

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. _____
“__” червня 2025 р.

Оцінка «_____»
Голова ЕК

“__” червня 2025 р.

Горлач Вікторія Юріївна

Ущільнення аморфного фосфату кальцію методом холодного спікання

Кваліфікаційна робота на
здобуття освітнього ступеня
«Бакалавр» за спеціальністю
104 – «фізика та астрономія»
освітньо-професійна програма «фізика»

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

Рецензент – доктор філософії з
фізики та астрономії, доцент
кафедри фізичної оптики,
І. В. Мироненко

Харків 2025

АНОТАЦІЯ

Горlach В.Ю. Ущільнення аморфного фосфату кальцію методом холодного спікання — Рукопис.

Дипломна робота на здобуття освітньо-кваліфікаційного рівня “Бакалавр” за спеціальністю 104 — «фізика та астрономія». — Харків: ХНУ імені В. Н. Каразіна, 2025. — 34 с. Табл. 1, — Рис. 13.

Досліджено ущільнення аморфного фосфату кальцію методом холодного спікання. Отримано надщільні пресовки аморфного фосфату кальцію з високими показниками твердості. Виявлено відсутність кристалізації аморфного фосфату кальцію при ущільненні під тиском в інтервалі 100–1500 МПа упродовж 10 хв. при кімнатній температурі.

Ключові слова: аморфний фосфат кальцію, холодне спікання, надщільні пресовки.

ABSTRACT

Horlach V.Y. Densification of amorphous calcium phosphate by cold sintering method — Manuscript.

Thesis for obtaining the educational and qualification level "Bachelor in specialty 104 — "physics and astronomy". — V.N.Karazin Kharkiv National University, 2025. — P. 34. — Table 1. — Fig. 13.

The densification of amorphous calcium phosphate by cold sintering method was investigated. Superdense compacts of amorphous calcium phosphate with high hardness values were obtained. It was found that amorphous calcium phosphate does not crystallize when compacted under pressure in the range of 100–1500 MPa for 10 min at room temperature.

Keywords: amorphous calcium phosphate, cold sintering, superdense compacts.

Зміст

| | |
|--|-----------|
| Перелік умовних позначень | 5 |
| ВСТУП..... | 6 |
| 1. УЩІЛЬНЕННЯ АМОРФНОГО ФОСФАТУ КАЛЬЦІЮ МЕТОДОМ ХОЛОДНОГО СПІКАННЯ (АНАЛІТИЧНИЙ ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ) .. | 8 |
| 1.1 Структурні особливості аморфного фосфату кальцію..... | 8 |
| 1.2. Матеріали та методи ущільнення. Холодне спікання як перспективний підхід | 16 |
| 1.3. Структурні, фазові та фізико-хімічні зміни аморфного кальцій фосфату під впливом холодного спікання (CSP)..... | 18 |
| 2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА..... | 25 |
| 2.1. Матеріали та методи | 25 |
| 2.2 Отримані результати..... | 27 |
| ВИСНОВКИ | 32 |
| СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ | 33 |

Перелік умовних позначень

АФК – аморфний фосфат кальцію

CSP (Cold Sintering Process) – метод холодного спікання

XRD – метод рентгенівської дифракції

ATR-FTIR – метод інфрачервоної спектроскопії з ослабленим повним відбиттям

SEM – метод растрової електронної мікроскопії

TG/FTIR – метод термогравіметрії з FTIR-аналізом

BET – метод визначення питомої площі поверхні

ТКФ – трикальційфосфат

ЯМР – ядерний магнітний резонанс

SAXS – малокутове рентгенівське розсіювання

ДКФД – дикальційфосфат дигідрат

ОКФ – октокальцієвий фосфат

ГА – гідроксиапатит

ВСТУП

Медична практика вимагає ефективних біосумісних матеріалів, здатних забезпечити регенерацію кісткової тканини людини. Одним з таких перспективних біоматеріалів є аморфний фосфат кальцію (АФК). Він входить в склад кісткової тканини, відіграє важливу роль в утворенні біоapatиту та має високу біоактивність. Ефективний замітник кісткової тканини повинен мати механічні властивості близькі до кісткової тканини. У випадку з гідроксиapatитом (ГА), що є синтетичним аналогом біоapatита, цього досягають ущільненням вихідного порошку та подальшим спіканням за температур близько 1000 °С. Однак отримання керамічних матеріалів з АФК за цих температур неможливо, бо вище 600 °С ця сполука розкладається. У зв'язку з цим усе більший науковий інтерес викликають альтернативні методи отримання компактів з АФК з високою щільністю, зокрема методами низькотемпературного спікання, які поєднують вплив тиску, помірного нагріву в присутності вологи. [7]

Серед зазначених методів останнім часом значний інтерес викликає так званий процес холодного спікання, CSP (Cold Sintering Process). В цьому методі для ущільнення порошкових зразків використовують транзитну рідину, одноосне стискання та тепло. Він є відносно простим, енергоефективним та щадним для зразків, адже ущільнення проходить за температур ≤ 300 °С. Багато матеріалів вже успішно ущільнювали методом CSP. Кілька останніх досліджень показали, що цей метод може бути також застосований для порошків фосфатів кальцію. Однак даних про вплив параметрів CSP на властивості кальцій-фосфатних компактів, особливо на основі АФК, відносно мало. [8]

Тому дослідження властивостей щільних біоматеріалів на основі аморфного фосфату кальцію, що отримали методом CSP є актуальною задачею.

Об'єктом даного дослідження є аморфний фосфат кальцію, а **предметом** – процес його ущільнення із застосуванням методу холодного спікання.

Основна гіпотеза дослідження полягає в тому, що використання помірних температур у поєднанні з одноосьовим тиском та введенням транзитної рідини дозволить досягти значного ущільнення аморфного фосфату кальцію уникаючи його кристалізації.

Метою роботи є експериментальне дослідження впливу параметрів холодного спікання – температури, тиску та наявності або відсутності рідкої фази – на густину, фазовий стан і механічні характеристики компактів на основі аморфного фосфату кальцію.

1. УЩІЛЬНЕННЯ АМОΡФНОГО ФОСФАТУ КАЛЬЦІЮ МЕТОДОМ ХОЛОДНОГО СПІКАННЯ (АНАЛІТИЧНИЙ ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ)

1.1 Структурні особливості аморфного фосфату кальцію

Аморфний фосфат кальцію є неорганічною сполукою, яка не має упорядкованої кристалічної структури, що властива гідроксиапатиту, однак має хімічний склад, подібний до цієї сполуки, що є синтетичним аналогом мінеральною складовою кісткової тканини хребетних. Його молекулярна формула зазвичай подається у вигляді $\text{Ca}_x(\text{PO}_4)_z(\text{OH})_y \cdot n\text{H}_2\text{O}$, де значення n , x , y і z варіюються залежно від умов синтезу, що свідчить про високий ступінь структурної гнучкості цього матеріалу. Типовими особливостями АФК є наявність великої кількості структурної та адсорбованої води, нестійке співвідношення $\frac{\text{Ca}}{\text{P}}$ (у межах 1,0–2,2), а також надзвичайна метастабільність у фізіологічних умовах.

На відміну від кристалічних апатитних структур, АФК характеризується відсутністю дальнього порядку, що робить його аморфною фазою в родині фосфатів кальцію. Структура цього матеріалу містить як фосфатні групи PO_4^{3-} , так і йони HPO_4^{2-} та OH^- , розміщені у матриці, збагаченій водою. Присутність води в аморфному стані значною мірою зумовлює слабкий зв'язок між структурними одиницями і створює умови для легкого гідролізу або перебудови фази за зміни зовнішніх умов. Саме ця особливість робить АФК надзвичайно чутливим до температури, вологості та рН, що є як перевагою, так і недоліком при розробці біоактивних матеріалів. Завдяки високій поверхневій енергії та дрібнодисперсній природі АФК має тенденцію до спонтанного перетворення у більш стабільні кристалічні фази, зокрема гідроксиапатит, особливо в присутності води або під час нагрівання. [3]

Основу аморфної структури становлять слабоорганізовані кластери фосфатно-кальцієвих агрегатів, де фосфатні тетраедри з'єднані через іони кальцію в умовно безладній манері. У таких кластерах можуть бути присутніми різні ізомери фосфатних груп, а також водневі зв'язки, що стабілізують структуру. Водночас дослідження методом інфрачервоної

спектроскопії з ослабленим повним відбиттям, ATR-FTIR, показують, що навіть у аморфному стані можлива присутність характерних вібрацій фосфатних груп, зокрема смуг поглинання в діапазонах $500\text{--}1100\text{ cm}^{-1}$, що відповідають симетричним і асиметричним коливанням PO_4^{3-} . У поєднанні з широкими піками на рентгенограмах, що є типовими для аморфних речовин, це вказує на наявність короткочасного порядку в локальній структурі АФК.

Візуальне підтвердження наявності фосфатних груп в аморфному фосфаті кальцію, а також характерної широкої смуги поглинання, що відповідає низькому ступеню впорядкованості структури, представлено на рисунку 1.1. FTIR-спектри зразків АСР демонструють інтенсивні поглинання в діапазоні $560\text{--}1100\text{ cm}^{-1}$, які відповідають вібраційним модам PO_4^{3-} -груп (ν_1 , ν_3 та ν_4), що підтверджує присутність фосфатних фрагментів навіть у відсутності кристалічного порядку. Порівняння з карбонатзаміщеним гідроксиапатитом (СНА) дозволяє також ідентифікувати відмінності між аморфною та кристалічною фазами за характером і шириною спектральних смуг.

