

**RĪGAS TEHNISKĀ UNIVERSITĀTE**  
Materiālzinātnes un lietišķās ķīmijas fakultāte  
Vispārīgās ķīmijas tehnoloģijas institūts



**Agnese STUNDA-ZUJEVA**  
Doktora studiju programmas „Materiālzinātne” doktorante

**Na<sub>2</sub>O-CaO-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> SISTĒMAS STIKLA  
KRISTALIZĀCIJAS PĒTĪJUMI**

**Promocijas darba kopsavilkums**

Zinātniskais vadītājs  
Dr.sc.ing., profesore  
L.BĒRZIŅA-CIMDIŅA

**Rīga 2012**

UDK 666.11.065.5(043.2)

St 930 c

Stunda-Zujeva A. „ $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{Nb}_2\text{O}_5-\text{P}_2\text{O}_5$  sistēmas stikla kristalizācijas pētījumi” Promocijas darbs. Rīga - 2012.-24 p.

Darbs iespiests saskaņā ar RTU Vispārīgās ķīmijas tehnoloģijas institūta 24.05.2012 sēdes protokolu Nr.23-11/12

Šis darbs izstrādāts ar Eiropas Sociālā fonda atbalstu projektā  
«Atbalsts RTU doktora studiju īstenošanai»



**PROMOCIJAS DARBS  
IZVIRZĪTS INŽENIERZINĀTŅU DOKTORA GRĀDA IEGŪŠANAI  
RĪGAS TEHNISKAJĀ UNIVERSITĀTĒ**

Promocijas darbs inženierzinātņu doktora grāda iegūšanai tiek publiski aizstāvēts 2012.g. 25.oktobrī Rīgas Tehniskās universitātes Materiālzinātnes un lietišķās ķīmijas fakultātē, Āzenes ielā 14/24 - 272. auditorijā.

**OFICIĀLIE RECENZENTI**

Asoc.prof., Dr.sc.ing. Linda Krāģe  
Silikātu materiālu institūts, Rīgas Tehniskā universitāte, Latvija

Doc. Dr.sc.ing. Jānis Vaivads  
Lietišķās ķīmijas institūts, Rīgas Tehniskā universitāte, Latvija

Prof. Dr.-Ing. habil. Aldo R. Boccaccini  
Biomateriālu insitūta vadītājs, Erlangenes-Nirnbergas universitāte, Vācija

**APSTIPRINĀJUMS**

Apstiprinu, ka esmu izstrādājusi doto promocijas darbu, kas iesniegts izskatīšanai Rīgas Tehniskajā universitātē inženierzinātņu doktora grāda iegūšanai. Promocijas darbs nav iesniegts nevienā citā universitātē zinātniskā grāda iegūšanai.

Agnese Stunda-Zujeva .....

Datums: .....

Promocijas darbs ir uzrakstīts latviešu valodā, satur ievadu, literatūras apskatu, metodiku, rezultātus un diskusiju, secinājumus un literatūras avotu sarakstu. Promocijas darbs ir izklāstīts uz 124 lappusēm, tas satur 65 attēlus, 10 tabulas un literatūras sarakstu, kas ietver 81 avotu.

## DARBA VISPĀRĪGS RAKSTUROJUMS

**Tēmas aktualitāte.** Stiklu kristalizācijas procesu izpēte un kontrole ir pamats jaunu stikla keramisko materiālu izveidei. Darbā ir analizēta dažādu pētniecisko metožu (rentgendifrakcijas analīze (RDA), diferenciāļtermiskā analīze (DTA) un skenējošā elektronu mikroskopija (SEM)), kas pieejamas RTU Rūdolfa Cimdiņa Rīgas Biomateriālu inovāciju un attīstības centrā izmantošana stiklu kristalizācijas pētīšanai. Noteikti optimālie darba parametri un iekārtas parametru/materiāla ietekme uz analīzes rezultātiem, lai tos būtu iespējams precīzāk interpretēt, kas ir īpaši būtiski sīkkristālisku daudzfažu vielu pētīšanā ar šīm metodēm.

Kalcija fosfātu biomateriāli ir perspektīvi kaulaudu aizvietošanai, tomēr no biomateriāliem vienlaikus tiek prasītas pretrunīgas īpašības, piemēram, šķīstošs un mehāniski izturīgs. Šo problēmu varētu risināt ar kompozītmateriālu izmantošanu, piemēram, stikla keramiku. Stikla keramikai sastāvs ir maināms plašās robežās, variējams stikla un kristāliskās fāzes sastāvs un mikrostruktūra, kas dod iespēju izstrādāt materiālu ar ļoti dažādām īpašībām. Tomēr fosfātu stiklu kristalizācija ir maz pētīta joma un stikla īpašības un stikla kristalizācijas procesus var būtiski ietekmēt pat nelielas izmaiņas stikla kvalitatīvajā vai kvantitatīvajā sastāvā. Šajā darbā ir pētīta  $\text{CaO-Na}_2\text{O-Nb}_2\text{O}_5\text{-P}_2\text{O}_5$  sistēmas stiklu veidošanās spēja un kristalizēšanās procesi, kā arī dažādi šīs stikla keramikas biosaderības aspekti.

**Darba mērķis:** oriģināla sastāva stikla keramikas (sistēma  $\text{CaO-Nb}_2\text{O}_5\text{-P}_2\text{O}_5\text{-Na}_2\text{O}$ ) kristalizācijas procesa izpēte potenciālam biomateriālu pielietojumam.

### Mērķa sasniegšanai izvirzītie darba uzdevumi

1. Izstrādāt kompleksu metodiku stikla kristalizācijas procesa izpētei, t.sk. izstrādāt un validēt metodiku sīkkristālisku vielu rentgenogrammu uzņemšanai.
2. Izpētīt sistēmas  $\text{CaO-Nb}_2\text{O}_5\text{-P}_2\text{O}_5\text{-Na}_2\text{O}$  kristalizāciju atkarībā no sastāva un kristalizēšanas apstākļiem.

### Zinātniskā nozīmība un novitāte

Oriģināla sastāva stikla keramikas (sistēma  $\text{CaO-Nb}_2\text{O}_5\text{-P}_2\text{O}_5\text{-Na}_2\text{O}$ ) stikla kristalizācijas procesu un kinētikas pētījumos noteikts:

- sistēmas  $\text{CaO-Nb}_2\text{O}_5\text{-P}_2\text{O}_5\text{-8Na}_2\text{O}$  stiklu veidojošais apgabals;
- dažādu kristalizēšanas apstākļu ietekme uz iegūstamo produktu.

### Darba praktiskā nozīmība

- Oriģināla sastāva stikla keramikas (sistēma  $\text{CaO-Nb}_2\text{O}_5\text{-P}_2\text{O}_5\text{-Na}_2\text{O}$ ) iegūšanas un īpašību likumsakarības potenciālam biomateriālu pielietojumam
- Izstrādāta kompleksa metodika dažādu sīkkristālisku un daļēji amorfu vielu sastāva izpētei: t.sk., RDA vāji kristālisku vielu sastāva analīzei.

