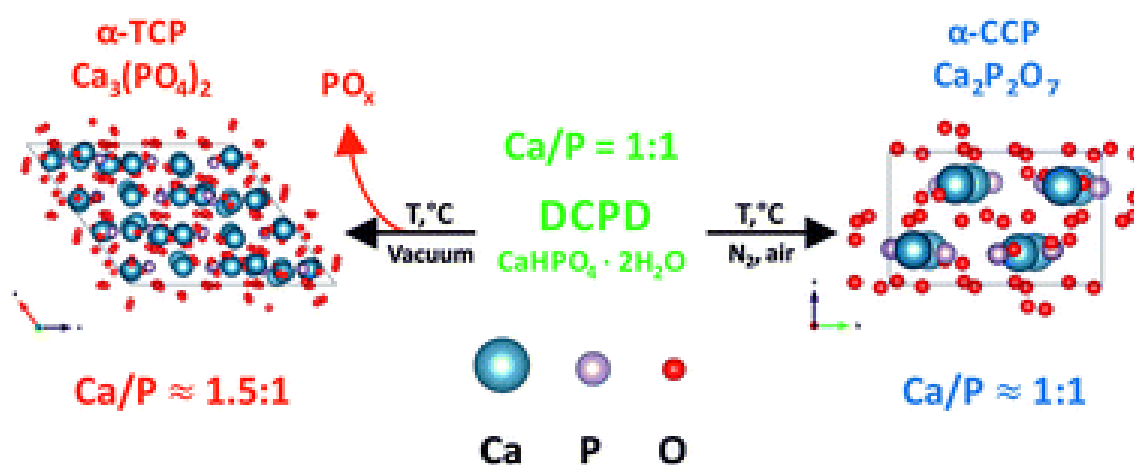


Рис. 1.6. Схема впливу атмосфери відпалу на співвідношення Ca/P зразків

Існують відомості про поведінку у вологій атмосфері при $40, 60$ і $80\text{ }^\circ\text{C}$ аморфного фосфату кальцію з атомним співвідношенням Ca/P 1,33. Так обробка у вологій атмосфері призводила до утворення тонкого шару води товщиною на поверхні зразка, що дозволяла йому кристалізуватися.

При 40 і 60 °С поверхня, багата на адсорбовану воду, кристалізувалася в триклінний ОСР, сполуку що має структурну воду. В більш глибоких шарах зразка утворювався апатитний ОСР. Незалежно від температури, обидва типи кристалів розкладаються з часом, на різних стадіях, що в кінцевому підсумку призводить до утворення суміші гідроксиapatиту і монетиту (Табл. 1.3.) [14].

Табл. 1.3.

Фази, що спостерігаються у зразках, витриманих в вологій атмосфері при 80, 60 або 40 °С упродовж різного часу

Time	40°C	60°C	80°C
0 hour	Amorphous	Amorphous	Amorphous
30 minutes	Amorphous	Amorphous	<i>Apatite (Ap)</i>
1 hour	Amorphous	<i>Apatite</i>	<i>Apatite</i>
6 hour	<i>Ap + OCPt</i>	<i>Ap + OCPt</i>	Ap + DCPA
15 hour	<i>Ap + OCPt</i>	Ap + DCPA + OCPt	Ap + DCPA
24 hour	Ap + OCPt + DCPD	Ap + DCPA + OCPt	Ap + DCPA
3 days	Ap + DCPD + DCPA	Ap + DCPA	Ap + DCPA
6 days	Ap + DCPD + DCPA	Ap + DCPA	Ap + DCPA
15 days	Ap + DCPD + DCPA	Ap + DCPA	Ap + DCPA
1 days	Ap + DCPA	Ap + DCPA	Ap + DCPA
4 months	Ap + DCPA	Ap + DCPA	Ap + DCPA

Щодо поведінки аморфного фосфату кальцію при більш високих температурах даних відносно мало, оскільки ця сполука метастабільна, а її склад та властивості суттєво залежать від умов отримання, обробки та подальшого зберігання.

2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

2.1. Матеріали та методи

Як вихідні реагенти для отримання аморфного фосфату кальцію застосовували тетрагідрату нітрату кальцію, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, та гідрофосфату амонію, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ марки «чда». Розрахунок кількості необхідних реагентів проводили так, щоб молярне співвідношення Ca/P в фінальному продукті дорівнювало 1,5. Розчин аміаку, NH_4OH , додавали в розчини вихідних реагентів в такій кількості, щоб рівень рН дорівнював 10-11. Подальшу підготовку розчинів вихідних реагентів, синтез аморфного фосфату кальцію та його обробку проводили за методом, що був розроблений на кафедрі фізики твердого тіла Харківського національного університету імені В. Н Каразіна [15].

Отриманий в результаті синтезу порошок пресували за допомогою сталеві циліндричної прес-форми з діаметром 7 мм гідравлічним пресом в зразки висотою 2–3 мм. Для дослідження термічної поведінки зразки нагрівали в інтервалі температур 600–1000 °С в атмосфері різних газів (в вакуумі, потоці повітря, парі води, CO_2 , Ar, O_2) зі швидкістю нагріву 5 °С/хв. Зразки, що відпалювали в атмосфері Ar, O_2 були у вигляді порошків та охолоджували разом з пічкою. Зразок, що нагрівали в вакуумі мав форму циліндра і також охолоджували разом з пічкою. Решту зразків загартовували на повітрі після того як піч досягала необхідної температури.