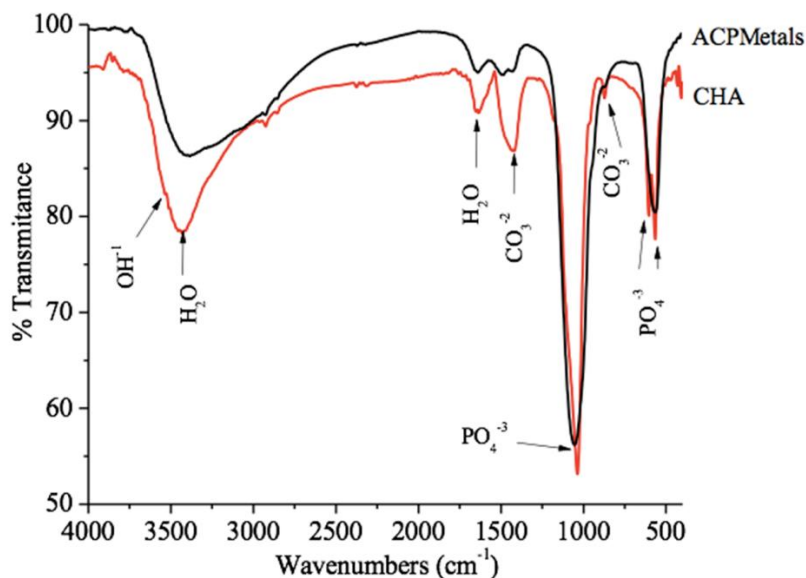


Рисунок 1.1. Інфрачервоний вібраційний спектр, отриманий методом перетворення Фур'є (FTIR). Спектри зразків карбонатзаміщеного гідроксиапатиту (СНА) та аморфного фосфату кальцію, модифікованого металами (АСРMetals) [9]

Однією з особливостей аморфного фосфату кальцію є його високий вміст структурно пов'язаної води, яка не тільки стабілізує аморфну структуру, але й виступає активним агентом у процесах іонного транспорту, гідролізу й фазових перетворень. У структурі АФК вода може бути присутньою у трьох формах: хімічно зв'язаною, фізично адсорбованою на поверхні частинок та водою гідратації, яка заповнює проміжки між кластерами фосфат-кальцієвих агрегатів. Саме присутність значної кількості води дозволяє припустити, що структура АФК – це не тверда фаза у класичному розумінні, а гідратований нанокмпозит з розвиненою динамікою внутрішніх іонів і молекул. Більше того, внутрішньоструктурна вода бере участь у збереженні локального порядку, запобігає агрегації та утворенню кристалічних доменів у короткостроковій перспективі.

У процесі дегідратації, що може бути викликано впливом підвищених температур, вакууму або низької відносної вологості, аморфна фаза втрачає стабілізаційні властивості, і починається перебудова фосфатно-кальцієвого каркасу. Як правило, ця перебудова відбувається через перехід до більш впорядкованих фаз, зокрема в першу чергу до гідроксиапатиту, трикальційфосфату або фосфатів кальцію з меншою біоактивністю. Важливо зазначити, що кристалізація АФК – це не миттєвий фазовий перехід, а процес, що включає кілька стадій: дегідратація, утворення проміжних фосфатних фаз і подальша перекристалізація. Ці перетворення супроводжуються зменшенням питомої площі поверхні, втратою іонів карбонату або гідрофільних груп, а також зміною електростатичної взаємодії між частинками.

Морфологічні особливості аморфного фосфату кальцію (АФК) були вивчені за допомогою методів растрової електронної мікроскопії (SEM), які дозволили виявити характерну для цього матеріалу наноструктуровану будову. Згідно з експериментальними даними, частинки АФК мають переважно сферичну або субсферичну форму та схильні до агломерації у структури розміром до 1 мкм. Водночас первинні частинки, що утворюють ці агломерати, мають нанорозміри, які зазвичай не перевищують 50 нм. Така

морфологія свідчить про високу дисперсність матеріалу і частково пояснює його метастабільну поведінку в умовах фізіологічного середовища. Крім того, SEM-зображення дозволяють візуально фіксувати межу між аморфною та кристалічною фазами у процесі фазових перетворень, що особливо важливо при дослідженні умов ущільнення методом CSP. Приклад типового SEM-зображення аморфного фосфату кальцію наведено на рисунку 1.2.

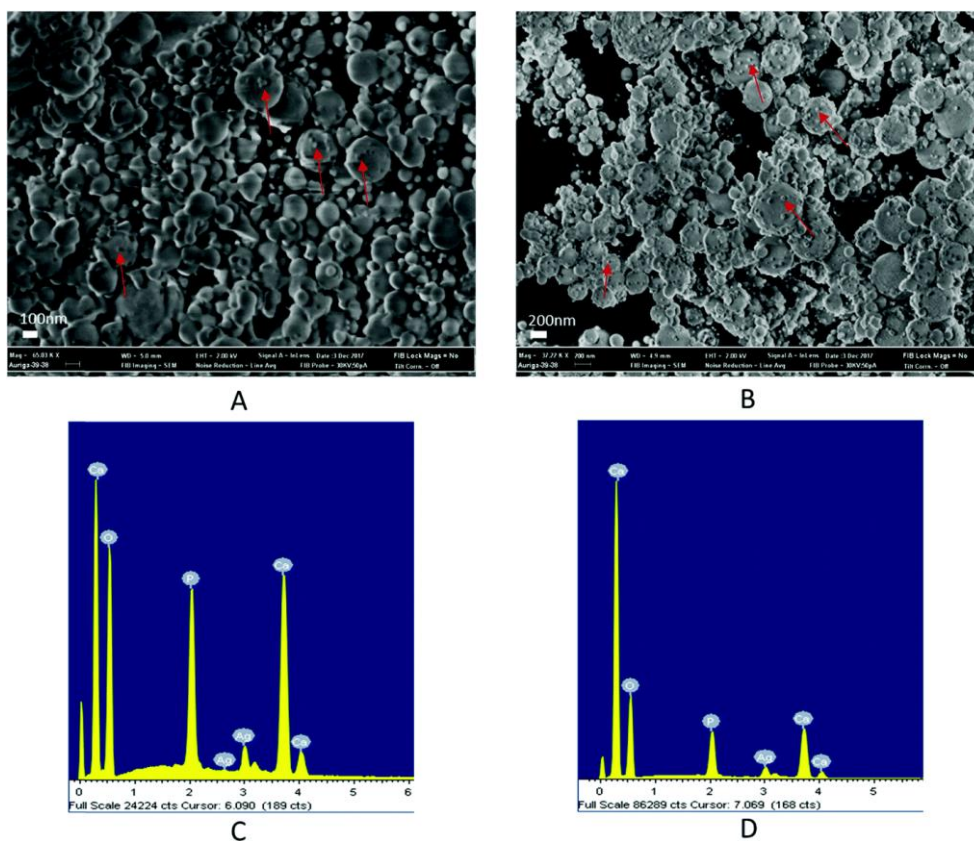


Рисунок 1.2. Морфологія поверхні аморфного фосфату кальцію за даними SEM-мікроскопії [10]

Це підтверджується також аналізом ізотерм адсорбції/десорбції азоту (метод BET), які показують вкрай велику питому площу поверхні АФК – до 100–150 м²/г, залежно від умов синтезу. Зменшення площі поверхні спостерігається під час будь-якого термічного чи механічного впливу, що стимулює кристалізацію або ущільнення матеріалу. Таким чином, морфологія АФК не є стабільною – вона еволюціонує в міру зміни умов навколишнього середовища.

Рисунок 1.3 демонструє результати аналізу адсорбції/десорбції азоту (ВЕТ) для аморфного фосфату кальцію (АФК): на діаграмі (а) видно ізотерму типу IV із чіткою гістерезою H4, що характерна для мезопористих матеріалів, а на діаграмі (b) — розподіл пор у межах кількох нанометрів

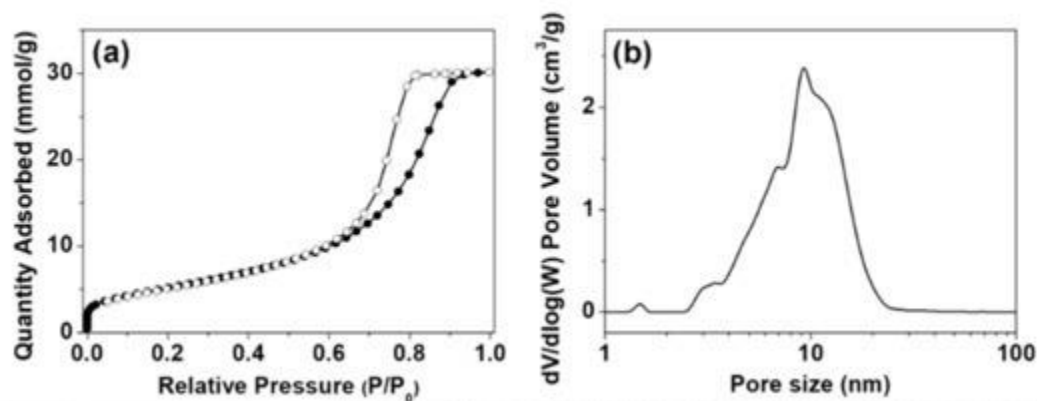


Рисунок 1.3. Ізотерма адсорбції/десорбції азоту (а) та розподіл пор (b) для АФК, отримані методом ВЕТ [11]

Ще однією характерною рисою аморфного фосфату кальцію є його здатність до іонного заміщення, зокрема введення у структуру таких біогенних іонів, як Mg^{2+} , Zn^{2+} , Sr^{2+} , а також карбонатних іонів CO_3^{2-} . Найбільш вивченими АФК з домішками магнію, які мають підвищену біоактивність і вищі температури кристалізації. Іони Mg^{2+} , вбудовуючись у кальцієві позиції, викликають дестабілізацію апатитної структури, що створює умови для пролонгованого перебування АФК у метастабільному стані. Це має значення для біомедичних застосувань, оскільки більш тривале збереження аморфної структури підвищує швидкість розсмоктування та вивільнення кальцію у фізіологічному середовищі.