### Aizstāvamās tēzes

1. Noteikta dažādu rentģendifrakcijas analīzes parametru ietekme uz difraktogrammas profilu. Izmantojot piemērotus parametrus, izšķiršanas sliekšnis ievērojami samazinās – var analizēt mazākas koncentrācijas un stīkākus kristālitus.
2. Kristāliskās fāzes, kas iegūtas, kausējumu lēni dzesējot, atšķiras no kristāliskajām fāzēm, kas veidojas stiklu atkārtoti karsējot. Karsēšanas režīms neietekmē stikla keramikas kristālisko fāžu kvalitatīvo sastāvu un veidošanās secību.
3. Eksperimentāli pierādīts, ka kristālisko niobofosfātu Nb:P attiecību ietekmē CaO un P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> daudzums sākuma stiklā.
4. Pierādīts, ka CaO-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Na<sub>2</sub>O sistēmā ir iespējams iegūt kompozītmateriālus ar viegli šķīstošu fāzi (kalcija fosfāti) un mazšķīstošu un mehāniski izturīgu fāzi (niobofosfāti).

### LITERATŪRAS APSKATS

Stikla keramika ir relatīvi jauna materiālu klase, kura demonstrē unikālu īpašību salikumu un ir strauji ieguvusi neaizvietojamu lomu sadzīvē un tehnikā, tomēr stikla keramikas izmantošana implantmateriālos vēl nav populāra. Stikla keramiku iegūst sakristalizējot stiklu, bet stikla keramikas un sākumstikla īpašības ievērojami atšķiras.

Stiklu veidošanās ir vēl pilnībā neizpētīts fenomens. Ir vairākas vielu stiklu veidošanas spējas paredzēšanas teorijas, tomēr neviena no tām neizskaidro visu šobrīd pētīto sastāvu stikla veidošanas spēju. Oksīdu stikla struktūras teorija nosaka, ka stikla veidotāji veido M-O-M-O-M tipa tīklus vai ķēdes, kur M ir stikla veidotāja katjons, kas ir saistīts ar skābekļa tiltiņu jeb saistītājskābekli. Vielas ar jonisku saitī šķeļ šo relatīvi kovalento saišu ķēdi, šīs vielas sauc par modifikatoriem. Ir elementi, piemēram, pārejas metāli, kas atkarībā no apstākļiem un koncentrācijas var būt gan stikla veidotāji, gan modifikatori.

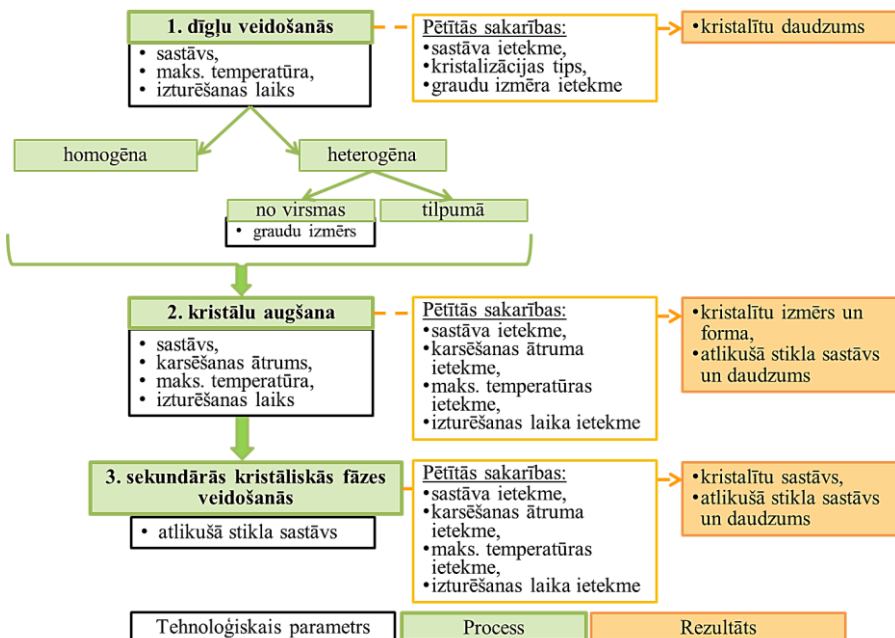
Stiklu īpašības lielā mērā var izskaidrot ar minētā stikla tīkla struktūru un elementu savstarpējo mijiedarbību. P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ir ārkārtīgi higroskopisks. Dažādu modifikatoru pievienošana, var uzlabot fosfātu stiklu ķīmisko un mehānisko izturību pat par vairākām kārtām. Nb<sup>5+</sup> viegli aizvieto P<sup>5+</sup> un veidojas jaukts stikla tīkls. Nb-O saite ir stiprāka nekā P-O saite, tāpēc stikls kļūst ķīmiski un mehāniski izturīgāks. Niobijs kā pārejas metāls ar neaizpildītu d elektronu čaulu piedod stiklam arī dažādas optiskās īpašības – krāsu un nelineāru gaismas laušanu.

Stikls, kā atsevišķa kategorija kristalizācijas teorijā netiek apskatīts. Stikla kristalizācijā izdala virsmas un tilpuma kristalizāciju, kas būtiski maina stikla keramikas formēšanas tehnoloģijas. Kristālu augšanu un morfoloģiju ietekmē kristalizācijas virzītājspēka kontrole.

## PĒTĪJUMU METODIKA UN EKSPERIMENTĀLAIS PLĀNS

Darbā, galvenokārt izmantotas RTU Vispārīgās ķīmijas tehnoloģijas institūtā pieejamās iekārtas un analītiskās metodes: diferenciāļtermiskā analīze, rentgenstaru difraktometrs, skenējošo elektronu mikroskops, analītiskie sviri ar hidrostatisko svēršanu u.c.

Kristalizācijas teorijas apkopojums un darbā pētītās sakarības, katrā no kristalizācijas etapiem ir parādītas 1. attēlā.



1. attēls. Kristalizācijas teorijas apkopojums un darbā pētītās sakarības, katrā no kristalizācijas etapiem.

## REZULTĀTI UN DISKUSIJA

### Dažādu analītisko metožu izvērtējums stikla kristalizācijas pētīšanā

Darba gaitā, pētot stikla kristalizēšanas procesu, konstatētās katras metodes priekšrocības un trūkumi apkopoti 1. tabulā

Darbā izmantotās analīzes metodes, konstatētās priekšrocības un trūkumi stikla kristalizācijas un vāji kristālisku vielu fāžu pētījumos