Для нагрівання зразку в вакуумі застосовували установку ВУП-2К зі змонтованою в середині електроріччю. Спочатку робочий об'єм відкачували до залишкового тиску $\sim 1,5 \cdot 10^{-1}$ мм рт. ст за допомогою форвакуумного насосу. Потім проводили нагрівання зразку. Швидкість нагрівання та температуру зразка контролювали за допомогою терморпарі типу ХА. Відкачку проводили як під час нагрівання так і охолодження до кімнатної температури.

Відпал зразку в потоці повітря проводили в муфельній електрорічці. Для цього з одного боку до неї під'єднували повітряний насос за допомогою шлангу. Швидкість потоку повітря була приблизно 50 л/хв.

Для відпалу зразку в парі води застосовували туж муфельну електропіч, але до неї під'єднали герметичну ємність, в якій кипіла дистильована вода. Водяна пара, що утворювалася, потрапляла в піч через шланг.

Для відпалу зразку в атмосфері CO_2 до муфельної електропічки через шланг під'єднали балон зі стисненим CO_2 .

Порошки, що були відпалені в атмосфері Ar та O_2 , отримали після проведення термогравіметрії в зазначених атмосферах в апараті NETZSCH STA 449F3 зі швидкістю потоку газів 25 мл/хв.

Зразки, що отримали в результаті термічної обробки в різному середовищі досліджували за допомогою рентгенофазового аналізу та методу оптичної мікроскопії. Виміряли твердість зразків, що відпалювали на повітрі та в атмосфері CO_2 .

2.2 Результати та обговорення

Результати аналізу дифрактограм зразків, що піддавали термічній обробці в різному середовищі показали наступне. На дифрактограмі вихідного порошку, що отримали в результаті синтезу, присутній розмитий дифузійний максимум в інтервалі $26\text{--}34^\circ 2\theta$ та відсутні дифракційні максимуми, що характерні кристалічним сполукам. Це вказує на те, що вихідний зразок складався з рентгеноаморфного фосфату кальцію. Нагрівання зразку в атмосфері повітря до температури 600°C не призводить до фазових змін зразку (Рис. 2.1.). Дифрактограма зразку, що відпалили за температури 700°C містить систему інтенсивних дифракційних максимумів, які за локалізацією та інтенсивностями збігаються з дифракційними максимумами α -трикальційфосфату (№ 9-348 за базою порошкової дифракції JSPDS) (Рис. 2.1.). Дифрактограма зразку, що отримали за температури 800°C відрізняється від попередньої лише дещо збільшеною інтенсивністю дифракційних піків. На дифрактограмі зразку, що отримали. Подальше підвищення температури до 900°C призвело до появи додаткової системи дифракційних максимумів на дифрактограмі зразку. Порівняння розміщення та інтенсивностей основних дифракційних піків додаткової фази на експериментальній дифрактограмі з еталонами бази порошкової дифракції JSPDS виявило, що вони належить β -трикальційфосфату (№ 9-169 JSPDS). Кількість β -ТСП в зразку складає приблизно 50 %. Дифрактограма зразку відпаленого за температури 980°C містить лише дифракційні максимуми з β -ТСП.

Аналіз дифрактограми зразка, що відпалили за температури 700°C в вакуумі показав, що відсутність атмосфери відпалу майже не впливає на фазовий склад зразка. На дифрактограмі досліджуваного зразка присутні дифракційні лінії α -ТСП та незначної кількості β -ТСП (Рис. 2.2.).

Такий самий вплив на фазовій склад мав і відпал в атмосфері CO_2 (Рис. 2.3.). Зразок, що відпалили в атмосфері CO_2 за температури 1000°C повністю складається з β -ТСП. β -ТСП є результатом фазового переходу α -ТСП.