Аморфний фосфат кальцію є унікальним серед фосфатів кальцію через свою здатність до взаємодії з білками, амінокислотами та іншими біомолекулами. Завдяки своїй високій реакційній здатності та відкритій структурі пор, АФК виступає ефективним носієм для іммобілізації біоактивних агентів, а також платформи для формування гібридних

біоматеріалів. Дослідження з використанням FTIR і ядерного магнітного резонансу, ЯМР, підтверджують, що у структурі АФК є можливість утворення водневих зв'язків між фосфатними групами та функціональними групами білкових молекул, що полегшує біоінтеграцію на межі матеріал–тканина.

Кристалохімічний аналіз аморфного фосфату кальцію (АФК) за допомогою рентгенівського розсіювання на малих кутах (SAXS) демонструє наявність локальної короткодіапазонної впорядкованості в межах 1–2 нм, що свідчить про збірку нанокластерів із фосфатних тетраедрів і кальцієвих містків. Наведені нижче зображення ілюструють, як виглядають такі SAXS візерунки, характерні для АФК — із "горбом" у низькому куті та спаданням інтенсивності із збільшенням кута. (рис. 1.4.)

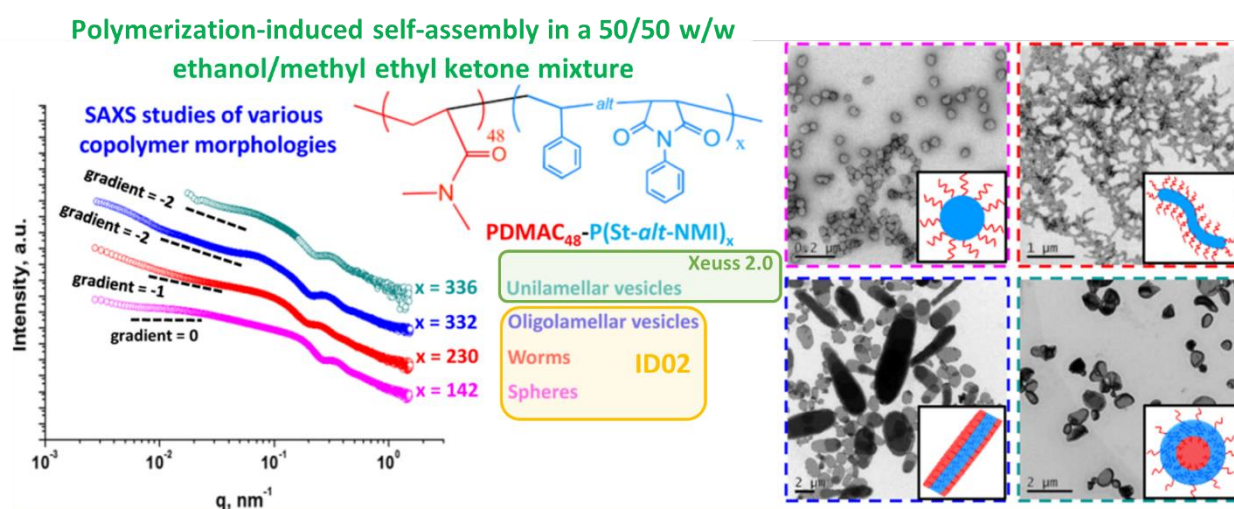


Рисунок 1.4. Типова SAXS-ізотерма для аморфного фосфату кальцію [12]

Поліморфізм аморфного фосфату кальцію, на відміну від класичного розуміння поліморфізму у кристалічних речовинах, полягає не у відмінностях між чітко визначеними структурними формами, а в існуванні широкого спектру аморфних станів, які відрізняються за ступенем гідратації, співвідношенням $\frac{Ca}{P}$, розміром агрегатів і рівнем локального порядку. Існують дослідження, що класифікують АФК за типом синтезу (кислотне або лужне осадження), за вмістом карбонатів, за рівнем магнієвого заміщення, а також за

швидкістю осадження, яка суттєво впливає на ступінь аморфності. Деякі автори виокремлюють так звані «АФК типу I» і «АФК типу II», які мають подібний хімічний склад, але відрізняються за стабільністю та швидкістю переходу у гідроксиapatит. У першому випадку йдеться про менш стабільну форму, яка швидше кристалізується, тоді як друга форма може залишатися аморфною впродовж тривалого часу за відповідних умов зберігання [1].

Особливу увагу слід приділити порівнянню АФК з природними формами фосфатів кальцію, присутніми в організмах хребетних. На ранніх стадіях мінералізації кісткової тканини саме АФК виступає першим осадам у позаклітинному матриксі. Згодом він поступово трансформується у біологічний апатит шляхом орієнтованого росту кристалів уздовж колагенових волокон. Це підтверджує гіпотезу, що аморфний фосфат кальцію є фізіологічно важливою фазою, яка є не просто прекурсором апатиту, а функціональним компонентом регенеративних процесів. Дослідження електронної мікроскопії показали, що в процесі мінералізації АФК осідає у вигляді наногранул розміром 20–40 нм, які поступово вбудовуються в органічний матрикс і стають центрами кристалізації. [13]

З точки зору енергетики, аморфний фосфат кальцію перебуває у стані метастабільної рівноваги, оскільки його вільна енергія Гіббса вища, ніж у гідроксиapatиту, що зумовлює його природну схильність до фазових перетворень. Проте ця нестабільність водночас забезпечує високу реакційну здатність та іонну доступність матеріалу, що є важливими характеристиками для систем контрольованого вивільнення, остеокондуктивних імплантатів та адгезивних біоматеріалів. Відомо, що при зберіганні АФК у сухому вигляді при кімнатній температурі можлива спонтанна кристалізація навіть без нагрівання, що обмежує його використання в комерційних медичних системах без попередньої стабілізації. [4]

Для пояснення структурної організації АФК в літературі запропоновано кілька моделей. Найбільш поширеною є модель кластерного агрегування, яка припускає існування структурних наноблоків розміром 1–2 нм, що

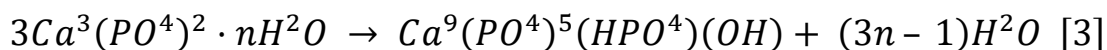
складаються з кальцію та фосфатів у співвідношенні, близькому до $\frac{Ca}{P} \approx 1.5$. Ці наноблоки організовані у гідратованому середовищі з високим рівнем водневого зв'язку між іонами водню, кисню та фосфору. Інша модель передбачає існування дефектного короткодіапазонного порядку, що включає фрагменти апатитоподібної ґратки, зруйнованої локальними перекрученнями, дефіцитом кальцію та міжмолекулярними водяними включеннями. Також були запропоновані гелеподібні або полімероподібні структури АФК, які утворюються внаслідок утворення гідрофільної полімерної сітки, що стабілізується кальцієво-фосфатними комплексами. Кожна з цих моделей частково підтверджується експериментальними даними, однак жодна не дає вичерпної відповіді через надзвичайну гетерогенність аморфного стану.

Відомо, що осадження АФК за високих значень рН (вище 10) призводить до утворення матеріалу з підвищеним вмістом фосфатів PO_4^{3-} та зменшеним вмістом іонів HPO_4^{2-} . Це створює умови для формування більш стабільного АФК з нижчим вмістом води. Натомість АФК, синтезований у слабколужному або нейтральному середовищі (рН 7–9), має вищу гідратованість, більший вміст HPO_4^{2-} та карбонатів, а також більш виражену здатність до агрегації. Саме тому вибір умов синтезу має вирішальне значення для контролю структури та стабільності АФК, особливо при його використанні у формі порошків, паст або композитів з полімерними матрицями. [14]

Незважаючи на значну кількість ортофосфатів, що кристалізуються в системі $CaO - P_2O_5$, широке застосування в медицині знаходять лише два – три кальцій фосфат та гідроксиapatит. Детально питання, пов'язані зі структурою, синтезом і властивостями ортофосфатів кальцію розглянуті в монографіях Дж. Ван Везера та В. Елліотта [15, 16]. Запропоновано умовно поділяти всі ортофосфати кальцію на дві категорії: низькотемпературні, тобто синтезовані при порівняно невисоких температурах і не піддані термічній обробці для кристалізації продукту синтезу, і високотемпературні, тобто, які підлягають термічній обробці. Найближчим до природної тканини й найперспективнішими для практичних застосувань є дикальційфосфат

дигідрат, октокальцієвий фосфат, так званий випалений гідроксиапатит і аморфний фосфат кальцію. Присутність усіх цих фосфатів виявлено в кісткових тканинах.