Priekšrocības	Trūkumi
<b>Diferenciāļtermiskā analīze (DTA)</b>	
<ul style="list-style-type: none"> <li>+ Metode, lai noteiktu fāžu pārejām raksturīgās temperatūras <math>T_g</math>, <math>T_c</math>, <math>T_m</math> un siltumefektus</li> <li>+ Var noteikt granulometrijas ietekmi uz kristalizāciju</li> <li>+ Var noteikt karsēšanas ātruma ietekmi uz kristalizācijas temperatūrām.</li> <li>+ Neliela parauga masa (~ 40 mg)</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>– Neliela parauga masa</li> <li>– Nepieciešamas papildus metodes, lai identificētu fāžu pārejas (kas veidojas vai sadalās)</li> <li>– Nevar noteikt procesu attīstību pie konstantas temperatūras</li> </ul>
<b>Rentgenstaru difrakcijas analīze (RDA)</b>	
<ul style="list-style-type: none"> <li>+ Viegla un ātra metode kristālisko fāžu identifikācijai, nosaka vidējo parauga sastāvu virsmai (līdz dažu mikrometru dziļumam)</li> <li>+ Viegli izsekot kristalizācijas procesam: salīdzināt paraugu kristālītu izmērus un fāžu sastāva izmaiņas</li> <li>+ Var novērot kristālītu tekstūrēšanos, piem., augšanu no virsmas</li> <li>+ Paraugu analīzes laikā netiek ietekmēts, to var turpināt izmantot eksperimentos</li> <li>+ Pulējot paraugu, var noteikt fāžu sastāva izmaiņas no virsmas līdz dziļākiem slāņiem (tilpumā)</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>– Jo mazāki kristalīti, jo difrakcijas pīķi ir platāki, kas apgrūtina fāžu identifikāciju</li> <li>– Apgrūtināta fāžu sastāva noteikšana tekstūrēšanās gadījumā</li> <li>– Fāžu maisījumus reti var viennozīmīgi identificēt</li> <li>– Dažādām kristāliskajām vielām difrakcijas ainas var būt ļoti līdzīgas</li> <li>– Nedod informāciju par amorfās fāzes sastāvu</li> </ul>
<b>Skenējošo elektronu mikroskopija ar sekundāro elektronu detektoru (SEM-SE)</b>	
<ul style="list-style-type: none"> <li>+ Metode virsmas morfoloģijas analīzei</li> <li>+ Attēls ir telpisks</li> <li>+ Izmeļoši mikrostruktūras dati: parauga homogenitāte, poru un kristālītu izmēri, forma un sadalījums attiecīgi uz virsmas vai griezumā (tilpumā)</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>– Attēls ir melnbalts, kas apgrūtina dažādu krāsu fāžu atpazīšanu</li> <li>– Ja virsma ir gluda, tad var būt nepieciešama parauga papildus apstrāde, piem., kodināšana</li> <li>– Datu interpretācijai</li> </ul>

---

**Priekšrocības****Trūkumi**

---

nepieciešama pieredze

**Skenējošo elektronu mikroskopija ar atpakaļatstaroto elektronu detektoru (SEM-BSE)**

- |  |   |
|--|---|
| <ul style="list-style-type: none"><li>+ Metode fāžu mikrostruktūras pētīšanai plaknē, fāzes ar atšķirīgu blīvumu un elektrovadītspēju ir ar atšķirīgu gaišumu, piemēram, viegli atšķirt niobiju saturošu fāzi no kalcija fosfātiem</li></ul> | <ul style="list-style-type: none"><li>– Attēls nav telpisks</li><li>– Paraugam jābūt līdzenam</li><li>– Fāžu sastāva interpretācijai nepieciešami papildus dati</li></ul> |
|--|---|

**Skenējošo elektronu mikroskopijas enerģijas dispersīvā spektroskopija (SEM-EDS)**

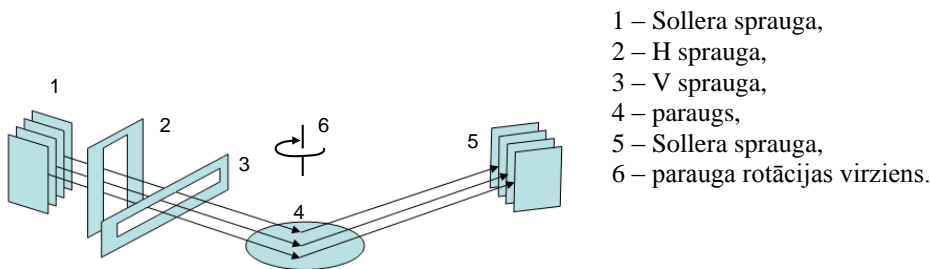
- |  |  |
|--|--|
| <ul style="list-style-type: none"><li>+ Elementu analīzes metode, var noteikt ķīmisko elementu sastāvu mikrogrāfijā redzamajām fāzēm katrai atsevišķi.</li><li>+ Viegli noteikt sastāva gradientu</li><li>+ Analizējamās fāzes (grauda) izmērs var būt ļoti mazs (~ 5-15 <math>\mu\text{m}</math>)</li><li>+ Var analizēt fāzes ļoti niecīgā koncentrācijā (daži kristalīti)</li></ul> | <ul style="list-style-type: none"><li>– Analizētā punkta tilpums ir atkarīgs no fāzes molekulasmasas, vieglākām fāzēm tas ir lielāks</li><li>– Analizējot pārāk mazu vai plānu graudu, rezultāts ietver arī apkārtējo fāžu sastāvu</li></ul> |
|--|--|
- 

**Rentgendifraktogrammas uzņemšanas parametru ietekme uz vāji kristālisku fāžu sastāva noteikšanu**

Difraktogrammas kvalitātes pamatā ir pietiekama pīķu augstuma attiecība pret fona svārstībām. Pīķu augstumu nosaka materiāla kristāliskās fāzes daudzums un kristalītu izmērs. Viela, kura ir daļēji kristāliska vai ar sīkiem kristalītiem, dod platākus zemākas intensitātes pīķus, tādēļ difraktogramma ir grūtāk atšifrējama. Izvēloties optimālos parametrus, var uzlabot difraktogrammas izšķirtspēju, tādējādi kristālisko fāzi ir iespējams noteikt pie mazākiem kristalītu izmēriem vai mazākas koncentrācijas, kas dod iespēju pētīt agrīnāku kristalizācijas etapu.

Difraktogrammas uzņemtas ar PANalytical X'Pert PRO difraktometru. Izmantots Cu  $K\alpha$  starojums pie 40 kV un 30 mA. Rentgenstara gājiens mērījuma laikā un staru ierobežojošās spraugas parādītas 2. attēlā. Darbā izpētīta šādu parametru ietekme uz difraktogrammas profilu:

- a) mērījuma solis,
- b) laiks uz katru soli jeb soļa laiks,
- c) dažādu izmēru mehāniskās un automātiskās krītošā un atstarotā stara korekcijas spraugas.



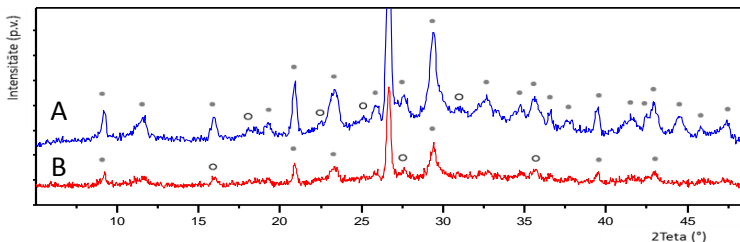
2. attēls. Shematisks rentgenstara gājiena difraktometrā attēlojums

Mērījuma soli izvēlas tā, lai intensīvākajiem pīķiem virs pusaugstuma būtu vismaz 5-10 punkti. Pārāk maza soļa lietošana var radīt grūtības noteikt precīzu difrakcijas refleksa maksimuma vietu, jo pīķa virsotne sašķeļas (kļūst redzamas fona fluktuācijas), kā arī ievērojami palielina mērījuma laiku, savukārt pārāk plats solis neļauj noteikt precīzu pīķa maksimuma vietu un blakus esoši pīķi var saplūst kopā.