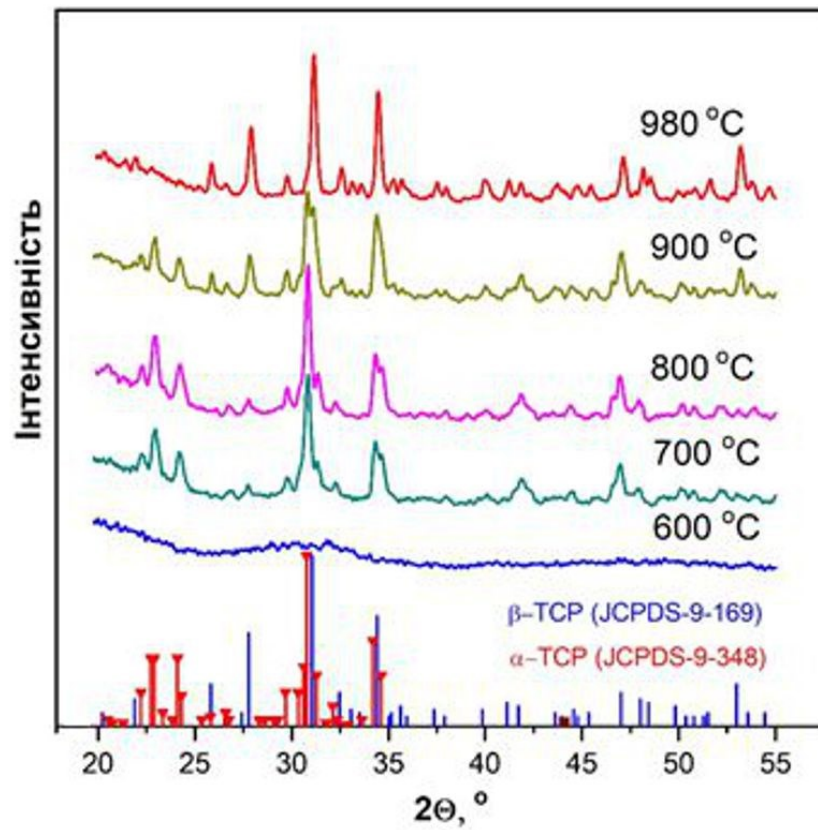


Рис. 2.1. Дифрактограми зразків, відпалених за різної температури на повітрі

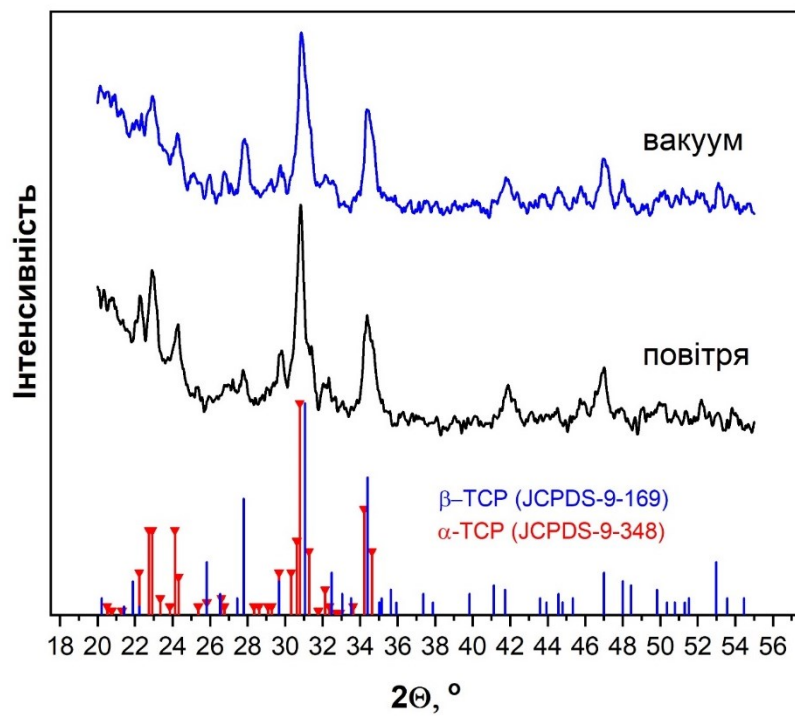


Рис. 2.2. Дифрактограми зразків, відпалених за температури 700 °C у вакуумі та повітрі

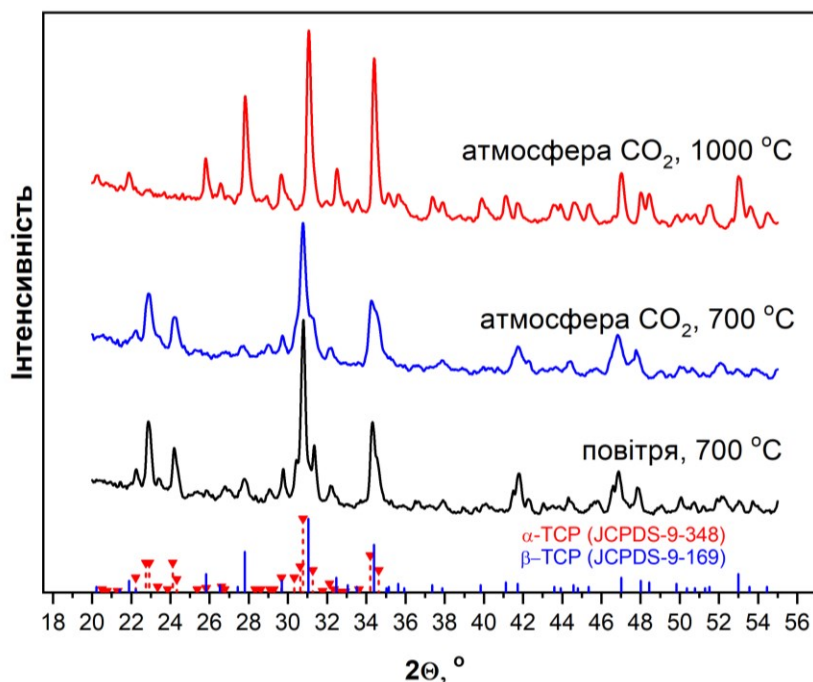


Рис. 2.3. Дифрактограми зразків, відпалених за температури 700 та 1000 °С в атмосфері CO₂ та повітрі

Відпал в інертній атмосфері Ar також не впливає на фазовий склад зразка. Було зафіксоване незначне збільшення кількості β-ТСП. Про це свідчить збільшення дифракційних максимумів локалізованих при 27,79 31,051 та 34,39° 2θ, що належать цій фазі (Рис. 2.4).

Відпал в атмосфері O₂ вже більш суттєво вплинув на фазовий склад зразка. Як і раніше додатковою фазою окрім α-ТСП залишилася β-ТСП. Однак кількість β-ТСП в зразку зросла до 41 %. Особливо це помітно по дифракційній лінії площини (0210), що розташована в районі 31,051° 2θ (Рис. 2.5.). Це може вказувати на збільшення швидкості перетворення α-ТСП → β-ТСП.

Нагрівання зразку у потоці повітря привело також до незначної зміни фазового складу, порівняно з відпалом в нерухомому повітрі. Так було зафіксовано незначне збільшення кількості β-пірофосфату кальцію в зразку з 35 до 38 % (Рис. 2.6.). β-пірофосфат кальцію, що присутній і в зразку, що відполювали на повітрі є продуктом термічного розпаду фази, що утворилася під час синтезу вихідного зразку.

