

**INFLUENCE OF THE PARAMETERS OF TECHNOLOGICAL PROCESS ON
PROPERTIES OF SYNTHESIZED CALCIUM PHOSPHATES**

**KALCIJA FOSFĀTU SINTĒZES PRODUKTU ĪPAŠĪBU ATKARĪBA NO TEHNOLOĢISKĀ
PROCESA PARAMETRIEM**

Kristine Salma, PhD student, Mg.sc.ing.
Riga Technical University, Riga Biomaterials Innovation and Development Centre
Address: Pulka 3/3, LV 1007, Riga, Latvia, e-mail: kristine.salma@rtu.lv

Liga Berzina-Cimdina, directress, Asoc.Professor, Dr.sc.ing
Riga Technical University, Riga Biomaterials Innovation and Development Centre
Address: Pulka 3/3, LV 1007, Riga, Latvia, e-mail: liga@ktf.rtu.lv

A.Stunda, student
Riga Technical University, Faculty of Material Science and Applied Chemistry
Address: Azenes 14/24, LV 1048, Riga, Latvia, e-mail: agnese.stunda@rtu.lv

N.Borodajenko, researcher, Mg.sc.ing
Riga Technical University, Riga Biomaterials Innovation and Development Centre
Address: Pulka 3/3, LV 1007, Riga, Latvia, e-mail: natalija.borodajenko@rtu.lv

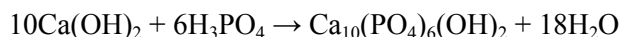
Atslēgas vārdi: kalcija fosfāti, šķīduma ķīmiskā nogulsnešana, sintēze, tehnoloģiskie parametri

Ievads

Visplašāk pētītie un klīniski pielietotie sintētiskie keramiskie materiāli uz kalcija fosfātu (CaP) bāzes ir hidroksilapatīts [HAp - $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$], β -trikalcijs fosfāts [β -TCP - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$] un HAp/ β -TCP divfāžu maisījums. Jau vairāk kā 30 gadus biomateriālu pētniecības nozarē liela uzmanība tiek veltīta kalcija fosfātu sintēzei un keramikas ieguvei, kuru var sekmīgi izmantot ortopēdijā un stomatoloģijā pārklājumu, granulu, porainu vai blīvu bloku veidā, kā arī dažādu kompozītmateriālu formā [1], [3].

CaP keramika uzrāda augstas biosaderības un bioaktivitātes īpašības ar kontaktā ar kaulu šūnām, veidojot tiešu ķīmisko sasaisti starp kaulaudiem un keramisko implantu. Pēdējos gados ir attīstītas daudzas kalcija fosfātu sintēzes metodes, galvenokārt HAp iegūšanai [2]. Kalcija fosfātu sintēžu metodes ietver cieta stāvokļa reakciju, šķīduma ķīmisko nogulsnešanu, hidrotermisko un sola-gēla metodi, biomimētisko nogulsnešanu un citas [3]. Zinātniskajā literatūrā tiek plaši demonstrēti, ka sintēzes metodes un to tehnoloģiskie parametri var būtiski ietekmēt ne tikai sintēzes produkta stehiometriju, kristalizācijas pakāpi, daļiņu izmēru, morfoloģiju un īpatnējo virsmas laukumu, bet arī biokeramikas fāžu sastāvu, termisko stabilitāti, saķepšanu, mikrostruktūru un mehāniskās īpašības. Svarīgākie tehnoloģiskie parametri, kas ietekmē kalcija fosfātu sintēzes produkta un vēlāk arī biokeramikas īpašības ir sintēzes temperatūra, sintēzes vides pH, reaģentu veids un koncentrācija u.c. [4].

Šajā zinātniskajā darbā kalcija fosfātu sintēzei tika izvēlēta šķīduma ķīmiskā nogulsnešanas metode, pamatojoties uz daudzām priekšrocībām, kas ietver vienkāršu sintēzes gaitu, zemām izmaksām un iespēju iegūt lielu produkta iznākumu. Šie faktori ir ļoti būtiski metodes izmantošanai komerciāliem nolūkiem. Augstāk minētās priekšrocības papildina arī fakts, ka šī metode ir nekaitīga apkārtējai videi, vienīgais blakus produkts ir ūdens. Tomēr kā galvenais metodes trūkums ir liels mainīgo parametru skaits, to stingra kontrole un monitorings. Šie parametri ir reaģentu sastāvs un koncentrācija, sintēzes temperatūra, sintēzes suspensijas beigu pH, maisīšanas ātrums, skābes šķīduma pievienošanas ātrums, sintēzes atmosfēra un nobriedināšana laiks. Metodes pamatā ir ortofosforskābes [H_3PO_4] pilināšana kalcija hidroksīda suspensijā, to nepārtraukti maisot, pēc Rathje reakcijas [5]:

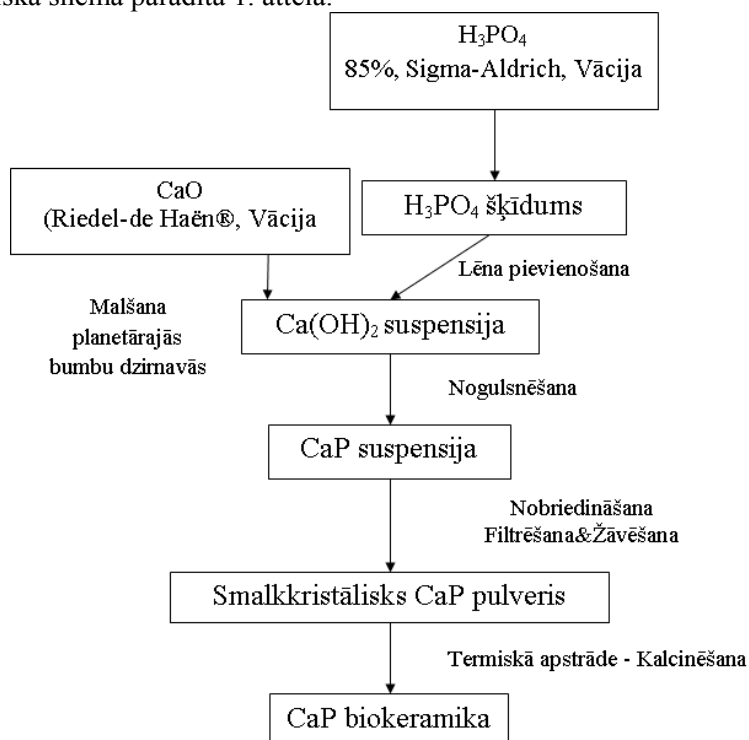


Šķīduma ķīmiskā nogulsnešana joprojām ir viena no visplašāk pētāmajām metodēm zinātnieku vidū, jo daudzi parametri būtiski ietekmē sintezēto kalcija fosfātu pulveru atbilstību CaP keramikas ieguvei. Bieži vien sintezētie CaP pulveri ir ar zemu kristalizācijas pakāpi, nehomogēnu sastāvu un neregulāru formu [6]. Darba mērķis bija izpētīt, vai ir iespējams iegūt vēlamās CaP fāzes: HAp, β -TCP vai to divfāžu maisījumu HAp/ β -TCP, sintēzei izvēloties nestehiometrisku (parasti šī attiecība ir 1.67 HAp fāzes iegūšanai, 1.5 - β -TCP fāzes iegūšanai) sākotnējo izejmateriālu molāro attiecību, kā arī mainot tādu parametru kā sintēzes temperatūru ($\sim 22^\circ\text{C}$ vai 70°C), sintēzes suspensijas beigu pH (7,

9, 10) un nobriedināšanas laiku (0 h vai 24 h), izpētīt kā šie parametri ietekmēs sintēzes produkta kristalizācija pakāpi un fāžu sastāvu pirms un pēc termiskās apstrādes - kalcinēšanas.

Materiāli un metodes

Kalcija fosfāti tika sintezēti ar šķīduma ķīmisko nogulsnešanas reakciju starp kalcija hidroksīda suspensiju un ortofosforskābes šķīdumu. Detalizēta modificētās šķīduma ķīmiskās nogulsnešanas metodes tehnoloģiskā shēma parādīta 1. attēlā.



1. att. Kalcija fosfātu sintēzes modificētās šķīduma ķīmiskās nogulsnešanas metodes tehnoloģiskā shēma

Fig. 1 The detailed procedure of modified wet chemical precipitation route for calcium phosphates synthesis

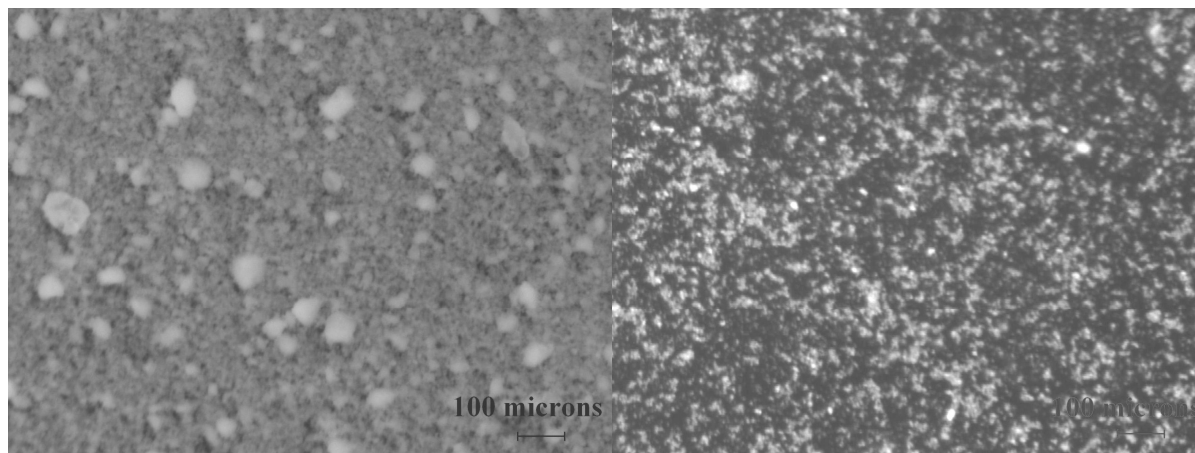
Kopumā tika realizētas 6 kalcija fosfātu sintēžu sērijas, katrai no tām mainot sintēzes temperatūru, sintēzes suspensijas beigu pH un sintēzes suspensijas nobriedināšanas laiku (skat. 1. tab.).