Otrs parametrs, kas ietekmē kopējo mērījuma laiku, ir patērētais laiks uz katru soli jeb soļa laiks. Ir zināms, ka, palielinot laiku divas reizes, pīķu maksimumu intensitāte pieaug divas reizes, kamēr fona intensitāte tikai  $2^{0.5}$  reizes, tāpēc, labas izšķirtspējas difraktogrammu uzņemšanā, soļa laiks ir ļoti būtisks parametrs, tomēr zinātniskajās publikācijās to uzrāda reti.

Aplūkojot dažādo spraugu ietekmi, var konstatēt, ka platāka H sprauga visā diapazonā vienmērīgi palielina difrakcijas ainas intensitāti, kamēr platāka V sprauga palielina intensitāti lielo leņķu apgabalā, bet automātiski regulējamā sprauga – mazo leņķu apgabalā. Līdz ar to dažādi kombinējot spraugas var mainīties fona liekums, kas, piemēram, amorfās fāzes kvantitatīvā noteikšanā var radīt ievērojamu kļūdu.

Vāji kristālisku paraugu difraktogrammu piemēri parādīti 3. attēlā. Ir redzams, ka izmantojot vāji kristāliskām vielām piemērotus parametrus zīmīgo maksimumu skaits pieaug no 7 līdz 22. Par zīmīgiem sauc maksimumus, kas ir vismaz divas reizes intensīvāki nekā fona svārstības.



3. attēls. Vāji kristālisku materiālu difraktogrammas. A – difraktogramma uzņemta ar vāji kristāliskām vielām piemērotiem parametriem, B – ar kristāliskām vielām piemērotiem parametriem; • zīmīgie maksimumi, ○ uz noteikšanas robežas esošie maksimumi

### 8N stikla kristalizācijas kinētika un fāžu sastāva izmaiņas

Šajā darba posmā tika pētīta RTU RBIAC iegūta biosaderīga stikla kristalizācija. Stikla sistēma ir  $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{Nb}_2\text{O}_5-\text{P}_2\text{O}_5$ , konkrētais sastāvs turpmāk apzīmēts kā 8N. Skenējošā elektronu mikrogrāfijā tika novērots, ka monolīta 8N stikla kristalizācija notiek no virsmas vai mikroplaisām, kā redzams 4. attēlā.

Kristalizācijas mehānisms var mainīties, mainoties īpatnējās virsmas laukumam. Tāpēc DTA tika salīdzinātas kristalizācijas temperatūras pulveriem ar dažādu granulometriju. Konstatēts, ka primārā kristāliskā fāze kristalizējas no virsmas, sekundārā no tilpuma. Stikla pulvera smalkumam ir būtiska nozīme kristalizācijas procesā – smalkākam pulverim ir iespējams precīzāk novērot fāžu pārejas. Turpmākajiem kristalizācijas pētījumiem tika izmantots smalkākais 8N stikla pulveris, kuram 70 % daļiņu ir ar izmēru 0,5 – 20  $\mu\text{m}$ .

Palielinot karsēšanas ātrumu no  $1^\circ\text{C min}^{-1}$  līdz  $20^\circ\text{C min}^{-1}$ , DTA eksotermiskie kristalizācijas maksimumi nobīdās par aptuveni  $100^\circ\text{C}$  augstāku temperatūru virzienā. Stikla stabilitāte jeb intervāls starp mīkstapšanas temperatūru un kristalizācijas sākumu, palielinoties karsēšanas ātrumam, pieaug.

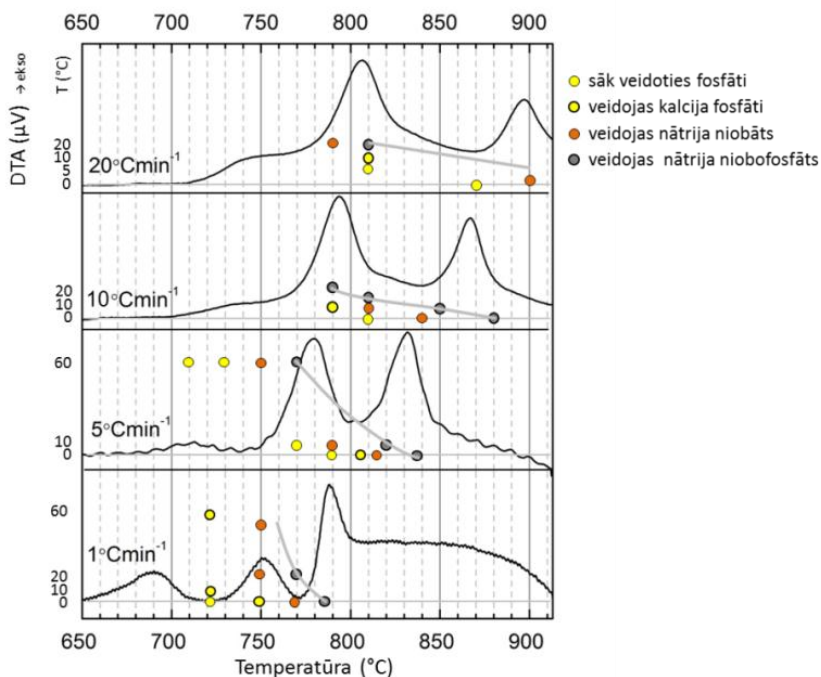
Karsējot ar ātrumu  $1^\circ\text{C min}^{-1}$ ,  $\text{Na}_4(\text{Nb}_8\text{P}_4\text{O}_{32})$  veidojas jau pie  $780^\circ\text{C}$ , bet pie desmitkārt lielāka ātruma šī fāze veidojas pie  $880^\circ\text{C}$ . Turklāt palielinās atšķirība starp DTA parauga (0,04 g) un RDA parauga (0,3 g) fāžu pārejām, ko varētu skaidrot gan ar parauga izmēru, gan ar kristalizēšanas apstākļiem. Paraugi RDA



4. attēls. SEM-BSE mikrogrāfija. Monolīta daļēji sakristalizēta stikla parauga lūzums

analīzei ir karsēti tīģelī, kas papildīts ar pulveri, lai izlīdzinātu temperatūras gradientu paraugā. Tādējādi pie lielākiem karsēšanas ātrumiem iespējams, ka tīģelis kavē siltuma pieplūdi paraugam un paraugs nesasniedz krāsni uzstādīto temperatūru.

**Maksimālās temperatūras izturēšanas laika ietekme.** Paraugus karsējot līdz 770°C un neizturot pie maksimālās temperatūras, tie ir rentgenamorfi, izturot 10 minūtes ir izkristalizējušies  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  un  $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ , bet vēl nav niobātu, savukārt pēc 60 minūtēm ir notikusi rekristalizācija par  $\text{Na}_4\text{Nb}_8\text{P}_4\text{O}_{32}$  un niobātu daudzums jau ir ievērojami samazinājies. Fāžu pārejas pie dažādiem karsēšanas ātrumiem, maksimālajām temperatūrām un izturēšanas laikiem apkopotas 5. attēlā.