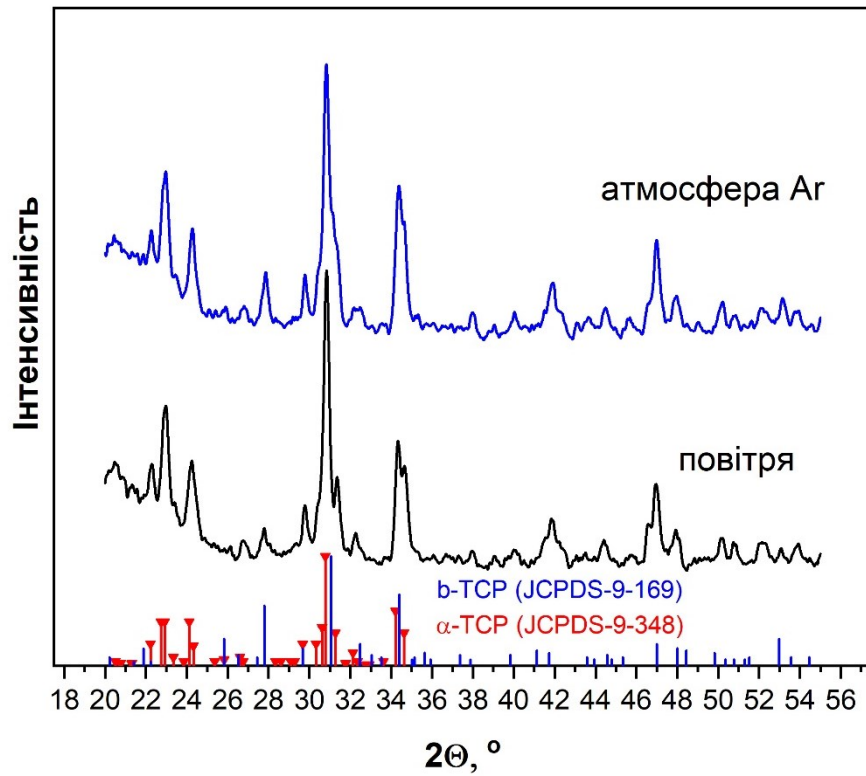


Рис. 2.4. Дифрактограми зразків, відпалених за температури 850 °С у атмосфері Ar та повітрі

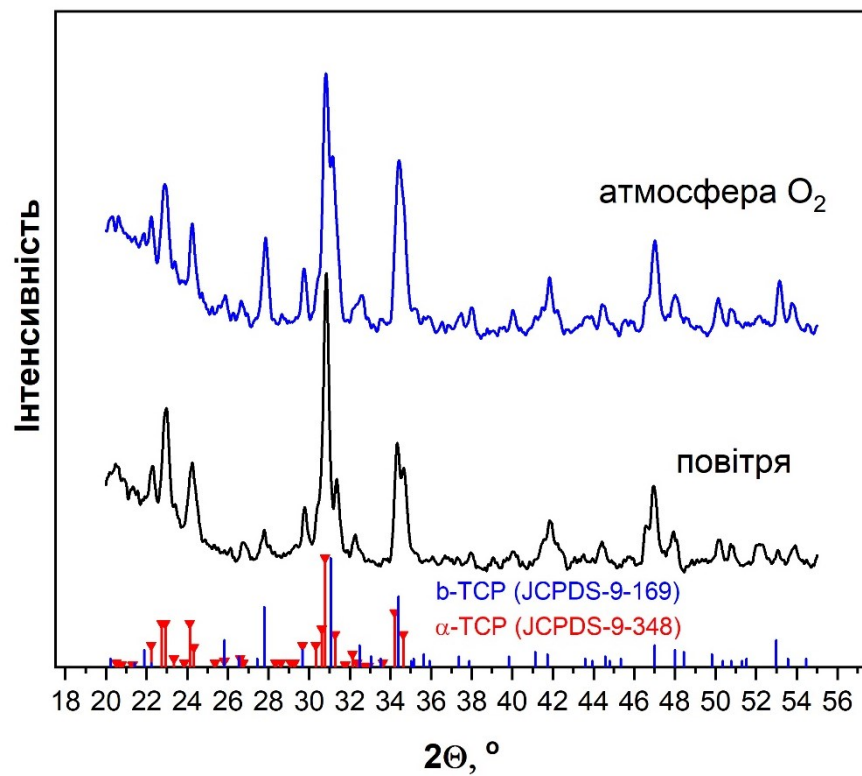


Рис. 2.5. Дифрактограми зразків, відпалених за температури 850 °С у атмосфері O₂ та повітрі

Оскільки β -пірофосфат має відношення $\text{Ca/P} = 1$, то у вихідному зразку крім основної фази, з якої кристалізувався α -ТСП, скоріше за все був присутній рентгеноаморфний дигідрат дикальційфосфат (брушит). Зразок, що відпалили у потоці повітря за температури $1000\text{ }^\circ\text{C}$ складається з β -ТСП (62 %) та β -пірофосфату кальцію (38 %) (Рис. 2.6.). β -ТСП як і в попередніх випадках утворився внаслідок фазового переходу α -ТСП. При цьому те, що кількість β -пірофосфату кальцію за вищою температури не змінилася підтверджує припущення, що додаткова фаза утворилася, ще під час синтезу, а не упродовж відпалу.