1.tabula

Kalcija fosfātu sintēžu mainīgie tehnoloģiskie parametri
Variable technological parameters of calcium phosphate syntheses

Sintēzes sērijas Nr.	Sintēzes temperatūra. [T _s , °C]	Sintēzes suspensijas beigu pH	Sintēzes suspensijas nobriedināšanas laiks, [τ, h]
1.	~22	7	0; 24
2.	~22	9	0; 24
3.	~22	10	0; 24
4.	~22	7	0; 24
5.	~22	9	0; 24
6.	~22	10	0; 24

Salīdzinājumā ar tradicionālo nogulsnešana metodi, CaO tika dzēsts ar destilētu ūdeni un iegūtā suspensija malta Pulversette 5 planetārajās bumbu dzirnavās, lai iegūtu homogēnu Ca(OH)₂ suspensiju un novērstu nevēlamu fāžu rašanos sintēzes gala produktā (skat. 2. att.).



2. att. Stereomikroskopijas attēli Ca(OH)₂ suspensijai pirms homogenizēšanas (pa kreisi) un pēc 1 h homogenizēšanas planetārajās bumbu dzirnavās (pa labi)

Fig. 2. Stereomicroscopy image of Ca(OH)₂ suspension before homogenization and after homogenization for 1 h in planetary ball mill

CaP sintēze notika sintēzes reaktorā ar tilpumu 2 dm³, kas aprīkots ar maisītāju, elektrisko sildītāju ar termostatu, pH sensoru un Titronic® titrēšanas sistēmu. Skābes šķīdums (4,8 M) tika pievienots Ca(OH)₂ suspensijai (ar konstantu maisīšanas ātrumu - 120 apgr./min.) ar lēnu pievienošanas ātrumu - 0,3 ml/min. Suspensijas temperatūra sintēzes laikā tika uzturēta ar konstantu vērtību 22 vai 70°C. Sintēzes suspensijas beigu pH vērtība tika stabilizēta 1 h līdz konstantām vērtībām: 7, 9, 10. Sintēzes suspensija tika nobriedināta mātes šķīdumā 0 vai 24 h, nofiltrēta Bihnera piltuvē un žāvēta pie 105°C 24 h. Iegūtais pulveris tika uniaksiāli presēts cilindriskās tabletēs (ø10 mm) un kalcinēts pie 1000°C 1 h.

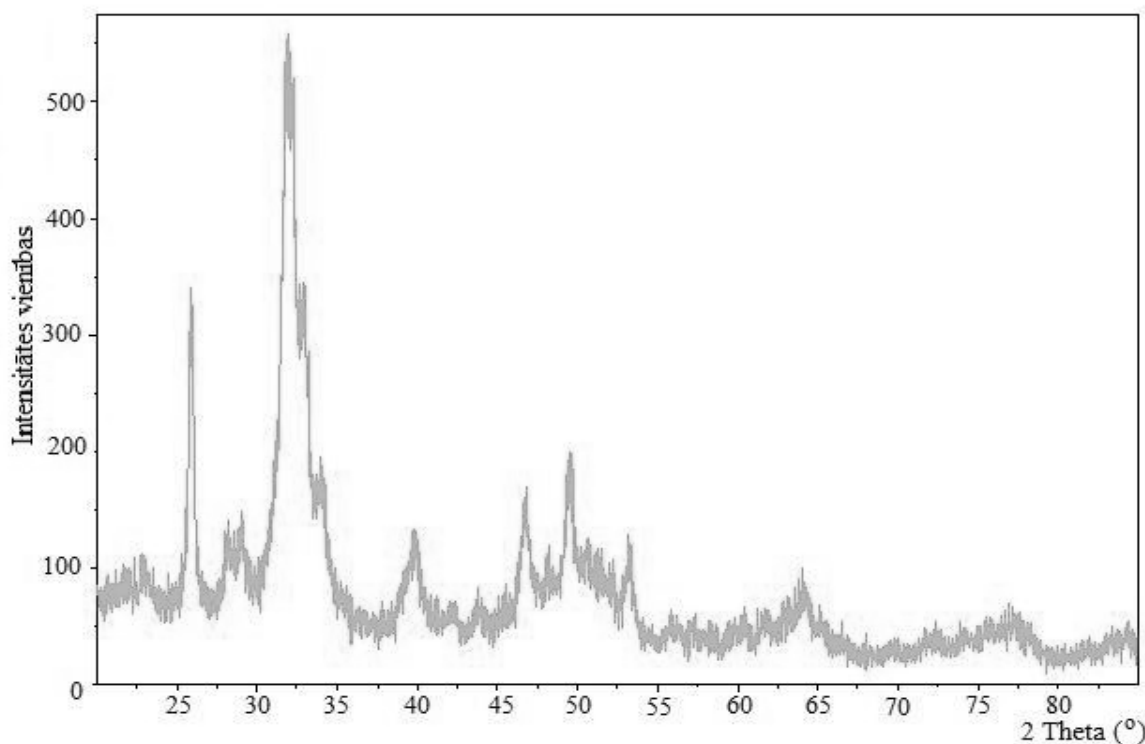
Iegūto kalcija fosfātu fāžu sastāvu un kristalizācijas pakāpi nosaka ar X'Pert PRO PANalytical rentgenstaru difraktometru (XRD) 2θ leņķa diapazonā no 20-90° ar CuKα starojumu. Raksturīgās funkcionālās grupas sintezētiem un kalcinētiem CaP nosaka ar Varian 800 Furjē transformāciju infrasarkano spektrometru (FTIR) IS viļņa apgabalā no 4000-400 cm⁻¹.