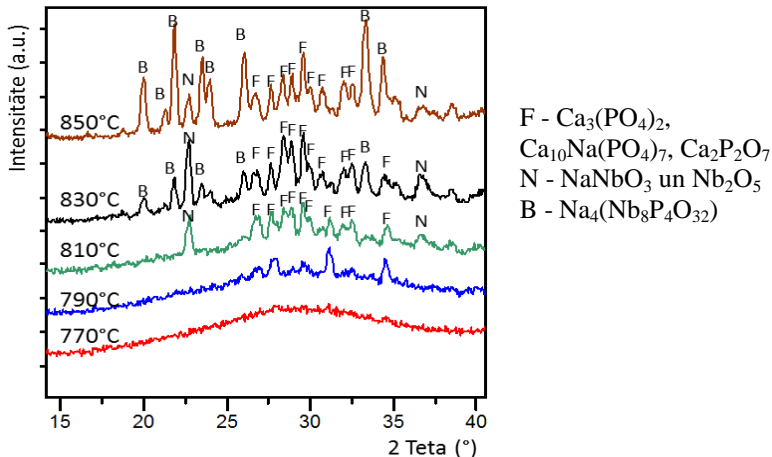
5. attēls. Kristālisko fāžu veidošanās atkarība no karsēšanas režīma (temperatūras celšanas ātruma, maksimālās temperatūras un maksimālās temperatūras izturēšanas laika)

Izturot maksimālo temperatūru ilgāku laiku, var iegūt augstākai temperatūrai atbilstošo fāzi. Pie mazākiem karsēšanas ātrumiem izturēšanas laiks, lai rastos

augstākas temperatūras fāze, ir ilgāks. Tehnoloģiski kontrolējamāks ir lēnākas karsēšanas process, savukārt straujākais temperatūras celšanas ātrums ir ekonomiskāks.

**Kristāliskās fāzes.** Fāžu pārejas pie dažādiem karsēšanas ātrumiem un maksimālās temperatūras izturēšanas laikiem ir apkopotas 6. attēlā. Visos karsēšanas režīmos veidojas vienas un tās pašas fāzes vienā un tajā pašā secībā:

- zemākās temperatūrā kristalizējas kalcija fosfāti –  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ,  $\text{Ca}_{10}\text{Na}(\text{PO}_4)_7$ ,  $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$  (monoklīns),
- tad kristalizējas metastabilā nātrija niobātu fāze ( $\text{NaNbO}_3$  un  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ),
- pie augstākām temperatūrām kristāliskums strauji pieaug un iepriekš minētās fāzes rekristalizējas uz  $\text{Na}_4(\text{Nb}_8\text{P}_4\text{O}_{32})$  un  $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$  (tetragonālā augsttemperatūras forma), pieaugot  $\text{Na}_4(\text{Nb}_8\text{P}_4\text{O}_{32})$  fāzes daudzumam, samazinās  $\text{NaNbO}_3$  un  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  daudzums.



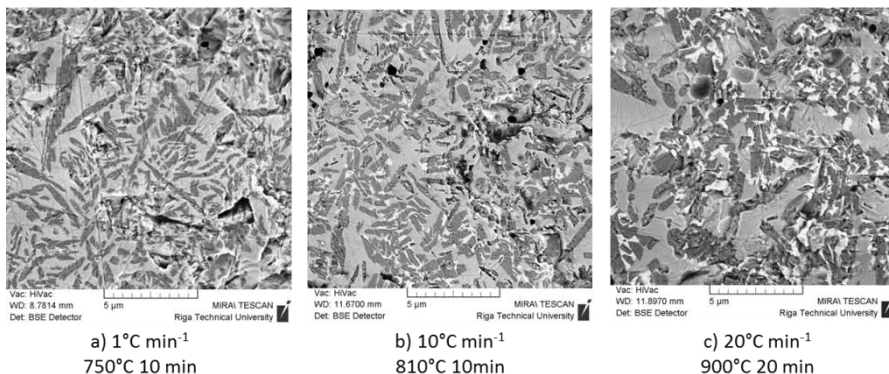
6. attēls. 8N stikla-keramikas paraugu difraktogrammas. Kristālisko fāžu veidošanās, karsējot ar ātrumu  $5^\circ\text{C min}^{-1}$

**Mikrostrukturālas analīzes.** Kā parādīts 7. attēlā, mikrostruktūra atšķiras, mainot karsēšanas ātrumu. Ar SEM-EDS tika noteikts, ka tumšākie kristāli ir kalcija nātrija fosfāti, gaišākie satur niobiju.

Pie mazāka karsēšanas ātruma ( $1^\circ\text{Cmin}^{-1}$ ) veidojas adatveida kristāli, palielinot ātrumu, to izmērs visās dimensijās kļūst līdzīgāks. Klasiskā kristālu morfoloģijas teorija nosaka, ka ātrāka kristālu augšanas rezultātā veidojas garenākas formas kristāli un dendrīti. Stiklu kristalizācijā virzošais spēks ir temperatūra un saskaņā ar iepriekšējiem eksperimentiem lielāks kristalizācijas ātrums ir pie augstākas temperatūras. Atšķirībā no šķīdumu kristalizācijas stiklam pie zemākām

temperatūrām (t.i., lēnākiem kristalizācijas ātrumiem) ir augstāka viskozitāte, tādēļ kristālu augšana notiek tikai uz šķautnēm un difūzija pa plakni nenotiek.

$\text{NaNbO}_3$  un  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  ir gaišākie punkti SEM mikrogrāfijas. Kristalizāciju tieši novērot nevar – kristalizācija notiek atlikušajā tilpumā, neveidojas konkrētas formas kristāli.



7. attēls. Stikla keramikas mikrostruktūra pēc kalcija fosfātu un nātrija niobātu kristalizācijas dažādos režīmos (daļēji kristālisks paraugs). SEM\_BSE mikrogrāfijas

### Stikli ar proporcionāli mainīgu sastāvu

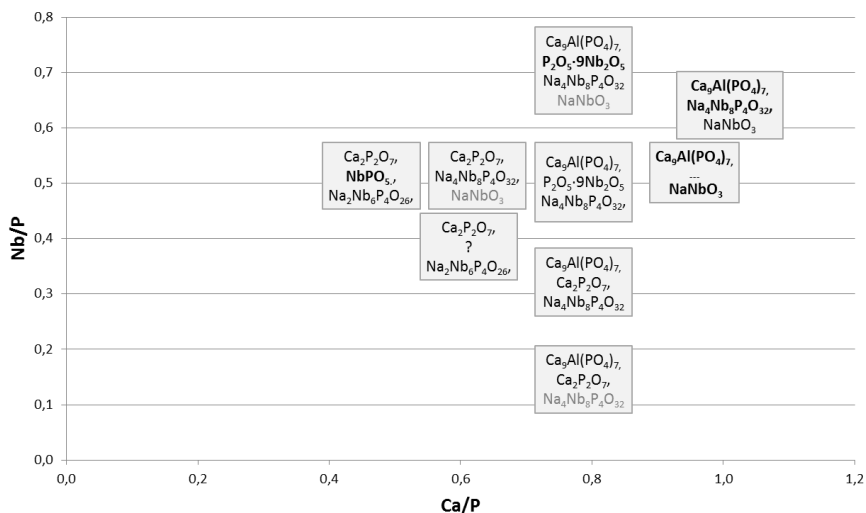
8N sastāvs tika modificēts, lai novērtētu katra komponenta ietekmi uz kristalizācijas procesiem. Katra oksīda daudzums tika mainīts par 5 mol%, paturot pārējo oksīdu savstarpējo proporciju nemainīgu.