Відпал зразку в атмосфері пари води привів до найбільш кардинальних змін фазового складу (Рис. 2.7.). На дифрактограмі зразку, що відпалили в атмосфері пари води за температури $700\text{ }^\circ\text{C}$ дифракційних піків, що належать α -трикальційфосфату зафіксовано не було. Натомість виявили дифракційні максимуми, що належать β -ТСП і гідроксиапатиту. При цьому кількість β -пірофосфату кальцію не зазнала змін. Кількість β -ТСП склала 43 %. Його утворення як і попередніх випадках пояснили фазовим перетворенням з α -ТСП. Можливо в атмосфері пари води цей перехід проходить більш ефективно. Утворення гідроксиапатиту під час відпалу, частка якого склала приблизно 36 %, пов'язали з гідролізом частини α -ТСП парою води. На велику вірогідність такого процесу вказує те, що сумарна кількість гідроксиапатиту та β -ТСП в зразку, що відпалили в атмосфері пари води, дорівнює 79 %, що приблизно дорівнює 66 % α -ТСП в зразку, що відпалювали в повітрі. Аналіз дифрактограми зразку, що відпалювали в атмосфері пари води за температури $1000\text{ }^\circ\text{C}$, виявив, що він складається з β -ТСП (62 %) та β -пірофосфату кальцію (38 %) (Рис. 2.7.). Відсутність решток гідроксиапатиту пояснили тим, що він був кальцій-дефіцитним і мав відношення $\text{Ca/P} = 1$, та повністю розклався під час відпалу на β -ТСП.

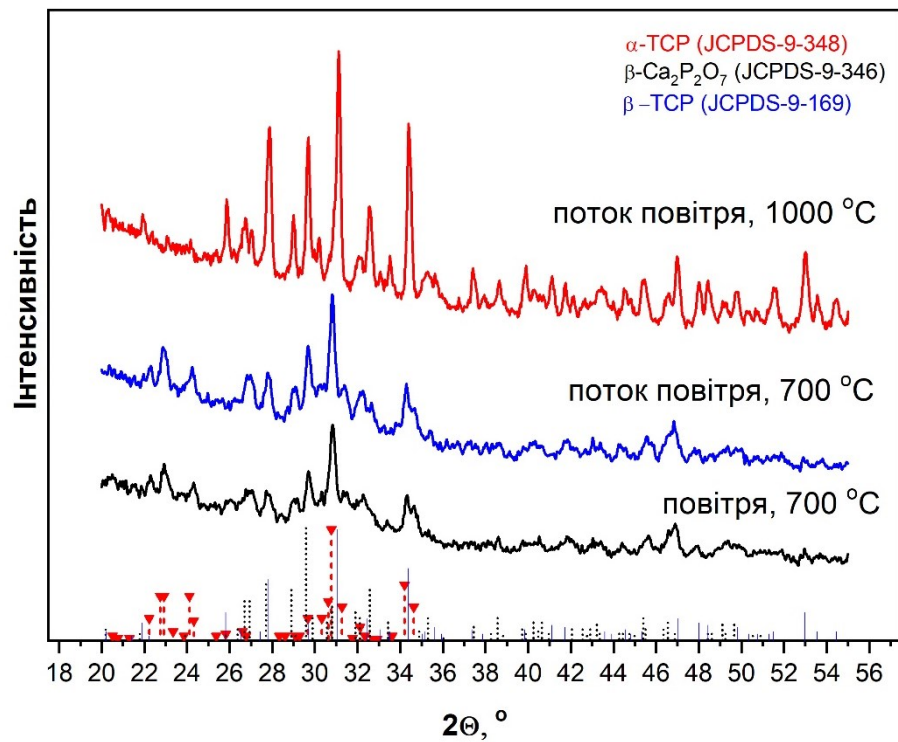


Рис. 2.6. Дифрактограми зразків, відпалених за температури 700 та 1000 °C у потоці повітря та нерухому повітрі

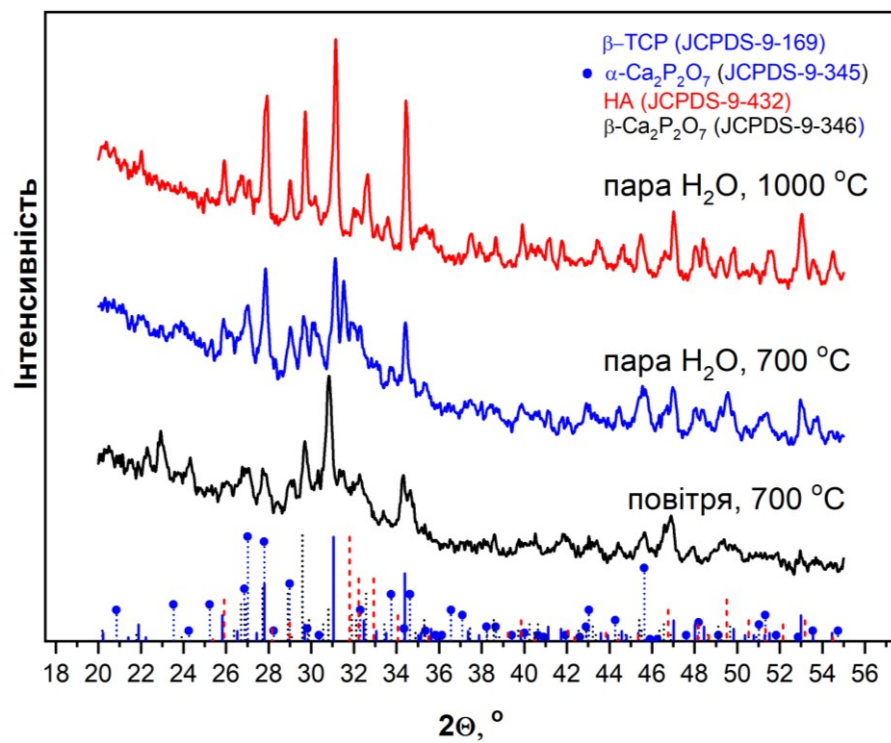


Рис. 2.7. Дифрактограми зразків, відпалених за температури 700 та 1000 °C у парі води та повітрі