Sintezēto CaP morfoloģija un kalcinēto CaP paraugu mikrostruktūra tika raksturota ar Tescan Mira/LMU skenējošo elektronu mikroskopu (SEM).

Rezultāti un to izvērtējums

Sintezētie, nekalcinētie CaP

Visu sintezēto CaP difraktogrammu maksimumi ir mazāk intensīvi un plati, kas liecina, ka visi sintēzes produkti ir smalkkristāliski. Visās difraktogrammās iezīmējas HAp trīs raksturīgo maksimumu kopums diapazonā no 31,7°-33,5° 2θ un viens maksimums pie 25,7° 2θ. Tipiska apatīta difraktogramma visiem sintezētiem un izžāvētiem pulveriem redzama 3. attēlā.



3. att. Sintezēta, nekalcinēta kalcija fosfāta ($T_S=70^\circ\text{C}$, $\text{pH}=7$), žāvēta pie 105°C 24 h, difrakcijas aina
Fig. 3 X-ray diffraction pattern of as-synthesized calcium phosphate ($T_S=70^\circ\text{C}$, $\text{pH}=7$) dried at 105°C 24 h

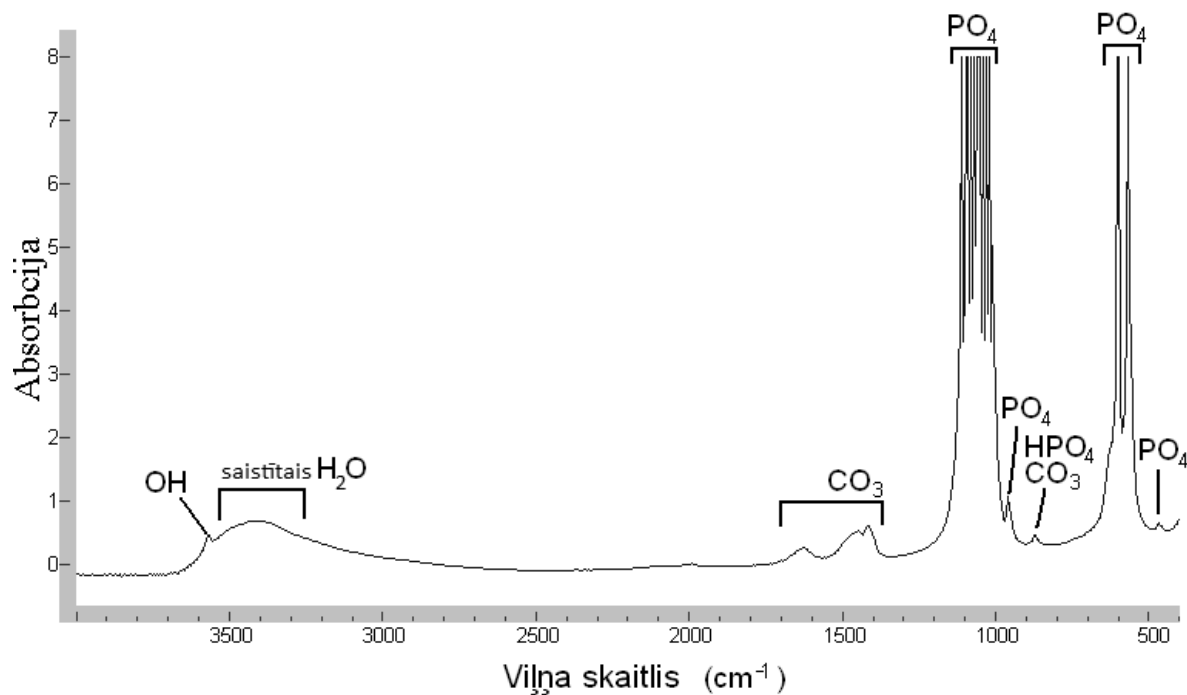
Pēc iegūtajiem difraktometrijas rezultātiem var secināt, ka neatkarīgi no sintēzes suspensijas beigu pH vērtības, sintēzes produktu kristalizācija pakāpe pieaug (difrakcijas ainās novērojami salīdzinoši smailāki un augstāki maksimumi), paaugstinoties sintēzes temperatūrai no 22°C uz 70°C .

Sintezēto un nekalcinēto CaP IS spektros novērojamas hidroksilapatīta fāzei raksturīgās funkcionālo grupu absorbcijas joslas (skat. 4. att.). Papildus IS spektrā parādās arī CO_3 funkcionālā grupa un saistītais H_2O , jo sintēzēm netika nodrošināta inerta atmosfēra. Apatīta struktūrai raksturīgo funkcionālo grupu absorbcijas joslas apkopotas 2. tabulā.