Samazinot  $\text{P}_2\text{O}_5$  daudzumu līdz 27 mol%, kausējums dzesēšanas laikā sakristalizējas – stikla veidošanas spēja ievērojami samazinās. Samazinot  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  daudzumu līdz 5 mol%, stikla kristalizējas tilpumā, un stikla veidošanās spēja samazinās.

Tika salīdzinātas kristāliskās fāzes, kas iegūtas kausējumu lēni dzesējot (C sērija) un stiklu atkārtoti karsējot (R sērija). C sērijas paraugos vairāk kristalizējas niobofosfāti, R sērijā – kalcija fosfāti. To var skaidrot šādi: atkārtotas karsēšanas laikā veidojas termodinamiski iespējamākais savienojums, kas pie zemākām temperatūrām ir kalcija fosfāts, savukārt dzesēšanas laikā veidojas kinētiski iespējamākā, kas ir niobofosfāti.

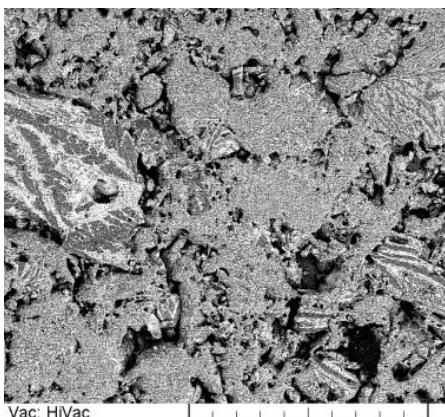
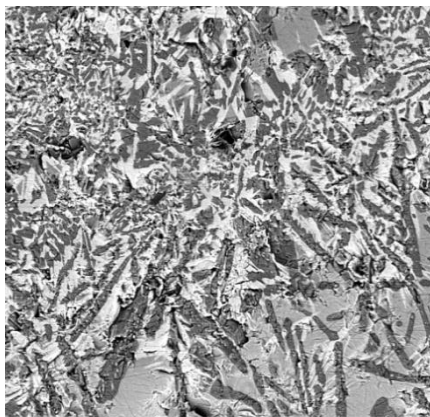
R sērijas paraugu kristālisko fāžu apkopojums kā funkcija no Ca/P un Nb/P daudzuma sākuma stiklā dots 8. att. var novērot, ka fosfātu daudzums niobofosfātu kristāliskajā fāzē ir atkarīgs no kalcija daudzuma. Kā minēts iepriekš, atkārtoti karsējot vispirms veidojas kalcija fosfāti, tad no atlikušā stikla kristalizējas niobāti.

Tādejādi vairāk kalcija sākumstiklā ir cēlonis mazākam fosfātu daudzumam atlikušajā stiklā.



8. attēls. Kristālisko fāzes kā funkcija no Ca/P un Nb/P daudzuma sākuma stiklā. Treknrakstā – lielāks fāzes daudzums, gaišākiem burtiem – minimāls fāzes daudzums paraugā

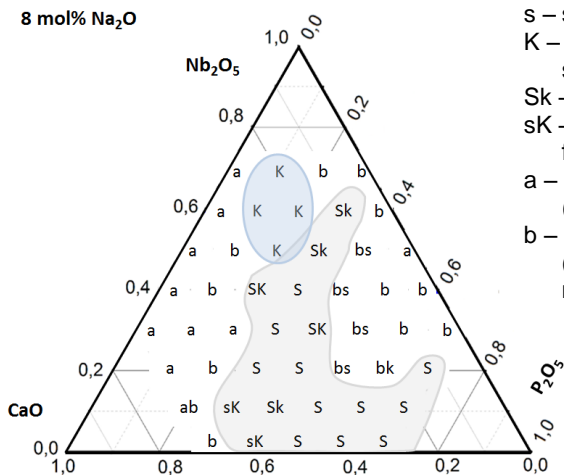
**Mikrostruktūra.** Visu paraugu mikrostruktūra ir heterogēna (9. att.) – ir laukumi, kuros kristālītu izmērs ir ievērojami lielāks nekā vidēji paraugā. Paraugiem ar mazāku fosfātu daudzumu raksturīga lielāka graudu izmēru izkliede, tomēr vidēji smalkgraudainās struktūras apgabali ir homogēnāki. Paraugš ar mazāko fosfātu saturu (27 mol%  $\text{P}_2\text{O}_5$ ) nav labi saņēpis.



9. attēls. Paraugu ar samazinātu kalcija daudzumu un parauga ar samazinātu fosfātu daudzumu mikrostruktūras. SEM-BSE mikrogrāfijas

#### 4. Sistēma $\text{CaO-Nb}_2\text{O}_5\text{-P}_2\text{O}_5\text{-8Na}_2\text{O}$

Lai novērtētu stikla keramikas kristālo fāžu veidošanās likumsakarības, tika pētīta visa  $\text{CaO-Nb}_2\text{O}_5\text{-P}_2\text{O}_5\text{-8Na}_2\text{O}$  sistēma. Kausēšanas temperatūra bija  $1300^\circ\text{C}$ , homogenizācijas laiks – 30 min. Vispirms tika novērtēta stikla veidošanās spēja. Apkopojums parādīts 10. attēlā.

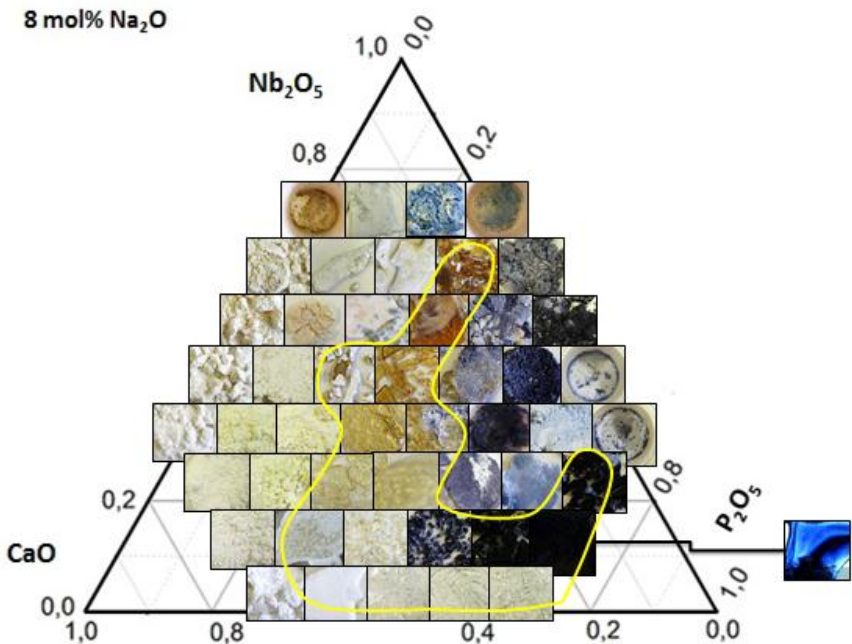


- s – stikls;
- K – stikls, kas pilnībā sakristalizējies;
- Sk – vairāk stikla fāzes, sK – vairāk kristāliskās fāzes;
- a – šihla nav sākusī kust (drupans pulveris);
- b – šihla ir daļēji izkususi (ļoti cieta kristāliska masa, poraina vai blīva)

10. attēls. Stikla kausēšanā iegūto produktu kristāliskuma raksturojums

Stikla veidošanās apgabals ir pie 30 mol%  $P_2O_5$  un mainīga niobija oksīda saturs, kā arī pie 10 mol%  $Nb_2O_5$  un mainīga fosfātu daudzuma.