Під час дослідження фазового складу зразків виявили суттєву різницю в забарвленні зразків. Тому вирішили дослідити їх за допомогою оптичної мікроскопії. Дослідження поверхні зразків при збільшенні $\times 150$ виявило, що сіре забарвлення зразків обумовлено двома чинниками. По-перше на зразках подекуди помітили темні ділянки. Наявність темних ділянок пояснили ліофілізаційною сушкою зразків за допомогою форвакуумного пластинчато-ротарного насосу. Особливість його роботи в тому, що під час створення розрядження в об'єм, що відкачується потрапляють пари вакуумної олії. Ці пари можуть осідати і на поверхню зразків. Під час відпалу залишки олії розкладаються переважно на вуглець, що ї дає темне забарвлення певних ділянок. Частково це припущення підтверджується більш темним забарвленням зразка, що відпалювали в вакуумі, який контактував з парами вакуумної олії не тільки під час сушки, а упродовж відпалу. А також більш світлою поверхнею зразка, що відпалювали в парі води, адже пара води могла частко відчистити поверхню зразка від забруднень. По-друге, поверхня усіх зразків мала розвинену морфологію. На поверхні зразків присутні нерівності, пори та дрібні частинки, які розсіюють світло, що падає на поверхню, створюючи той чи інший відтінок сірого залежно від розміру та концентрації цих особливостей. Так на зразку, що відпалювали в вакуумі помітили відносно велику кількість дрібних нерівностей та частинок, що можливо дає цьому зразку більш темне забарвлення (Рис. 2.8б). На інших зразках ці особливості мають або більший розмір, або меншу концентрацію на одиниці площі (Рис. 2.8а, в). На поверхні зразка, що відпалювали в парі води помітили утворення видовжених стовпчиків. На більшу висоту цих утворень вказує більша довжина тіней. Можливо поява таких утворень пов'язана з гідролізом α -ТСП та перетворенням його в гідроксиapatит (Рис. 2.8г). Також виявили, що разок, що відпалили в атмосфері CO_2 , має відносно гладку, склоподібну поверхню (Рис. 2.8д).

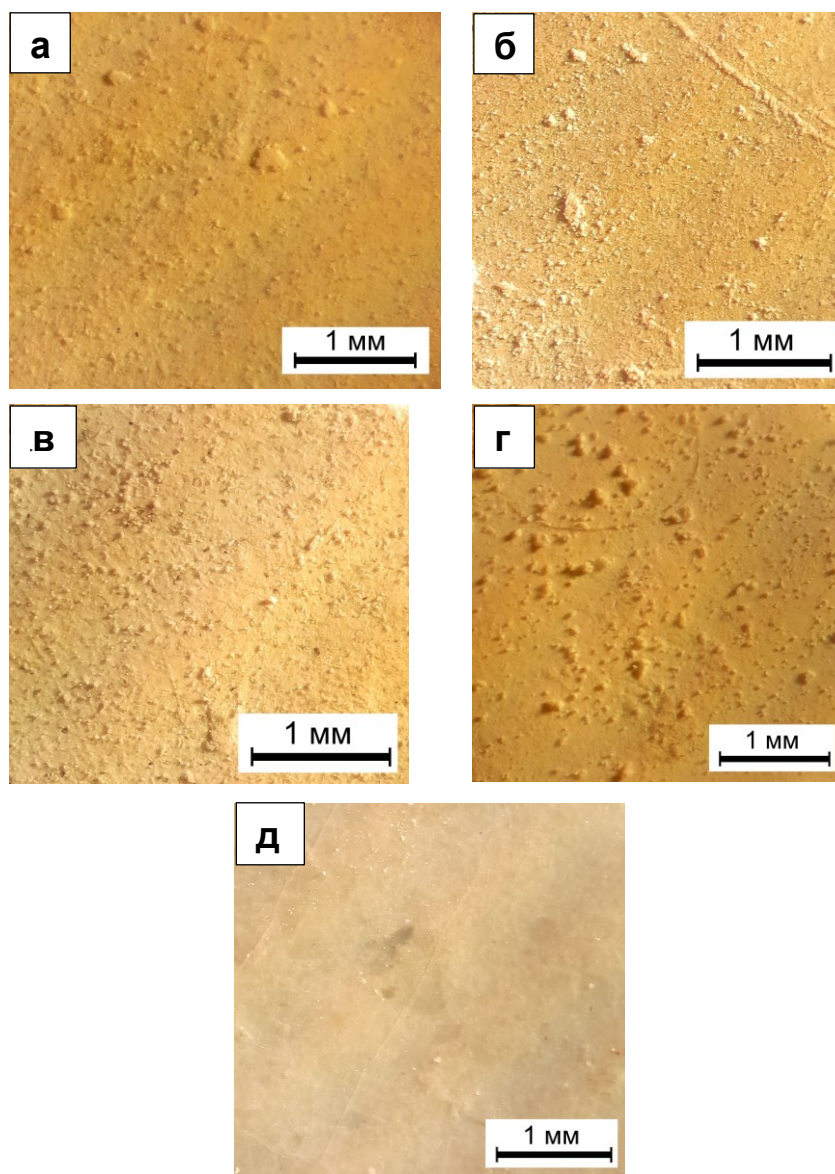


Рис. 2.8. Поверхня зразків, відпалених за температури 700 °С в різній атмосфері: а) повітря, б) вакуум, в) потік повітря, г) пара води, д) CO_2