2. tabula

Sintezēto, nekalcinēto apatītu raksturīgās funkcionālo grupu absorbcijas joslas (cm^{-1})
 Characteristic vibrational bands (cm^{-1}) of apatite functional groups

Grupa	Viļņa skaitlis (cm^{-1})	Grupa	Viļņa skaitlis (cm^{-1})
$\text{PO}_4\nu_1$	960-962	$\text{CO}_3\nu_3$	1650-1300
$\text{PO}_4\nu_2$	472	$\text{CO}_3\nu_2, \text{HPO}_4$	875
$\text{PO}_4\nu_3$	1030-1080	OH	3571, 632
$\text{PO}_4\nu_4$	660-520	HOH	3700-3100, 1636



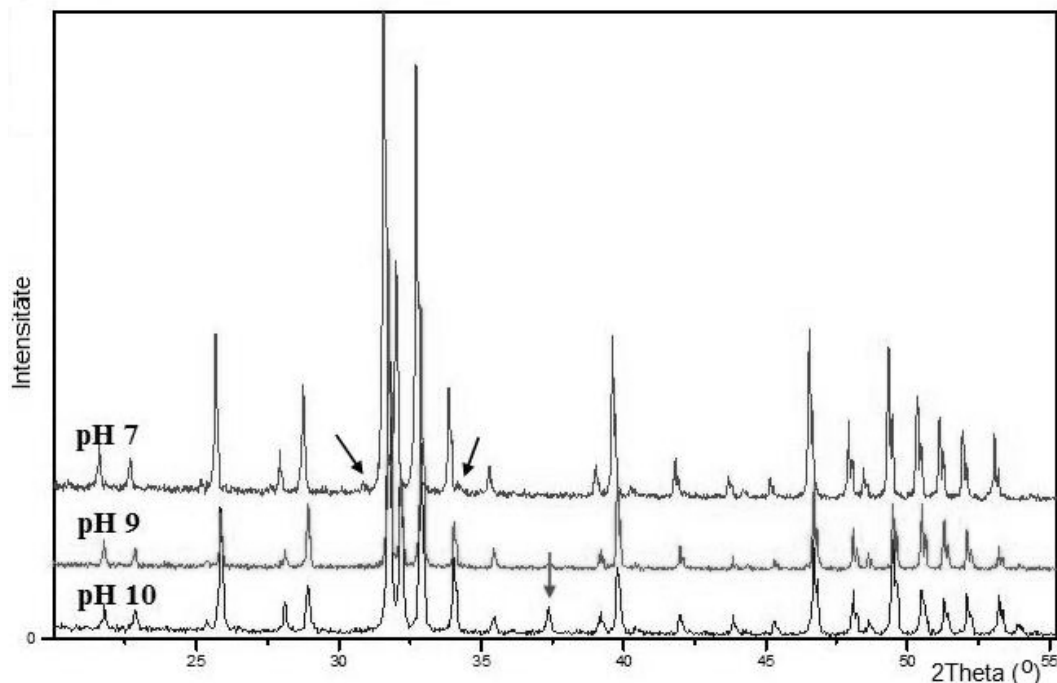
4.att. Sintezēta, nekalcinēta CaP (TS=22°C, pH=7, τ =22 h), žāvēta pie 105°C 24 h, IS spektrs
Fig. 4 IR spectra of as-synthesized calcium phosphate (TS=22°C, pH=7, τ =22 h) dried at 105°C 24 h

Analizējot sintezēto, nekalcinēto CaP IS spektrus, var secināt, ka neatkarīgi no sintēzes suspensijas beigu pH, visiem paraugiem ir novērojamas hidroksilapatītam raksturīgo funkcionālo grupu absorbcijas joslas. CaP paraugam ar sintēzes suspensijas beigu pH 10 ir izteiktāks CO₃ grupas absorbcijas joslas maksimums diapazonā no 1650-1400 cm⁻¹ kā CaP paraugiem ar sintēzes beigu pH 7 un 9. Bāziskāka sintēzes pH vide sekmē karbonātu grupu iekļaušanu sintēzes produktā. Sintēzes suspensijas nobriedināšanas laiks ~24 h nav būtiski ietekmējis karbonātu iekļaušanu sintezēto, nekalcinēto kalcija fosfātu struktūrā, jo CaP ar nobriedināšanas laiku 0 h IS spektrs būtiski neatšķiras no CaP ar nobriedināšanas laiku ~24 h.

Izvērtējot kalcinētu pie 1000°C 1 h kalcija fosfātu difrakcijas ainu, ir novērojama sintēzes temperatūras un sintēzes suspensijas beigu pH ietekme uz sintēzes produkta fāžu sastāva izmaiņām un kristalizācijas pakāpes paaugstināšanās pēc termiskās apstrādes. Pēc kalcinēšanas CaP difrakcijas ainā redzami intensīvi un smaili maksimumi, kas liecina par kristalizācijas pakāpes paaugstināšanos un kristālu augšanu temperatūras ietekmē. Šī tendence ir novērojama visiem kalcinētajiem CaP pulveriem. 5. attēla difrakcijas ainās parādīts fāžu sastāvs kalcija fosfātiem, kas sintezēti pie sintēzes suspensijas beigu pH 7, 9, 10 un pie sintēzes temperatūras T_s=70°C.