Октокальцієвий фосфат, як вважають, є попередником кристалізації апатиту в зубних і кісткових тканинах. Кристалізація ОКФ при синтезі відбувається ускладнено, сам ОКФ може з'являтися як проміжна фаза при синтезі ГА. Аморфний фосфат кальцію має співвідношення $\frac{Ca}{P}$, відповідне такому у ДКФД. Однак висока швидкість розчинення АФК порівняно з ДКФД істотно обмежує можливості його застосування для заміщення кісткової тканини або ремінералізації зубної емалі. У водному середовищі АФК переходить у кальцій-дефіцитний ГА:



1.2. Матеріали та методи ущільнення. Холодне спікання як перспективний підхід

Ущільнення аморфного фосфату кальцію є безпосереднім етапом у створенні керамічних біоматеріалів з необхідними механічними властивостями, які б водночас зберігали біоактивність та структуру, подібну до природного кісткового мінералу. Проте традиційні методи спікання, що включають високотемпературну термообробку (звичайно понад 1000 °С), є непридатними для АФК через його чутливість до температури. При нагріванні вже вище 300–400 °С аморфна фаза починає кристалізуватися з утворенням гідроксиапатиту або інших фосфатних фаз, таких як трикальційфосфат, що супроводжується зниженням біоактивності та порушенням наноструктури.

До того ж, високотемпературне спікання веде до надмірного росту зерен, зменшення питомої площі поверхні, втрати структурної води та карбонатів, а також видалення інших функціональних груп, таких як HPO_4^{2-} , що мають критичне значення для біосумісності. У зв'язку з цим виникла необхідність у

пошуку альтернативних методів ущільнення, здатних забезпечити структурну цілісність матеріалу без руйнування його аморфної природи.

Одним із таких перспективних методів є метод холодного спікання. Спікання – це мікроскопічне сумісне розплавлення окремих зерен речовини, яке відбувається під час окислення, за 0,7–0,9 від абсолютної температури (в К). Типовою температурою спікання для $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ з температурою плавлення $2045\text{ }^\circ\text{C}$ є $1500\text{ }^\circ\text{C}$. Заготовка з необхідною геометрією виготовляється методом пресування або лиття і далі термічно обробляється. Спікання може відбуватися під або без зовнішнього тиску. Завдяки спіканню спостерігається ущільнення, також зростає розмір зерна і кристалічність; механічна стабільність зростає завдяки тісному зв'язку зерен. Полімери як домішки знижують температуру спікання і підвищують зв'язок між зернами [1].

Еволюцію функціональних груп у структурі аморфного фосфату кальцію під дією холодного спікання можна проілюструвати за допомогою ATR-FTIR спектрів (рис. 1.5.), які демонструють зміну вмісту гідрофосфатів, карбонатів та кристалізаційної води залежно від температури та вологості вихідного порошку.

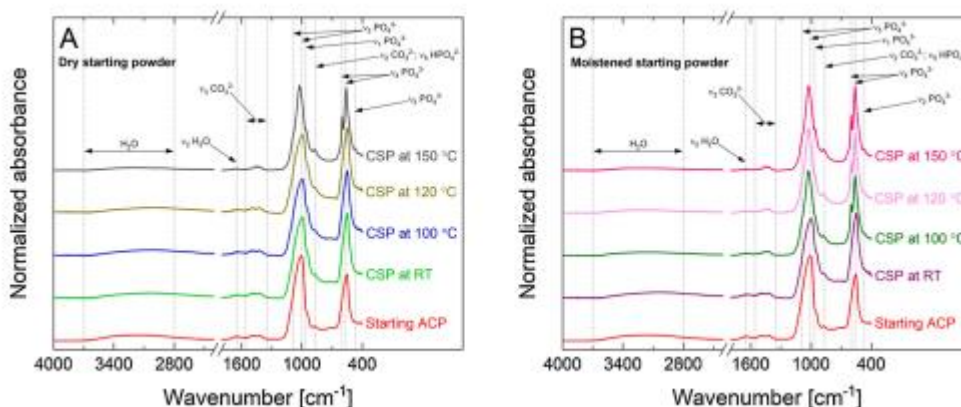


Рисунок 1.5. ATR-FTIR спектри початкового порошку аморфного фосфату кальцію та зразків, спечених методом холодного спікання, отриманих з сухого (А) та зволоженого початкового порошку (В) [2]

1.3. Структурні, фазові та фізико-хімічні зміни аморфного кальцій фосфату під впливом холодного спікання (CSP)

Для оцінки впливу CSP на фазову стабільність АФК були проаналізовані дифрактограми рентгенівського дифракційного аналізу зразків, спечених методом CSP. Дифрактограми зразків, виготовлених із сухого порошку АФК при кімнатній температурі, 100 або 120 °С, були подібні до дифрактограми початкового порошку. У цих діаграмах були присутні лише два широкі максимуми, характерних для АФК. Натомість у дифрактограмі зразка, спеченого при 150 °С, спостерігались широкі дифракційні піки, що належать гідроксиапатиту. Із зразків, виготовлених із зволоженого порошку АФК, лише зразок, спечений при кімнатній температурі, мав дифрактограму, подібну до дифрактограми порошку АФК. Зразки, спечені при вищих температурах, мали дифрактограми, подібні до дифрактограми зразка з сухого порошку АФК, спеченого при 150 °С. З підвищенням температури спікання дифракційні піки у цих зразках ставали більш вираженими. [6]

На рисунку 1.6. видно, що для сухого і зволоженого порошку при CSP за кімнатної температури, 100 і 120 °С XRD-патерни демонструють лише два широкі аморфні максимуми — характерні для АФК. При 150 °С з'являються виражені дифракційні піки апатиту, що вказує на початок кристалізації. Для зволоженого порошку процес іде ще швидше — піки з'являються вже при нижчих температурах.

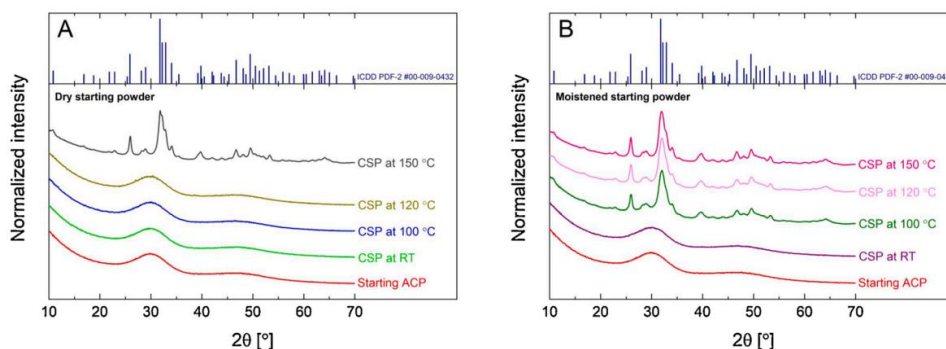


Рисунок 1.6. ДИФР-карти вихідного порошку АФК та зразків, спечених за допомогою CSP, виготовлених із сухого (А) та зволоженого вихідного порошку (В) [17]

Нанокристалічний гідроксиапатит може бути ущільнений до майже теоретичної щільності методом CSP при температурах 150–200 °C навіть без використання транзитної рідини. Було встановлено, що наявність гідратованого шару на поверхні нанокристалічного гідроксиапатиту відіграє важливу роль у процесі ущільнення. Без нього спостерігалось лише незначне ущільнення зразків, навіть за наявності транзитної рідини. Ці результати вказують на те, що, можливо, АФК також можна ущільнювати до високої відносної щільності методом CSP, оскільки він містить більше структурної води, ніж нанокристалічні апатити. Однак АФК є відносно нестабільним і чутливим до зовнішніх факторів, таких як температура, тиск і водяна пара, яким він піддається під час CSP. Тому необхідно зрозуміти, як CSP впливає на ущільнення та структуру АФК, щоб з'ясувати, чи придатний цей процес для його спікання.

Хоча фаза АФК може бути термічно стабільною до 600 °C, у цьому дослідженні зразки з сухого порошку АФК, спечені при 150 °C, вже перетворилися в нанокристалічний гідроксиапатит. Більше того, зразки, виготовлені зі зволоженого порошку АФК, трансформувалися у нанокристалічний гідроксиапатит при ще нижчих температурах. Механізм фазового перетворення міг бути подібним до того, що ймовірно виникає під час спікання АФК за допомогою низькотемпературного іскрового плазмового спікання. [5]

Поєднання тиску та температури могло активувати процеси поверхневої дифузії й сприяти хімічним реакціям, які призводять до фазового переходу. Наприклад, у АФК могла відбутись внутрішня гідроліз неапатитних фосфатів PO_4^{3-} з утворенням HPO_4^{2-} і OH^- -іонів. Фазове перетворення індукувалося, коли критична кількість PO_4^{3-} -іонів перетворювалася на HPO_4^{2-} . Частина утворених HPO_4^{2-} -іонів могла реагувати з карбонатами, що були присутні в АФК, з утворенням CO_2 , H_2O і PO_4^{3-} . У випадку зразків із зволоженого порошку додана вода створювала гідротермальні умови під час спікання при підвищених температурах. Оскільки іонний добуток води зростає з

температурою, збільшена кількість OH^- могла сприяти кристалізації АФК через гідроксилювання – тобто поповненням OH^- -груп.