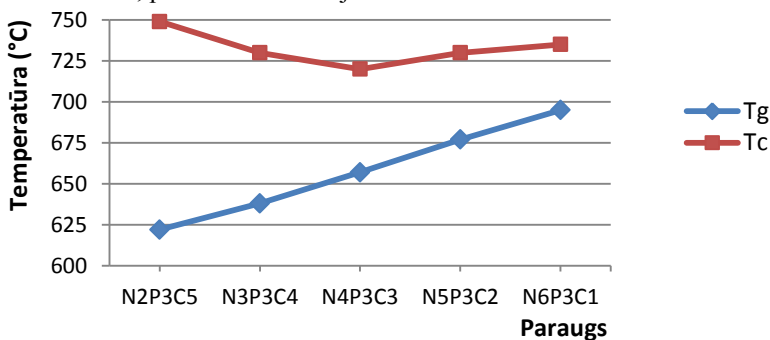
Atdzesētu kausējumu fotogrāfijas atbilstoši to sastāvam ir apkopotas 11. attēlā. Stikliem ar 30 mol%  $P_2O_5$  niobijs piedod dzeltenu līdz brūnganu nokrāsu atkarībā no tā daudzuma (10-60 mol%). Saskaņā ar literatūru šāda krāsa atbilst  $Nb^{5+}$  oksidācijas pakāpei. Stikli ar 10 mol%  $Nb_2O_5$  un pieaugošu fosfātu daudzumu kļūst tumši zili, kas liecina par  $Nb^{4+}$  klātbūtni struktūrā un fosfātu reducējošo ietekmi.



11. attēls. Atdzesēto kausējumu fotogrāfijas. Ar dzeltenu kontūru apvilkti iegūtie stikli

Elektronu dispersīvās spektroskopijas (EDS) analīzē tika pārbaudīts, ka iegūto stiklu sastāva proporcija atbilst paredzētajam un tika konstatēti  $0,7 \pm 1,0\%$  līdz  $6,7 \pm 0,2\%$  alumīnija piejaukums. Alumīnija avots ir izmantotais tīģelis. Vairāk alumīnija ir stiklos ar lielāku kalcija saturu. Iespējams, īsāka stikla struktūras ķēde (vairāk modifikatora) padara kausējumu korozīvāku.

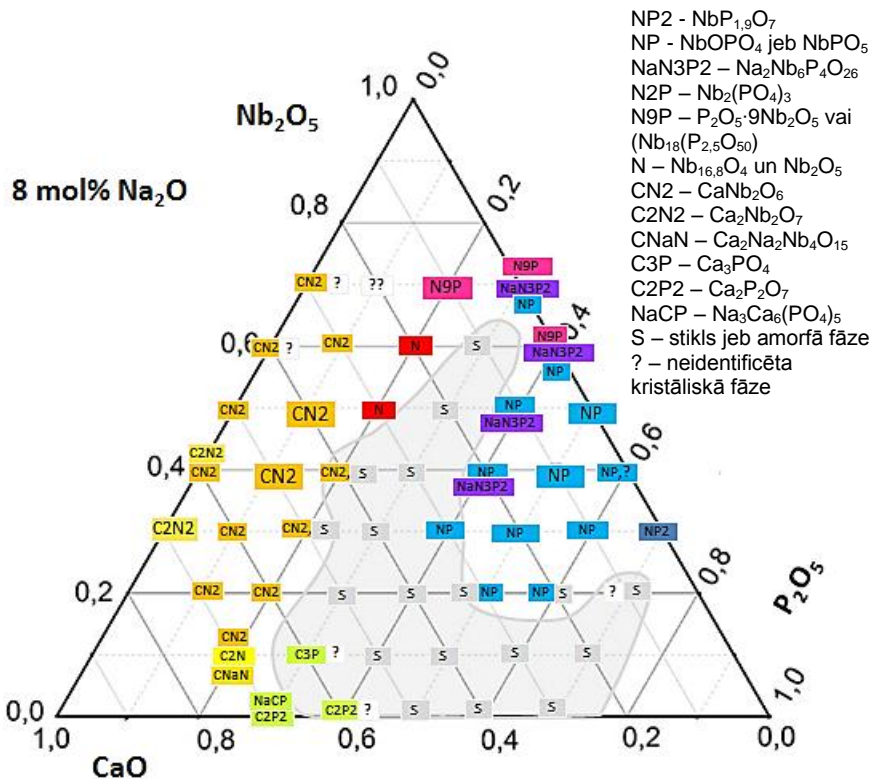
Palielinoties niobija daudzumam, stikla pārejas temperatūra palielinājās (12. att.), kas liecina par to, ka niobijs iesaistās stikla tīklā kā stikla veidotājs. Stikla stabilitāte samazinās, palielinoties niobija daudzumam.



12. attēls. Mīksttapšanas temperatūras  $T_g$  un kristalizācijas sākuma temperatūras  $T_c$  atkarība no paraugu sastāva kā funkcija no paraugu sastāva. N..P..C.. – Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> un CaO daudzums attiecīgi (x 10 mol%)

#### 4.1. Kristāliskās fāzes, kausējumu atdzesējot

Kausējuma dzesēšanā iegūtās kristāliskās fāzes apkopotas 13. att. Kalcija fosfāti veidojas apgabalā, kur P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ir mazāk kā 30 mol%, niobofosfāti veidojas apgabalā, kur CaO ir 30 mol% un mazāk. Niobijs ir praktiski visās kristāliskajās fāzēs, ja sākuma stikls satur niobiju.



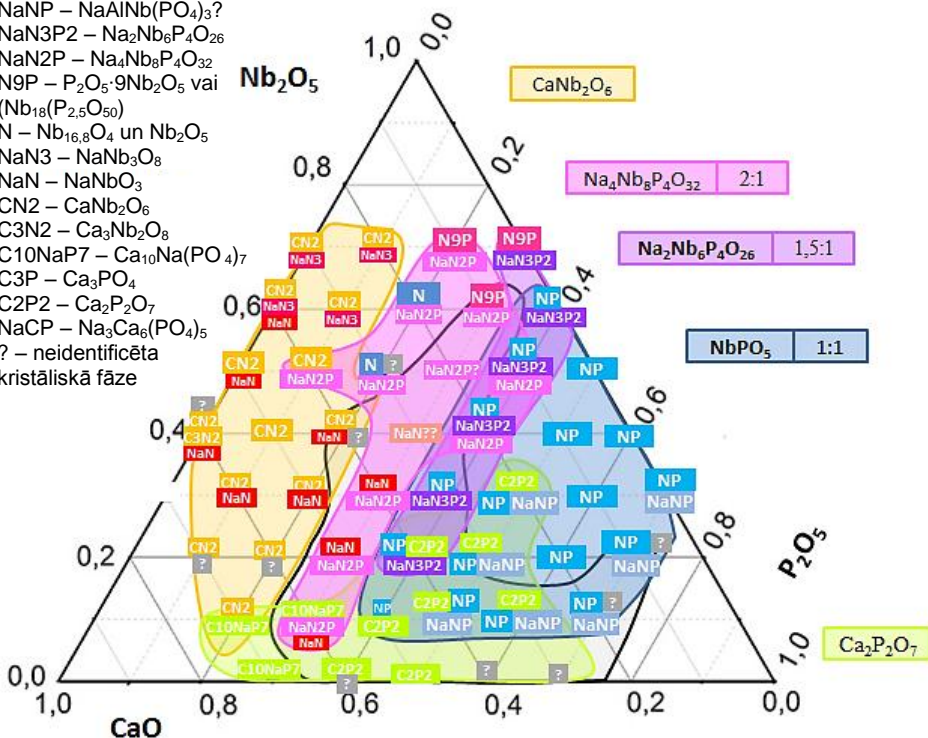
13. attēls. Atzdesētu kausējumu fāžu sastāva analīze. Apkopoti RDA rezultāti