Visās difrakcijas ainās ir novērojama hidroksilapatīta fāze ar tai raksturīgajiem maksimumiem. Pēc puskvantitatīvās fāžu sastāva noteikšanas metodes tika konstatētas sekojošs sastāvs: pie pH=9 - 100% HAp fāze; pie pH=10 - 95% HAp fāze, 5% CaO fāze; pH=7 - 90% HAp fāze, 10% β -TCP fāze. Ar melnajām bultiņām norādīti β -TCP fāzei raksturīgie difrakcijas maksimumi. Salīdzinot ar kalcinēto CaP difrakcijas ainām, kas sintezēti pie temperatūras TS=22°C, var novērot līdzīgu ainu ar β -TCP fāzes sastāva izmaiņām: pie pH=10 - 100% HAp; pie pH=9 - 86% HAp fāze, 14% β -TCP fāze; pH=7 - 50% HAp, 50% β -TCP. CaO fāzes klātbūtni kalcija fosfātā, kas sintezēts pie pH=10 un sintēzes temperatūras TS=70°C, var izskaidrot, analizējot šī CaP IS spektru pēc sintēzes. Karbonātu termiskās sadalīšanās rezultātā var veidoties CaO. Kā jau iepriekš tika minēts, karbonātu iekļaušanu struktūrā sekmē bāziska sintēzes vide. Kaut gan pēc viena maksimuma nevar spriest par kādas fāzes esamību kristāliskajā struktūrā, tomēr CaO fāzei raksturīgie maksimumi pārklājas ar HAp un β -TCP fāzes maksimumiem. Lai precīzāk pamatotu karbonātu ietekmi uz CaO fāzes veidošanos kalcinēšanas rezultātā bāziskā sintēzes vidē, ir nepieciešams veikt papildus sintēzes inertā sintēzes atmosfērā, piem.,

Ar, lai novērstu karbonātu iekļaušanu sintēzes produkta struktūrā. Apskatot iegūtās CaP difrakcijas ainas, var rezumēt, ka sintēzes beigu pH vērtība būtiski ietekmē HAp un β -TCP fāžu veidošanos sintēzes produktā. Bāziskāks pH ≥ 9 un paaugstināta sintēzes temperatūra $T_S=70^\circ\text{C}$ sekmē HAp fāzes veidošanos galaproduktā kā vairākumā esošo fāzi.

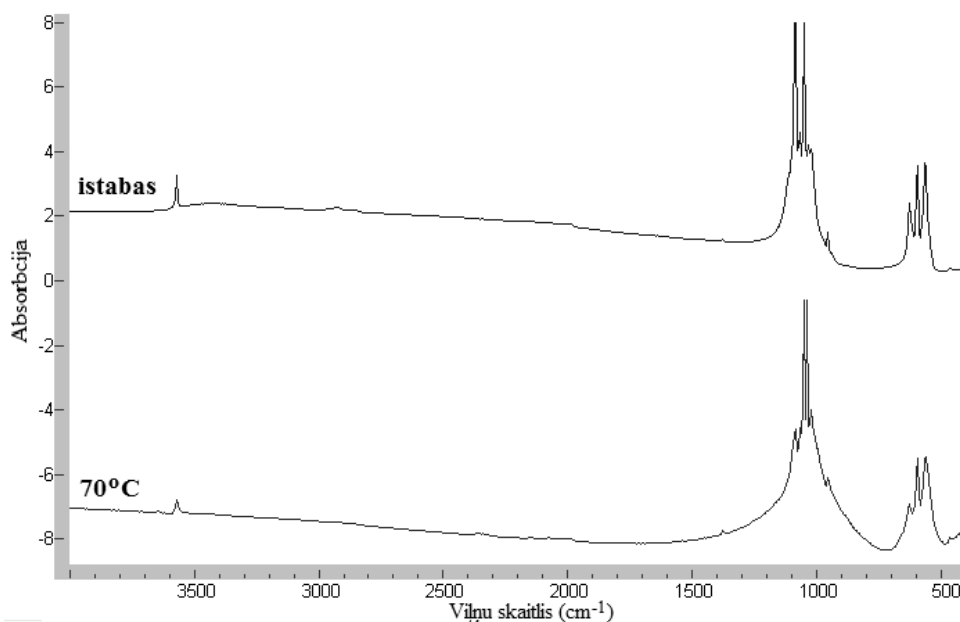


5. att. Kalcija fosfātu ($T_S=70^\circ\text{C}$, pH=7, 9, 10), kas kalcinēti pie 1000°C 1 h, difrakcijas aina
Fig. 5 X-ray diffraction patterns of calcium phosphates ($T_S=70^\circ\text{C}$, pH=7, 9, 10), calcined at 1000°C for 1 h

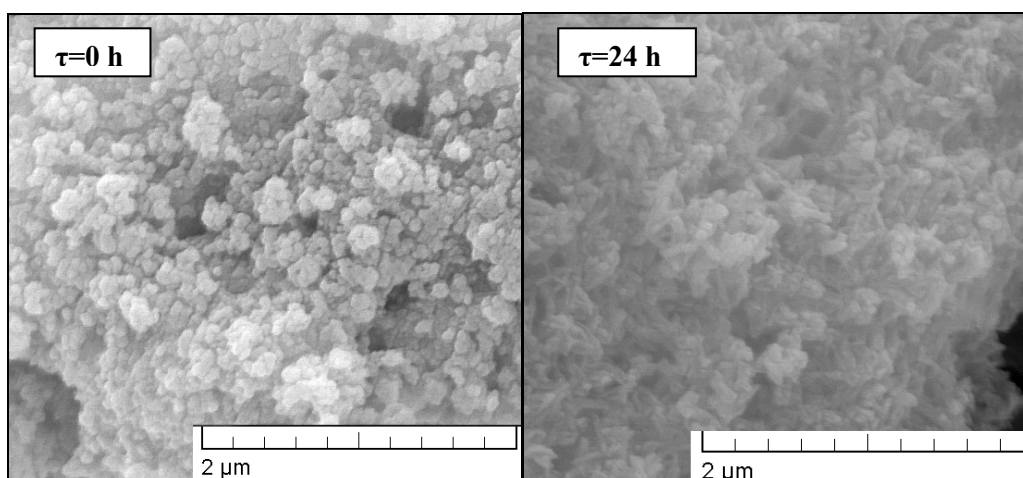
Apskatot kalcinēto kalcija fosfātu IS spektrus var novērot iegūto CaP fāžu sastāvam raksturīgās funkcionālo grupu absorbcijas joslas, kas korelē ar XRD rezultātiem. IS spektros ir novērojama karbonātu grupas izzušana diapazonā no $1650\text{--}1400\text{ cm}^{-1}$ un pie 875 cm^{-1} , kā arī saistītā ūdens sadalīšanās. Pie 3751 cm^{-1} skaidri iezīmējas HAp fāzei raksturīgais OH grupas maksimums, kā arī β -TCP fāzei raksturīgo PO_4 plecu iezīmēšanās pie $959, 975$ un 1130 cm^{-1} (skat. 6. att.).