Для того щоб з'ясувати чи відрізняються механічні властивості подібної поверхні від властивостей поверхні зразків, що відпалили на повітрі, виміряли мікротвердість цих зразків за методом Вікерса (Рис. 2.9.). Вимірювання проводили на мікротвердоміра ПМТ-3 з навантаженням 0,195 кгс. Величина твердості зразку, що відпалювали за температури 700 °С на повітрі склала 44,5 кгс/мм². При подальшому збільшенні температури відпалу спостерігали зменшення твердості до 31 кгс/мм². В зразках, що відпалювали в атмосфері CO_2 в інтервалі температур 700–900 величина твердості знаходилася в межах

38 кгс/мм². Величина твердості зменшилася до 26 кгс/мм² тільки в зразку, що відпалили за температури 1000 °С. Зменшення механічних показників зазвичай пов'язують зі збільшенням пористості. Припустили, що в зразках, що відпалювали на повітрі пористість збільшувалася внаслідок вивільнення карбонатів, що потрапили в зразок під час синтезу вихідного порошку. В зразках, що відпалювали в атмосфері CO₂, утворення пористості через розкладання карбонатів було ускладнено через підвищений тиск CO₂ під час відпалу. Можливо цим і пояснюється більш гладка поверхня зразка (менше пор) та пов'язана з цим більша величина твердості.

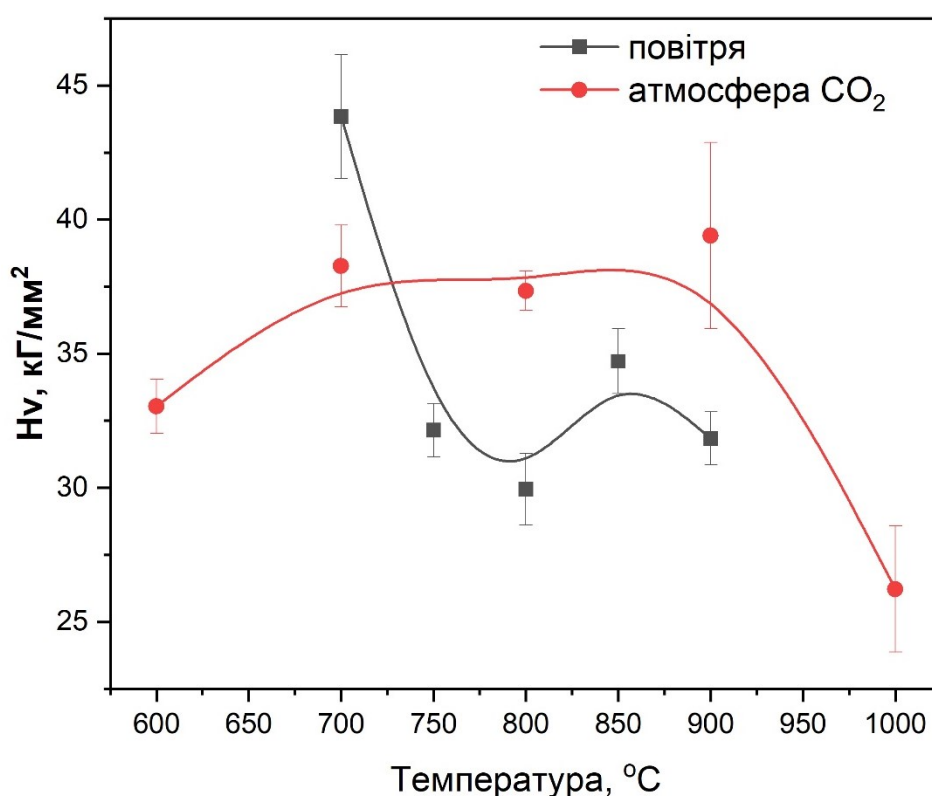


Рис. 2.9. Мікротвердість зразків, відпалених за температури 700 °С в атмосфері CO₂ та повітрі