ATR-FTIR спектри зразків після CSP-спікання були зібрані для оцінки впливу CSP на локальне хімічне середовище кальцій фосфату. Широкі, накладені смуги поглинання, характерні для аморфних матеріалів, спостерігались у ІЧ-спектрі початкового порошку АФК і у спектрах зразків, виготовлених із сухого порошку АФК при кімнатній температурі, 100 і 120 °С. Смуги поглинання близько 550 і 1000 cm^{-1} відповідали коливанням груп PO_4^{3-} (ν_3 і ν_1), а смуги в діапазоні 1420–1490 і 871 cm^{-1} – вібраціям карбонатних груп. Крім того, смуги на 1640 cm^{-1} і в діапазоні 2700–3500 cm^{-1} були пов'язані відповідно з вигином Н–О–Н і розтягненням О–Н. У спектрі зразка, спеченого при 150 °С, всі ці смуги стали чіткішими, а деякі з них змістилися в бік вищих хвильових чисел. Також у спектрі цього зразка з'явилися додаткові смуги поглинання близько 470 і 600 cm^{-1} . Серед зразків, виготовлених зі зволоженого порошку, лише зразок, спечений при кімнатній температурі, мав ІЧ-спектр, подібний до спектру вихідного АФК. Спектри зразків, спечених при вищих температурах, були подібні до спектра зразка з сухого АФК, спеченого при 150 °С. Інтенсивність смуг поглинання близько 470 і 600 cm^{-1} зростала зі збільшенням температури спікання цих зразків.

Смуги поглинання (окрім тих, що пов'язані з коливаннями карбонатних груп), виявлені у спектрах вихідного АФК та зразків після CSP-спікання із сухого порошку при кімнатній температурі, 100, 120 °С та зволоженого при кімнатній температурі, були характерними для АФК. Те, що смуги ставали чіткішими, зміщувались і з'являлися додаткові смуги поглинання біля 470 і 600 cm^{-1} у спектрах зразків, виготовлених із сухого порошку при 150 °С і зволоженого при 100, 120 і 150 °С, свідчило про те, що АФК принаймні частково перетворювався у нанокристалічну апатитну фазу. Спостереження в ІЧ-спектрах були узгоджені зі спостереженнями у XRD-діаграмах.

Хоча для синтезу АФК не використовувалися речовини, що містять CO_2 , присутність карбонат-іонів була виявлена як у синтезованому АФК, так і в

спечених зразках. Найімовірніше, джерелом карбонат-іонів була вода, що використовувалася як середовище синтезу. Оскільки синтез відбувався в умовах навколишнього середовища, присутність CO_2 у воді була неминучою через швидке поглинання вуглекислого газу з повітря. Однак присутність карбонат-іонів у структурі кальцій фосфатів є бажаною, оскільки вони притаманні біологічним апатитам. Попередні дослідження показали, що карбонати стабілізують структуру АФК і можуть пригнічувати його кристалізацію під час спікання.

SEM використовувався для характеристики морфології поверхні синтезованого порошку АФК і оцінки мікроструктури зразків після CSP-спікання. Синтезований порошок АФК складався з агломерованих сферичних частинок розміром менше 100 нм (рис. 1.7.).

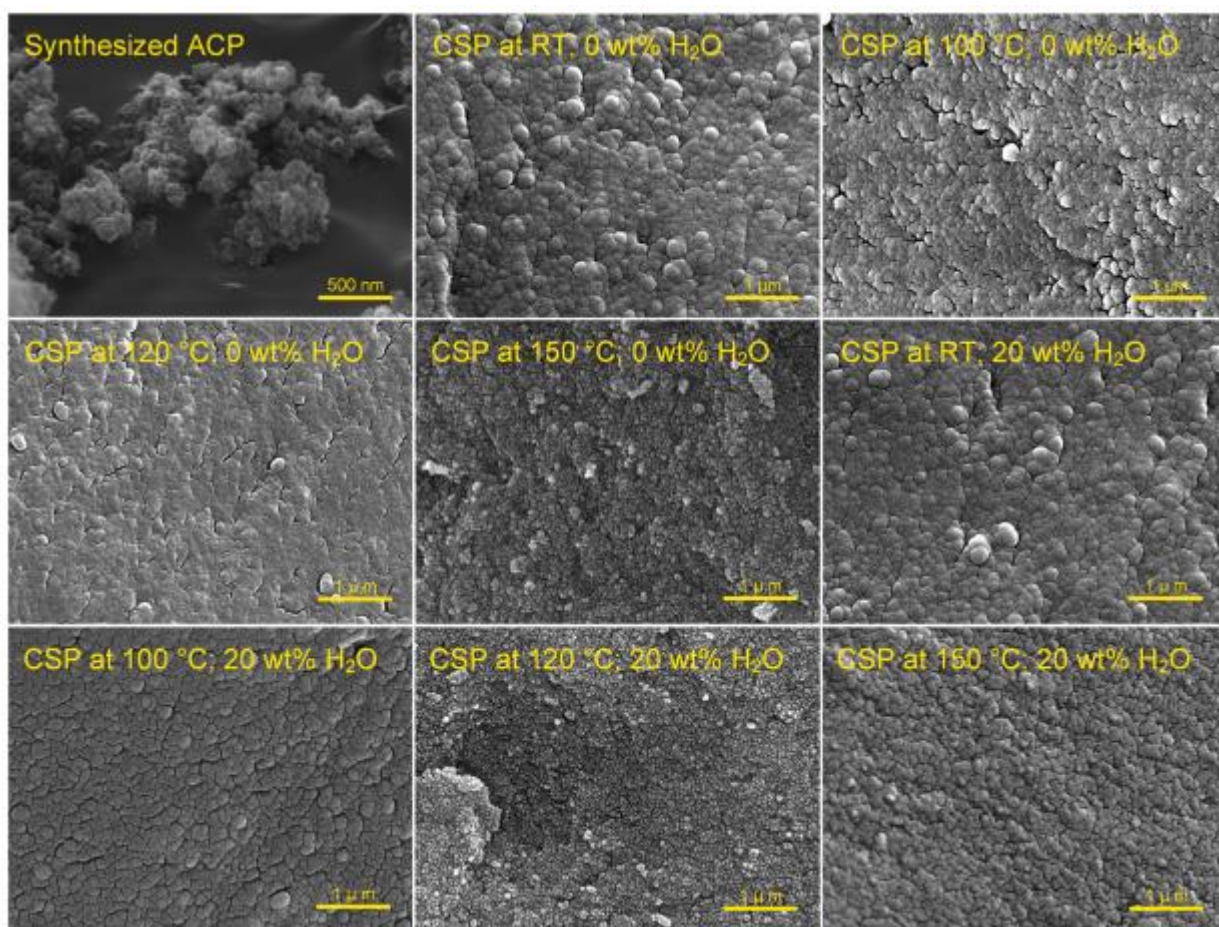


Рисунок 1.7. Зображення SEM морфології поверхні синтезованого порошку АФК та морфології зламу зразків після CSP-спікання [2]

Середній еквівалентний діаметр первинних частинок становив ~ 22 нм. Подібні значення були отримані шляхом ручного вимірювання діаметрів частинок на SEM-зображеннях. Сферичні структури з дрібніших частинок можна було побачити на поверхнях зламів зразків, що зберегли структуру АФК. Натомість зразки з нанокристалічним гідроксиапатитом мали однорідну дрібнозернисту мікроструктуру. Винятком був зразок зі зволоженого порошку, спечений при $100\text{ }^\circ\text{C}$ – його мікроструктура була подібною до зразків із структурою АФК. Тріщини, що спостерігалися на зломах зразків, утворилися під час їхнього спостереження у SEM (Рис. 1.7.).

Метод BET використовувався для визначення питомої поверхні вихідного порошку АФК та CSP-спечених зразків. Питома площа поверхні всіх зразків після CSP-спікання була в кілька разів нижчою порівняно з початковим порошком ($109 (\pm 11) \text{ м}^2/\text{г}$) і варіювалася в межах 14–22 та 8–27 $\text{м}^2/\text{г}$ для зразків із сухого та зволоженого порошку відповідно. Зменшення питомої площі поверхні свідчить про утворення шийок між частинками порошку в процесі спікання. Поєднання частинок призводило до злиття в більші з меншою питомою поверхнею. Дана агломерація формувала пористість, недоступну для азоту, що використовувався у вимірюваннях. Початкові неоднорідності порошку та кристалізація АФК могли також вплинути на питому поверхню зразків (рис. 1.8.).

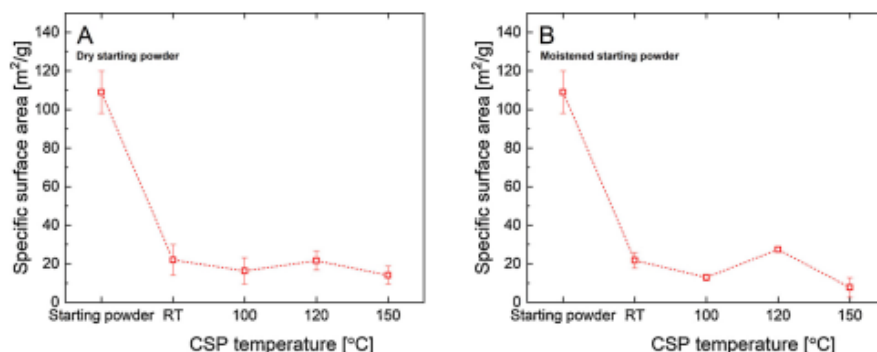


Рисунок 1.8. Питома площа поверхні вихідного порошку АФК та зразків, спечених CSP, отриманих із сухого (А) та зволоженого (В) вихідного порошку [2]

К. Рубеніс окреслює, що метою оцінки впливу CSP на ущільнення АФК були визначені об'ємна і справжня густина зразків після CSP. Значення об'ємної та справжньої густини зразків, отриманих із сухого порошку АФК, залишалися відносно незмінними при спіканні за кімнатної температури, а також при 100 і 120 °С. Зразок, спечений при 150 °С, мав значно вищі значення об'ємної, справжньої та, відповідно, відносної густини порівняно із зразками, спеченими за нижчих температур. Відносна густина зразків, спечених за кімнатної температури, при 100 і 120 °С становила 76,3 ($\pm 2,1$), 79,7 ($\pm 0,9$) та 79,6 ($\pm 1,3$) % відповідно, тоді як для зразка, спеченого при 150 °С, – 87,8 ($\pm 1,3$) %. Значення об'ємної та справжньої густини зразків, отриманих із зволоженого порошку АФК за кімнатної температури та при 100 °С, були подібними і не відрізнялися суттєво від зразків, виготовлених із сухого порошку АФК за тих самих температур. Натомість об'ємна та справжня густина зразків, спечених при 120 і 150 °С, зростала зі збільшенням температури спікання. Проте, відносна густина всіх зразків, отриманих із зволоженого порошку АФК, залишалася подібною (близько 80 %), оскільки об'ємна і справжня густина таких зразків зростала майже пропорційно.