Salīdzinot sintezēto kalcija fosfātu (sintēzes temperatūra $T_S=70^\circ\text{C}$, sintēzes suspensijas beigu pH 9) skenējošās elektronu mikroskopijas attēlus pirms (7. att. pa kreisi) un pēc (7. att. pa labi) nobriedināšanas, var secināt, ka ir notikušas izmaiņas kristālu augšanas procesā.

Sintezētam, nobriedinātam CaP SEM mikrogrāfijā novērojama primāro aglomerātu apvienošanās lielākos aglomerātos un nav saskatāma noteikta kristālu morfoloģija. Tas liecina, ka kristālu izmērs ir nanometru robežās un ar lielu virsmas enerģiju, tātad ar tieksmi aglomerēties. CaP, kas nobriedināts 24 h, SEM mikrogrāfijā parādās adatveida kristāliem līdzīga morfoloģija $100\text{--}200\text{ nm}$ lielumā ar tieksmi aglomerēties, kas liecina par kristālu augšanu nobriedināšanas periodā. Lai pilnīgāk izpētītu nobriedināšanas ietekmi uz sintēzes produkta morfoloģiju, ir nepieciešams veikt papildus eksperimentus pie nobriedināšanas laika virs 24 h un iegūto produktu morfoloģijas raksturošanai izmantot TEM. Papildus ir nepieciešams izpētīt kalcinēto kalcija fosfātu mikrostruktūru, lai varētu secināt par sintēzes parametru ietekmi uz to.



6. att. Kalcija fosfātu ($T_s=22$, 70°C , $\text{pH}=9$), kas kalcinēti pie 1000°C 1h, IS spektri
Fig. 6 IR spectra of calcium phosphates ($T_s=22$, 70°C , $\text{pH}=9$) calcined at 1000°C for 1 h



7. att. SEM mikrogrāfijas sintezētiem, žāvētiem pie 105°C 24 h, CaP pirms nobriedināšanas un pēc 24 h nobriedināšanas
Fig. 7 SEM micrograph of synthesized CaP before aging and after aging for 22 h, dried at 105°C for 24 h

Secinājumi

1. Ar modificētu ķīmisko šķīduma nogulsnešanas metodi, mainot nozīmīgākos tehnoloģiskos parametrus (izejmateriālu koncentrāciju, sintēzes temperatūru, sintēzes suspensijas beigu pH, nobriedināšanas laiku) iegūtas HAp un TCP fāzes sintēzes produktā pēc kalcinēšanas pie 1000°C 1 h.
2. Noteikts, ka paaugstinoties sintēzes temperatūrai no 22°C uz 70°C , pieaug kalcija fosfātu kristalizācija pakāpe pēc sintēzes.

3. Konstatēts, ka sintēzes temperatūra un sintēzes suspensijas beigu pH būtiski ietekmē sintēzes produkta kristalizācijas pakāpi un fāžu sastāva izmaiņas pēc termiskās apstrādes – kalcinēšanas.
4. Bāziskāks sintēzes suspensijas beigu $\text{pH} \geq 9$ un paaugstināta sintēzes temperatūra $T_S=70^\circ\text{C}$ sekmē HAp fāzes veidošanos galaproduktā kā vairākumā esošo fāzi.
5. Neitrāls sintēzes suspensijas beigu $\text{pH}=7$ un sintēzes temperatūra $T_S \sim 22^\circ\text{C}$ veicina β -TCP fāzes veidošanos galaproduktā.
6. Suspensijas nobriedināšanas laiks ietekmē sintezēto kalcija fosfātu kristālu augšanu un morfoloģiju.

Šis darbs izstrādāts ar Eiropas Sociālā fonda atbalstu Nacionālās programmas „Atbalsts doktorantūras programmu īstenošanai un pēcdoktorantūras pētījumiem „ projekta „Atbalsts RTU doktorantūras attīstībai” ietvaros.

Literatūra

1. Synthesis Control and Characterization of Hydroxyapatite Prepared by Wet Precipitation. Maria Helena Santos, Marise de Oliveira, Luciana Palhares de Freitas Souza. *Materials Research*, **2004**, 7(4). 625-630.
2. Kinetics of hydroxyapatite precipitation at pH 10 to 11. Changsheng Lui, Yue Huang, Wei Shen, Jinghua Cui. *Biomaterials*, **2001**, 22, 301-306.
3. Hydroxyapatite nanoparticles: A review of preparation methodologies. M.P.Ferraz, F.J.Monteiro, C.M.Manuel. *J. Appl. Biomater. Biomech.*, **2004**, 2, 74-80.
4. Thermal stability and sintering behaviour of hydroxyapatite nanopowders. Alessandra Bianco, Ilaria Cacciotti, Mariangela Lombardi, Laura Montanaro. *J. Therm. Anal. Cal.*, **2007**, 88 (1), 237-243.
5. ZL.L.Hench, J.Wilson. *An introduction to bioceramics*. – Singapore: World Scientific, **1993**. - 149.-156.
6. P.W.Brown, B.Constantz. *Hydroxyapatite and related materials*. – Florida: CRC Press, **1994**. – 3.-23.