ВИСНОВКИ

1. Дослідили термічну поведінку аморфного фосфату кальцію в різних атмосферах відпалу.
2. Виявили, що відпал в вакуумі, потоці повітря та атмосферах CO_2 , Ar , суттєво не впливає на фазовий склад зразків, порівняно з відпалом на повітрі.
3. Показали, що відпал в атмосфері O_2 збільшує швидкість перетворення α -ТСП в β -ТСП.
4. Виявили, що відпал в парі води приводить до утворення біфазної системи на основі гідроксилапатиту та β -ТСП внаслідок гідролізу α -ТСП.
5. Показали, що атмосфера відпалу може суттєво впливати на характерний вигляд та механічні властивості поверхні зразків.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Jana Vecstaudzaa, Michael Gasikb, Janis Locsa. Journal of the European Ceramic Society. Amorphous calcium phosphate materials: Formation, structure and thermal Behaviour. 2019. 1642–1649.
2. Vuk Uskokovic', Smilja Markovic', Ljiljana Veselinovic', Srec'o S'kapin, Nenad Ignjatovic' and Dragan P. Uskokovic. Royal Society of Chemistry. Insights into the kinetics of thermally induced crystallization of amorphous calcium phosphate. 2018. 20, 29221
3. incline Magazine. The History of Dental Implants: From Ancient Times to Modern Techniques. URL: https://inclinemagazine.com/the-history-of-dental-implants-from-ancient-times-to-modern-techniques/?utm_source=chatgpt.com (дата звернення: 10.04.2025).
4. Michael S. Block, DMD. 75th Anniversary contribution. Dental Implants: The Last 100 Years. 2018. P. 11-26.
5. Titanium, Rabbits, and Tiny Microscopes: Dr. Brånemark's Unlikely Discovery of the Modern Dental Implant. URL: <https://www.himed.com/blog/origin-of-osseointegration-titanium-dental-implant>. (дата звернення 14.04.2025)
6. Dr. Shivsagar Tirthnath Tewary. African Journal of Biological Sciences. Dental Implant: Evolution, Techniques, and Future Prospects. 2024. 74-86.
7. Sergey V. Dorozhkin. Acta Biomaterialia. Amorphous calcium (ortho)phosphates. 2010. No 6. P.4457– 4475.
8. Aiga Anna Joksa, Laura Komarovska, Darta Ubele-Kalnina, Arturs Viksna, Karlis Agris Gross. Materialia. Role of carbonate on the crystallization and processing of amorphous calcium phosphates. 2023. No. 6.
9. E. Ferracini, A. Ferrero, V. Malta, S. Martell, and W. Vogel. Colloid & Polymer Science. Advanced x-ray study on crystalline and amorphous components of as-polymerized isotactic polypropylene. 1991. No.269. P.1241-1249.
10. Zoltan Zyman, Matthias Epple, Anton Goncharenko, Dmytro Rokhmistrov, Oleg Prymak, Kateryna Loza. Journal of Crystal Growth. Thermally induced crystallization and phase evolution in powders derived from amorphous calcium

- phosphate precipitates with a Ca/P ratio of 1:1. 2016.
- 11.M.V. Tkachenko, Z.Z. Zyman Effect of sintering conditions on physical properties of carbonated hydroxyapatite ceramics, *Functional Materials*, 2008, V. 15, № 4. P. 574-579.
 - 12.D. R. Tresnasari et al Effects of heat treatment temperature and atmosphere on the morphology and structure of calcium phosphate, *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.*, 2019, V. 496, 012028.
 - 13.Diana Griesiute, Eva Raudonyte-Svirbutaviciene, Aivaras Kareiva, Aleksej Zarkov The influence of annealing conditions on the Ca/P ratio and phase transformations in bulk calcium phosphates, *CrystEngComm*, 2022, V. 24, ,P. 1166-1170.
 14. A. Rodrigues, A. Lebugle Behavior in Wet Atmosphere of an Amorphous Calcium Phosphate with an Atomic Ca/P Ratio of 1.33, *Journal of Solid State Chemistry*, 1999, V. 148, P. 308-315
 - 15.Z. Zyman, A. Goncharenko, D. Rokhmistrov Crystallization of tricalcium phosphates from a hydrolyzed carbonated calcium phosphate, *Journal of Crystal Growth.*, 2022., Vol. 583., Article number: 126544.

АНОТАЦІЯ

Зінченко О. В. Термічна поведінка аморфного фосфату кальцію в різних атмосферах відпалу – Рукопис.

Дипломна робота на здобуття освітнього ступеня «Магістр» за спеціальністю 104 – «фізика та астрономія». – Харків: Харківський національний університеті мені В. Н. Каразіна, 2025, – 29 с. – Табл. 2, – рис. 14.

В роботі досліджено вплив атмосфери різних газів (вакуум, потік повітря, пара води, CO_2 , Ar , O_2) на термічну поведінку аморфного фосфату кальцію в інтервалі температур 600–1000 °С. Показано, що відпал в вакуумі, потоці повітря та атмосферах CO_2 , Ar , суттєво не впливає на фазовий склад зразків, порівняно з відпалом на повітрі; відпал в атмосфері O_2 збільшує швидкість перетворення α -ТСП в β -ТСП. Виявили, що відпал в парі води приводить до утворення біфазної системи на основі гідроксилапатиту та β -ТСП внаслідок гідролізу α -ТСП. Показали, що атмосфера відпалу може суттєво впливати на характерний вигляд та механічні властивості поверхні зразків.

Ключові слова: аморфний фосфат кальцію, атмосфера відпалу трикальційфосфат, гідроксилапатит.

ABSTRACT

Zinchenko O. V. Thermal behavior of amorphous calcium phosphate in different annealing atmospheres – Manuscript.

Master's thesis for Master of Science degree “Master” of 104 – «Physics and Astronomy» –V. N. Karazin, Kharkiv National University, Kharkiv, 2025, P. 29. – Table 2 – Fig. 14.

The influence of atmospheres of different gases (vacuum, airflow, water vapor, CO₂, Ar, O₂) on the thermal behavior of amorphous calcium phosphate in the temperature range of 600-1000 °C was investigated. It was shown that annealing in vacuum, airflow, and CO₂, Ar atmospheres did not significantly affect the phase composition of the samples compared to annealing in air; annealing in O₂ atmosphere increased the rate of conversion of α -TCP to β -TCP. It was found that annealing in water vapor lead to the formation of a biphasic system based on hydroxyapatite and β -TCP due to the hydrolysis of α -TCP. It was shown that the annealing atmosphere could significantly affect the characteristic appearance and mechanical properties of the sample surface.

Key words: amorphous calcium phosphate, annealing atmosphere, tricalcium phosphate, hydroxyapatite.