Підвищення температури спікання мало незначний вплив на об'ємну, справжню та відносну густину зразків, структура яких залишалася аморфною після CSP. Ймовірно, тиск, прикладений до зразка, та час витримки під тиском були основними чинниками, що впливали на об'ємну густину цих зразків. Такі низькі температури спікання не могли суттєво посилити дифузійні процеси, необхідні для покращення ущільнення. Хоча присутність рідкої фази може сприяти перебудові та ущільненню порошкових частинок, об'ємна густина зразків, отриманих із зволоженого порошку АФК, структура яких залишилася аморфною після CSP, була порівнянною з об'ємною густиною зразків із сухого порошку АФК при тих самих температурах. Ймовірно, гідратована структура АФК вже виконувала функцію тимчасової рідкої фази. Наскільки нам відомо, найвища раніше задокументована відносна густина кераміки на основі АФК становила ~45 %. У цьому дослідженні відносна густина зразків, що зберегли

аморфну структуру АФК після спікання, перевищувала 75 %. Оскільки нанокристалічна структура апатиту є щільнішою і містить менше води, ніж АФК, значення справжньої густини зразків, які трансформувалися в нанокристалічний апатит, були вищими, ніж у зразків з аморфною структурою АФК. Втрата структурної води АФК під час фазового перетворення посилила контакт і взаємодію між сусідніми частинками кальцій фосфату, що призвело до підвищення об'ємної густини у зразках, які перетворилися в нанокристалічний гідроксиapatит.

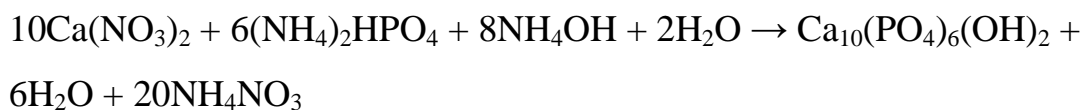
Для отримання уявлення про механічні властивості зразків, структура яких після CSP залишилася аморфною, було визначено двовісну міцність на вигин зразків, виготовлених із сухого початкового порошку АФК за кімнатної температури. Двовісна міцність на вигин таких зразків сягала 32,3 ($\pm 4,6$) МПа. Це значення перевищує показник (18,3 (± 5) МПа), отриманий для низькотемпературної кераміки на основі апатиту, спеченої методом іскрового плазмового спікання, яка мала подібну відносну густину (71 %) до досліджуваних зразків (76,3 ($\pm 2,1$) %).

Отже, застосування помірною одноосьового тиску (500 МПа) дозволяє досягти порівняно високої відносної густини для АФК уже за кімнатної температури. Підвищення температури спікання (в межах стабільності фази АФК) не призводить до значного покращення ущільнення АФК. Також присутність тимчасової рідкої фази суттєво не впливає на ущільнення АФК, натомість сприяє його кристалізації за нижчих температур спікання. Під час CSP АФК втрачає частину своєї води та карбонатного вмісту навіть при спіканні за кімнатної температури. Можливо, вищої відносної густини можна було б досягти, якщо б спікання здійснювалося під вищим тиском, ніж 500 МПа [2].

2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

2.1. Матеріали та методи

Аморфний фосфат кальцію синтезували за реакцією Хаєка [3].



Кількість тетрагідрату нітрату кальцію, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, та гідрофосфату амонію, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ розраховували так, щоб молярне співвідношення Ca/P в фінальному осаді дорівнювало 1. Рівень рН вихідних розчинів підіймали до 10-11 шляхом додавання певної кількості 25 % розчину аміаку, NH_4OH . Подальша підготовка розчинів реагентів, синтез аморфного фосфату кальцію та обробку осаду, що утворився, проводили за процедурою, описаною в публікації кафедри фізики твердого тіла Харківського національного університету імені В. Н Каразіна [7].

Процес холодного спікання полягав в наступному. Порошок аморфного фосфату кальцію після синтезу зберігали у щільнозакритий посудині при кімнатній температурі. Безпосередньо перед експериментом посудину відкривали, зважували 0,1 г порошку й поміщали у циліндричну прес-форму з внутрішнім діаметром 7 мм. Для запобігання приліпання зразка до пуансонів прес-форми під час CSP на поверхні пуансонів накладали паперові прокладки того ж діаметру. Прес-форму з порошком встановлювали у лабораторний 10 Т прес, де порошок піддавали односьвому стисканню під тиском 100, 500, 1000, 1500 МПа. CSP здійснювався при кімнатній температурі, тиск тримали 10 хв.

Зразки, що отримали в результаті досліджували за допомогою рентгенофазового аналізу та методу оптичної мікроскопії. Також виміряли твердість зразків методом Віккерса.

Істинну густину вихідного зразку визначали за допомогою пікнометра ПЖ2-25. Для цього на лабораторних вагах з точністю 0,01 г зважували:

m_1 – маса пустого пікнометра, г;

m_2 – маса пікнометра з навіскою вихідного порошку, г;

m_3 – маса пікнометра з навіскою вихідного порошку і дистильованою водою, г;

m_4 – маса пікнометра з дистильованою водою, г.

Беспосередньо істинну густину вихідного зразку вираховували за формулою:

$$\rho_o = \frac{(m_2 - m_1)\rho_{ж}}{(m_4 - m_1) - (m_3 - m_2)},$$

$\rho_{ж}$ – щільність води (дорівнює одиниці).

Об'ємну густину ущільнених під різним тиском зразків розраховували як відношення маси до об'єму зразка. Об'єм обчислювали за формулою:

$$V_b = \frac{\pi d^2 h}{4}$$

Значення усереднювали після 5 вимірів.

Відносну густину ущільнених під різним тиском зразків визначали як:

$\frac{\text{об'ємна густина}}{\text{істина густина}} \cdot 100\%$ і обчислювали середнє та стандартне відхилення для

кожної умови спікання (Таблиця 2.1).

Таблиця 2.1

Характерні параметри зразків, що ущільнювали під впливом різного тиску упродовж 10 хв.

| P, МПа | d, мм | h, мм | m, г | V, мм ³ | ρ , г/см ³ | $\rho_{\text{іст}}$, г/см ³ | $\Delta\rho/\rho_{\text{іст}}$, % |
|--------|-------|-------|--------|--------------------|----------------------------|---|------------------------------------|
| 100 | 7,15 | 2,47 | 0,1094 | 99,12 | 1,10 | 2,08 | 53,1 |
| 500 | 7,15 | 1,68 | 0,1071 | 67,42 | 1,59 | | 76,4 |
| 1000 | 7,15 | 1,2 | 0,0986 | 48,16 | 2,05 | | 98,4 |
| 1500 | 7,15 | 1,19 | 0,0986 | 47,76 | 2,07 | | 99,3 |

2.2 Отримані результати

Аналіз величин щільності зразків, що ущільнювали під впливом різного тиску упродовж 10 хв. показав наступне. Щільність зразків збільшується лінійно в інтервалі 100–1000 МПа та досягає величини 2,05 г/см³ (Рис. 2.1.). Ця величина буває близька до істинної щільності вихідного порошку 2,08 г/см³ (червона пунктирна лінія на Рис. 2.1.). При збільшенні тиску до 1500 МПа щільність майже не змінилася та склала 2,07 г/см³. Отримана при кімнатній температурі щільність виявилася в півтори рази більша за щільність зразків, виготовлених з подібного порошку, та відпалених за температури 900 °С (чорна пунктирна лінія на Рис. 2.1.).

Відносна щільність зразків, що ущільнювали під впливом різного тиску упродовж 10 хв. поводить себе так само як і залежність щільності зразків від тиску (Рис. 2.2.). Максимальна відносна щільність склала 98,4 та 99,3 % відповідно при ущільненні тиском 1000 та 1500 МПа. Таким чином була отримана надщільні пресовки АФК. Перерахунок щільності відносно теоретичної щільності α -ТКФ (2.86 г/см³) показав, що відносна щільність склала 72,38 %, що також є високим показником, враховуючи ущільнення при кімнатній температурі.