Šalma K., Bērziņa-Cimdiņa L., Stunda A., Borodajenko N. Kalcija fosfātu sintēzes produktu īpašību atkarība no tehnoloģiskā procesa parametriem.

Šajā darbā kalcija fosfāti tika sintezēti ar modificētu šķīduma ķīmisko nogulsņēšanas metodi. Darba mērķis bija izpētīt, vai ir iespējams iegūt vēlamās kalcija fosfāta fāzes: HAp, β -TCP vai to divfāžu maisījumu HAp/ β -TCP, sintēzei izvēloties nestehiometrisku sākotnējo izejmateriālu molāro attiecību, kā arī mainot tādus parametrus kā sintēzes temperatūru ($\sim 22^\circ\text{C}$ vai 70°C), sintēzes suspensijas beigu pH (7, 9, 10) un nobriedināšanas laiku (0 h vai 24 h), izpētīt kā šie parametri ietekmēs sintēzes produkta kristalizācija pakāpi un fāžu sastāvu pirms un pēc termiskās apstrādes - kalcinēšanas. Sintezēto un kalcinēto kalcija fosfātu raksturojums tika veikts ar rentgenstaru difraktometru (XRD), Furjē transformāciju infrasarkanā spektrometru (FTIR) un skenējošo elektronu mikroskopu (SEM). Noteikts, ka paaugstinoties sintēzes temperatūrai no 22°C uz 70°C , pieaug kalcija fosfātu kristalizācija pakāpe pēc sintēzes. Konstatēts, ka sintēzes temperatūra un sintēzes suspensijas beigu pH būtiski ietekmē sintēzes produkta kristalizācijas pakāpi un fāžu sastāva izmaiņas pēc termiskās apstrādes – kalcinēšanas. Bāziskāks sintēzes suspensijas beigu $\text{pH} \geq 9$ un paaugstināta sintēzes temperatūra $T_S=70^\circ\text{C}$ sekmē HAp fāzes veidošanos galaproduktā kā vairākumā esošo fāzi. Neitrāls sintēzes suspensijas beigu $\text{pH}=7$ un sintēzes temperatūra $T_S \sim 22^\circ\text{C}$ veicina β -TCP fāzes veidošanos galaproduktā. Suspensijas nobriedināšanas laiks ietekmē sintezēto kalcija fosfātu kristālu augšanu un morfoloģiju.

Salma K., Berzina-Cimdiņa L., Stunda A., Borodajenko N. Influence of the parameters of technological process on properties of synthesized calcium phosphates.

In this work calcium phosphates were synthesized by modified wet-chemical precipitation method using initial reagent unstoichiometric molar ratio. The aim of this work was to obtain desirable calcium phosphate phases such as hydroxyapatite or β -tricalcium phosphate and study the influence of wet chemical precipitation conditions such as temperature of synthesis ($\sim 22^\circ\text{C}$, 70°C), ending pH value of synthesis (7, 9, 10) and aging time (0 or 24 h) on calcium phosphate crystallinity and phase composition before and after thermal treatment -

calcination. XRD was used to analyse crystallinity and phase composition. FTIR was used to determine the various functional groups. Morphology of synthesized calcium phosphates was studied with scanning electron microscopy (SEM). The crystallinity of synthesis products increase with increasing the temperature of synthesis from 22°C to 70°. Basic synthesis ending $pH \geq 9$ and elevated synthesis temperature $T_S = 70^\circ C$ induce hydroxyapatite phase formation in synthesis product. Neutral ending $pH = 7$ and synthesis temperature $T_S \sim 22^\circ C$ increase secondary phase (such as β -TCP) formation in synthesized product. Aging time influences aggregation and crystal growth of synthesized calcium phosphates.

Шалма К., Берзинья-Цимдинья Л., Стунда А., Бородайенко Н. Зависимость свойств продуктов синтеза фосфата кальция от параметров технологического процесса.

В работе приведены результаты исследований фосфатов кальция, синтезированных методом химического осаждения растворов с оптимизацией в технологическом процессе. Цель данной работы – исследовать влияние технологических параметров выше указанного метода (температуры 20°C, 70°C, конечного pH растворов 7, 9, 10) на степени кристаллизации и фазовый состав синтезированных фосфатов кальция и характеризовать полученные компоненты. Фазовый анализ проводился с помощью рентгеновского дифрактометра (XRD). Спектры поглощения функциональных групп фосфатов кальция снимались на инфракрасном Фурье спектрометре (FT-IR). Повышение температуры синтеза от 20°C до 70°C способствует образованию фазы гидроксиапатита при щелочном (≥ 9) конечном pH. В ходе синтеза при комнатной температуре ($\sim 22^\circ C$) и нейтральном конечном pH 7 получается смесь HA/ β -TCP с нестабильным соотношением фаз. Синтезируя фосфаты кальция при нейтральном pH (7) при температуры синтеза $\sim 22^\circ C$, возможно получение фазы β -TCP.