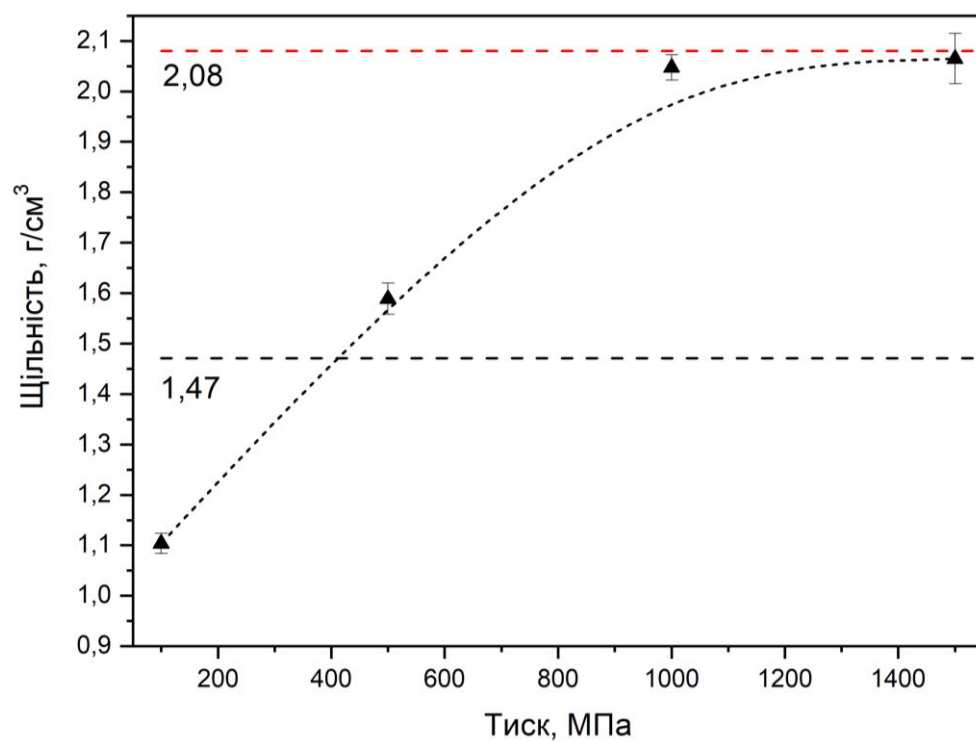


Рис. 2.1. Залежність щільності зразків від тиску.

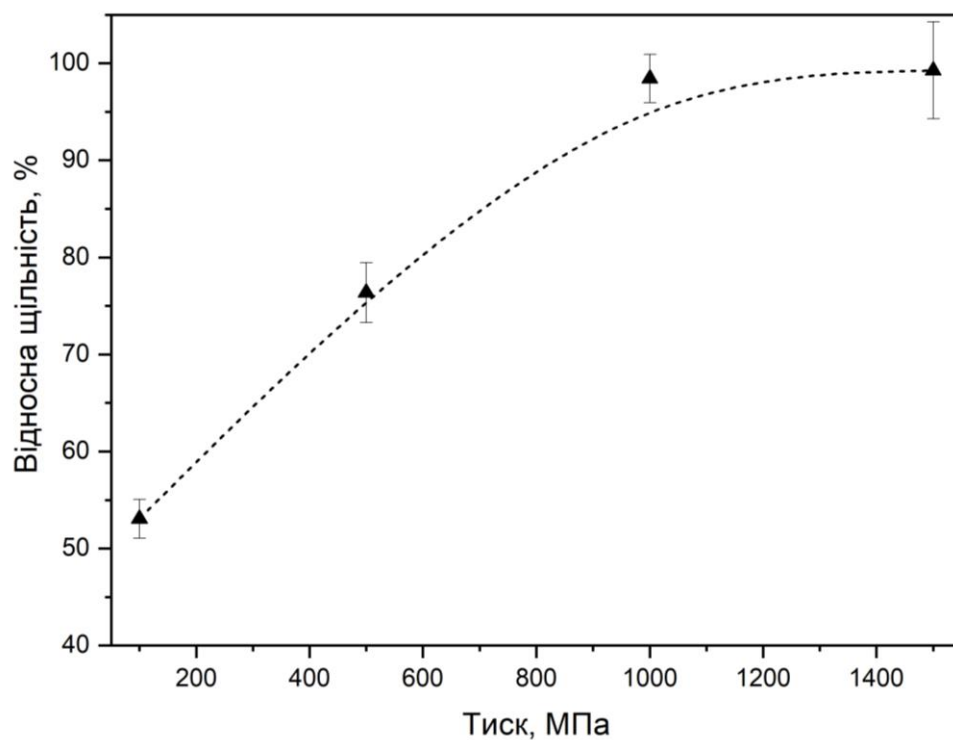


Рис. 2.2. Залежність відносної щільності зразків від тиску.

Результати рентгенофазового аналізу зразків, що ущільнювали під впливом тиску 100, 500, 1000, 1500 МПа упродовж 10 хв. показали наступне. На дифрактограмах усіх зразків, присутнє широке дифузійне гало. Системи дифракційних максимумів, що характерні упорядкованим кристалічним сполукам, виявлені не були (Рис. 2.3.). Це говорить про те, що зразки склалися з рентгеноаморфного фосфату кальцію. На дифрактограмах зразків, що ущільнювали під впливом тиску 100, 500 МПа дифузійний максимум розташовувався в інтервалі $24\text{--}35^\circ 2\theta$. При цьому він має більш інтенсивну частину в районі $27\text{--}33^\circ 2\theta$. На дифрактограмах зразків, що ущільнювали під впливом тиску 1000, 1500 МПа цей дифузійним максимум суцільний та локалізований в інтервалі $25\text{--}35^\circ 2\theta$ (Рис. 2.3.). Оскільки ширина дифракційних максимумів обернено пропорційна розміру частинок від яких дифрагує рентгенівське випромінювання та пропорційне величині напружень в структурі, то можна припустити, що збільшення тиску привело до незначного зменшення розміру частинок АФК та до створення більш дефектної структури взразках.

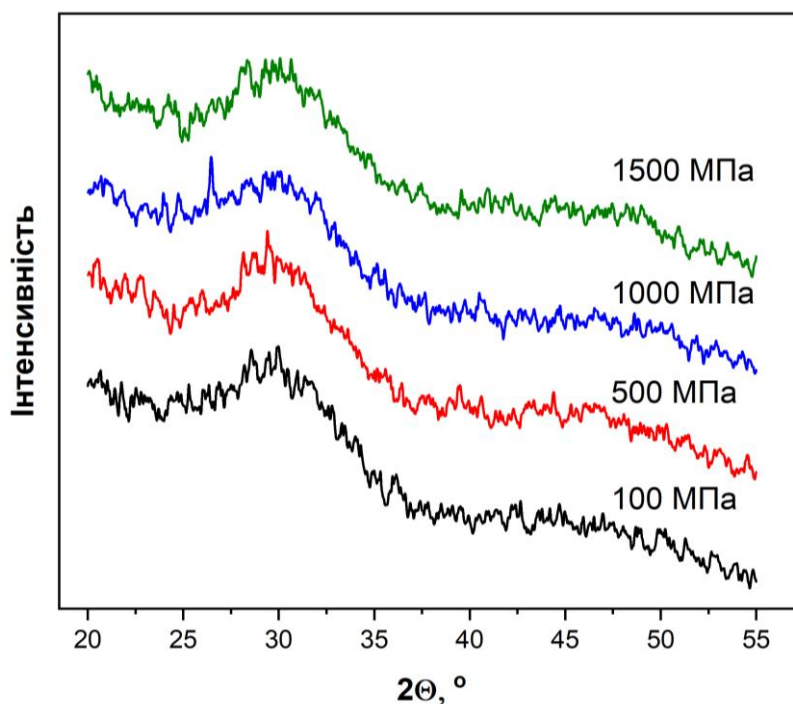


Рис. 2.3. Дифрактограми зразків, що ущільнювали під впливом різного тиску упродовж 10 хв.

Дослідження зразків за допомогою оптичної мікроскопії при збільшенні $\times 150$ виявило, що зразок, що ущільнювали під тиском 100 МПа має щорстку поверхню біло-сірого кольору (Рис. 2.4. а). Зразки, що отримали при більшому тиску мали більш світлу поверхню, що краще відбивала світло. Це пов'язали з тим, що при ущільненні поверхня стає більш гладкою та містить менше перехрестованих пор (Рис. 2.4. б–г). Крім того на сколах зразків, що ущільнювали під тиском 1000 та 1500 МПа помітили сходинки, що є ознаками крихкого руйнування, що притаманне кераміці та склу (Рис. 2.4. в–г). Це може слугувати непрямим доказом того, що під час ущільнення відбулося так зване холодне спікання частинок.

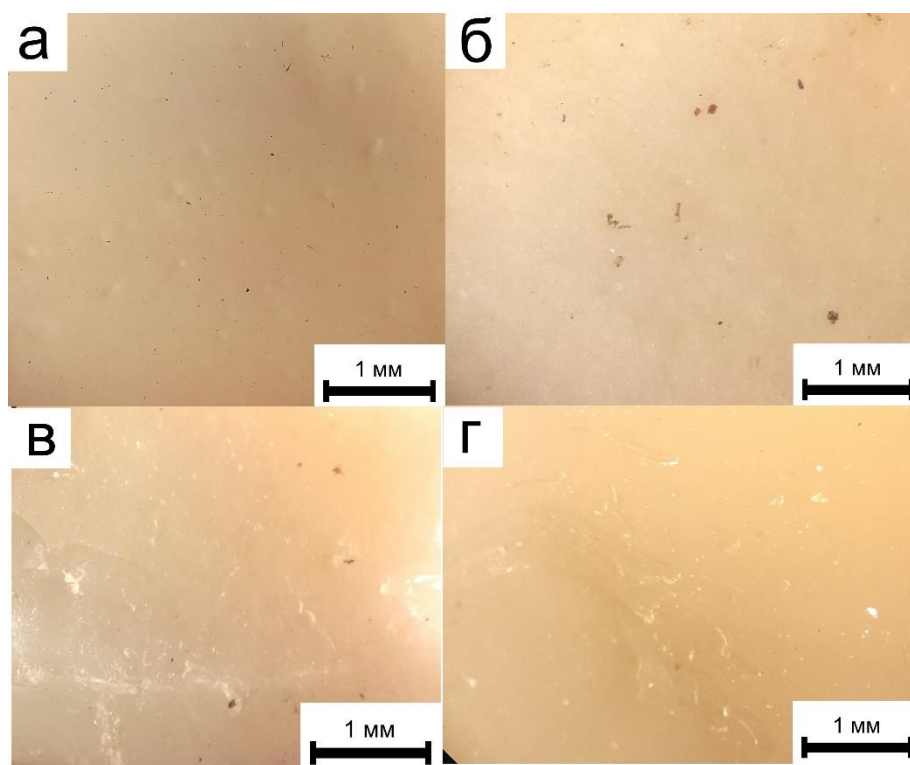


Рис. 2.4. Поверхня зразків, що ущільнювали під впливом тиску упродовж 10 хв: а) 100 МПа, б) 500 МПа, в) 1000 МПа, г) 1500 МПа.

Для перевірки цього припущення виміряли твердість зразків за Виккерсом. Вимірювання проводили за допомогою приладу ПМТ-3. Навантаження на індентор складало 0,195 кгс. На кожному зразку проводили 5–7 вимірів в різних областях. Результати потім усереднювали. Крива

залежності твердості від тиску мала схожий характер з кривою залежності щільності від тиску. Так твердість зразків збільшувалася лінійно зі збільшенням тиску до 1000 МПа і склала 119 кгс/мм² (1,17 ГПа). Подальше збільшенні тиску до 1500 МПа привело до збільшення твердості до 137 кгс/мм² (1,34 ГПа). Отримані значення твердості більші в три рази за твердість зразка, що отримали пресуванням подібного порошку АФК під тиском 100 МПа з подальшим відпалом за температури 700 °С (чорна пунктирна лінія на Рис. 2.5.).

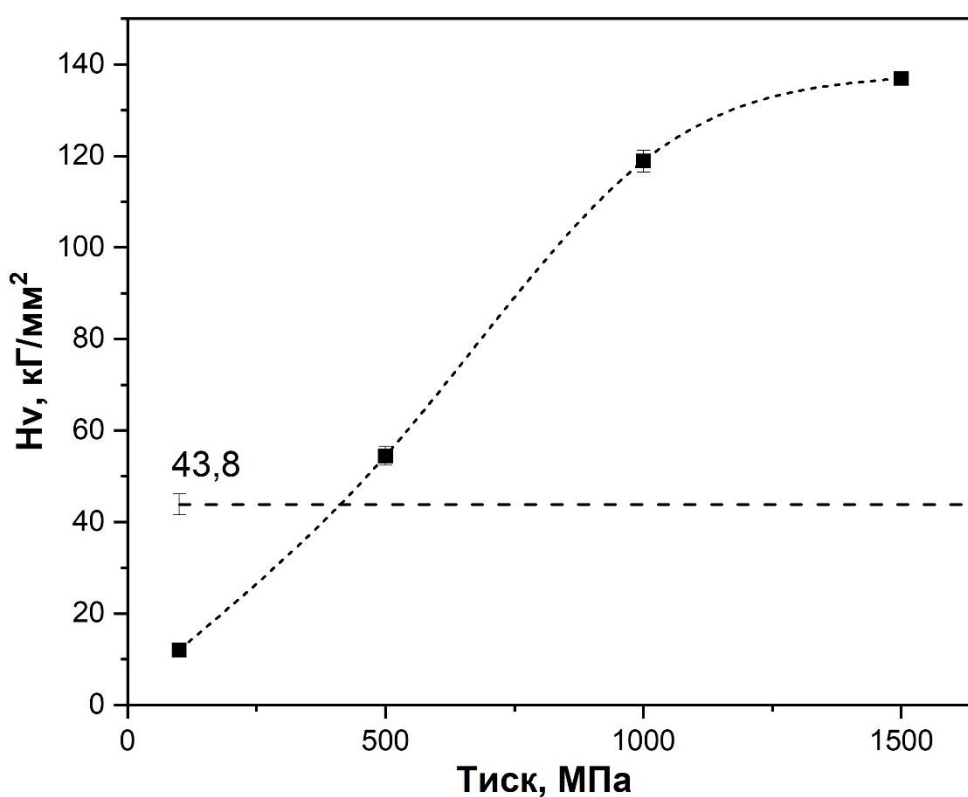


Рис. 2.5. Мікротвердість зразків, що ущільнювали під впливом різного тиску упродовж 10 хв.

ВИСНОВКИ

- 1 Дослідили ущільнення аморфного фосфату кальцію методом холодного спікання.
- 2 Отримали надщільні пресовки (98-99 %) аморфного фосфату кальцію з високими показниками твердості (1,34 ГПа).
- 3 Виявили відсутність кристалізації аморфного фосфату кальцію при ущільненні під тиском в інтервалі 100–1500 МПа упродовж 10 хв. при кімнатній температурі.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Суходуб Л. Ф. Біоматеріали та покриття : навч. посіб. Суми : Сумський державний університет, 2020. 300 с.
2. Rubenis K., Zemjane S., Vecstaudza J., Bitenieks J., Locs J. Densification of amorphous calcium phosphate using principles of the cold sintering process // *Journal of the European Ceramic Society*. 2021. Vol. 41. P. 912–919. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2020.08.074>.
3. Саввова О. В., Воронов Г. К., Фесенко О. І., Смирнова Ю. О. Біоактивні матеріали для регенерації кісткової тканини : навч. посіб. Харків : ХНУМГ ім. О. М. Бекетова, 2021. 142 с.
4. Саввова О. В., Воронов Г. К., Фесенко О. І., Пилипенко О. І. Основи біоматеріалознавства : навч. посіб. Харків : ХНУМГ ім. О. М. Бекетова, 2023. 202 с.
5. Берладір Х. В., Говорун Т. П., Олешко О. М. Біомедичні матеріали: від історії до сьогодення : навч. посіб. Суми : Сумський державний університет, 2022. 223 с.
6. Біоматеріали : конспект лекцій з дисципліни «Біоматеріали» для здобувачів освітнього ступеня «бакалавр» спеціальності 163 – Біомедична інженерія, освітньої програми «Біомедична інженерія» / уклад. І. М. Олійник. Маріуполь : ДВНЗ «ПДТУ», 2019. 39 с.
7. Zyman, Z., Epple, M., Goncharenko, A. Peculiarities in thermal evolution of precipitated amorphous calcium phosphates with an initial Ca/P ratio of 1:1. *J Mater Sci: Mater Med*, 28, 52, 2017. URL: <https://doi.org/10.1007/s10856-016-5820-4>
8. Seo Y, Nawa S, Goto T, Cho S, Sekino T. Densification of hydroxyapatite/zirconia nanocomposites fabricated via low-temperature mineralization sintering process and their mechanical properties. *Sci Rep*. 20, 15(1):2479, 2025. 11 p. URL: <https://pmc.ncbi.nlm.nih.gov/articles/PMC11747164/>
9. Kim H. S., Kim H. N., Park Y. H. та ін. Evaluation of the In Vivo Biocompatibility of Amorphous Calcium Phosphate-Based Biomaterials. *Journal of*

Functional Biomaterials, T. 11, № , 2020. c. 45. URL: <https://www.mdpi.com/2079-4983/11/2/45>

10. Keskar M., Sabatini C., Cheng C., Swihart M. T. Synthesis and characterization of silver nanoparticle-loaded amorphous calcium phosphate microspheres for dental applications. *Nanoscale Advances*, T. 1. 2019. c. 627–635. URL: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlehtml/2019/na/c8na00281a>.

11. Holmes J. M., Beebe R. A. Surface areas by gas adsorption on amorphous calcium phosphate and crystalline hydroxyapatite. *Calcified Tissue Research*, Vol. 7. 1971. P. 163–174. URL: <https://link.springer.com/article/10.1007/BF02058628>

12. Laboratory vs Synchrotron SAXS: when to choose one or the other? URL: <https://2hinst.com/laboratory-vs-synchrotron-saxs-when-to-choose-one-or-the-other/>

13. Glimcher M. J., Peacor D. R. Amorphous calcium phosphate: Preliminary evidence for its occurrence in bone. *Calcified Tissue Research*. T. 7. 1971. c. 111–124. URL: <https://link.springer.com/article/10.1007/BF02058626>

14. Indurkar A., Choudhary R., Rubenis K., Nimbalkar M., Sarakovskis A., Boccaccini A. R., Locs J. Amorphous Calcium Phosphate and Amorphous Calcium Phosphate Carboxylate: Synthesis and Characterization. *ACS Omega*, Vol. 8, No. 30. 2023. p. 27552–27565. URL: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acsomega.3c00796>

15. Van Wazer J. R. Phosphorus and Its Compounds [Текстовий ресурс] // Interscience Publishers. Vol. 1. 1958. 954 p.

16. Elliott J. C. Structure and Chemistry of the Apatites and Other Calcium Orthophosphates . Elsevier. Vol. 18 (Studies in Inorganic Chemistry). 1994. 389 p.

17. **Rubenis K., Zemjane S., Vecstaudza J., Biteniaks J., Locs J.** Densification of amorphous calcium phosphate using principles of the cold sintering process. *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 40, No. 15. 2020. P. 5155–5162. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0955221920303322>.