#### 4.2. Kristāliskās fāzes, atkārtoti karsējot

Kristālisko fāžu, kas iegūtas atkārtoti karsējot stiklu līdz tas pilnīgi sakristalizējas, apkopojums dots 14. att. Fāžu diagrammu pēc kristāliskajām fāžu sastāva var iedalīt piecos savstarpēji pārklājošās daļās: CaNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub>, Na<sub>4</sub>Nb<sub>8</sub>P<sub>4</sub>O<sub>32</sub>, Na<sub>2</sub>Nb<sub>6</sub>P<sub>4</sub>O<sub>26</sub>, NbPO<sub>5</sub> un Ca<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. Visu paraugu kristāliskās fāzes satur niobiju atšķirībā no kalcija, fosfora un nātrija.

Kristālisko fāžu izmaiņas, galvenokārt, ir atkarīgas no fosfātu satura paraugā. Samazinoties fosfātu daudzumam līdz 20% un mazāk, fosfāti kristāliskajā fāzē vairs nav identificējami, dominē kalcija niobāti un nātrija niobāts. Kalcija fosfāti identificēti paraugos ar Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> proporciju līdz 3/2 un CaO saturu vismaz 30 mol%.

NP -  $\text{NbOPO}_4$  vai  $\text{NbPO}_5$   
 NaNP -  $\text{NaNb}(\text{PO}_4)_3$ ?  
 NaN3P2 -  $\text{Na}_2\text{Nb}_6\text{P}_4\text{O}_{26}$   
 NaN2P -  $\text{Na}_4\text{Nb}_8\text{P}_4\text{O}_{32}$   
 N9P -  $\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 9\text{Nb}_2\text{O}_5$  vai  
 ( $\text{Nb}_{18}(\text{P}_{2,5}\text{O}_{50})$ )  
 N -  $\text{Nb}_{16,8}\text{O}_4$  un  $\text{Nb}_2\text{O}_5$   
 NaN3 -  $\text{NaNb}_3\text{O}_8$   
 NaN -  $\text{NaNbO}_3$   
 CN2 -  $\text{CaNb}_2\text{O}_6$   
 C3N2 -  $\text{Ca}_3\text{Nb}_2\text{O}_8$   
 C10NaP7 -  $\text{Ca}_{10}\text{Na}(\text{PO}_4)_7$   
 C3P -  $\text{Ca}_3\text{PO}_4$   
 C2P2 -  $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$   
 NaCP -  $\text{Na}_3\text{Ca}_6(\text{PO}_4)_5$   
 ? - neidentificēta  
 kristāliskā fāze



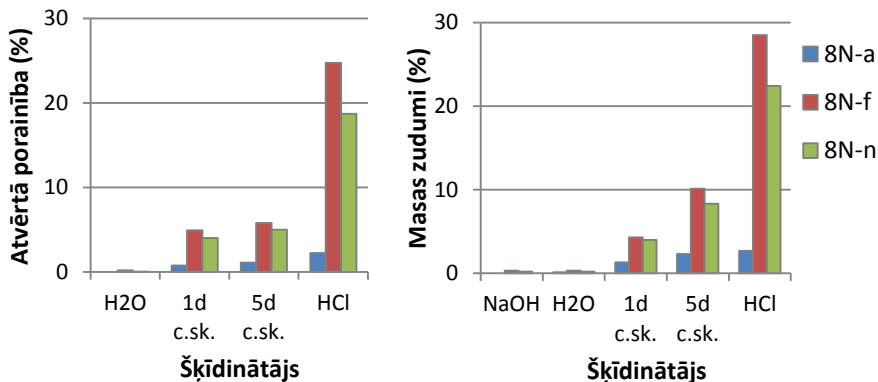
14. attēls. Atkārtoti karsētu paraugu fāžu sastāva analīze. Apkopoti RDA rezultāti

### 5. 8N stikla keramikas īpašības

**Mikrocietība.** 8N stikla keramikas mikrocietība ir ~5,6 GPa, salīdzinoši citiem fosfātu stikliem un stikla keramikai tā ir līdz 4,5 GPa.

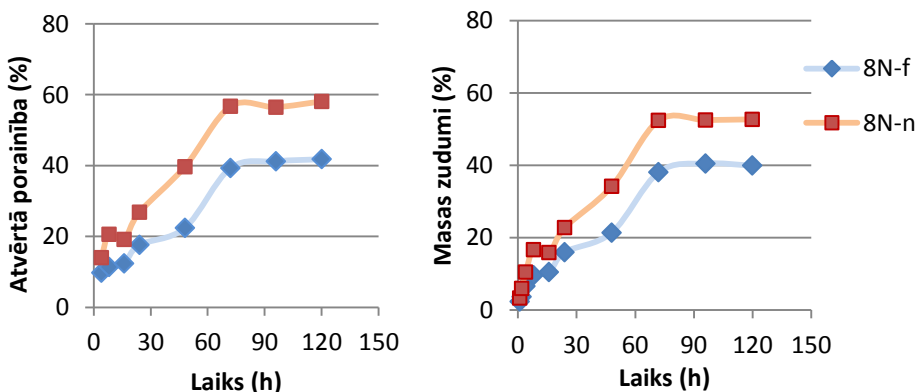
**Ķīmiskā izturība.** 8N stikls un stikla keramika praktiski nešķīst ūdenī un sārmainā vidē (15. att.). Skābā vidē šķīst stikla keramikas kalcija fosfātu fāze un veidojas atvērtu poru kanāli, kas varētu veicināt šūnu integrāciju materiālā. 8N stikls (15. att. 8N-a) ir praktiski nešķīstošs – vārošā HCl pēc 3 stundām masas zudumi ir tikai 4%. Daļēji kristāliskā un pilnībā kristāliskā materiāla (15. att. 8N-f un 8N-n) masas zudumi ir apm. 20% un porainība arī pieaug par aptuveni 20%. Pēc vienas dienas citronskābē pie 37°C masas zudumi ir tikai 5 un 10% attiecīgi.

Var secināt, ka daļēji kristālais un pilnībā kristālais 8N paraugs ir perspektīvāki kaulu aizvietošanas biomateriāli, jo tie ir šķīstošāki, šķīšanas laikā izdala kalcija un fosfātu jonus, kā arī palielinās to porainība.



15. attēls. 8N paraugu atvērtās porainības izmaiņa un masas zudumi pēc apstrādes ar dažādiem reaģentiem, 8N-a – stikls, 8N-f – daļēji kristālais, 8N-n – pilnībā kristālais paraugs

**Šķīdības kinētika.** Lai noteiktu materiāla šķīdības kinētiku šķīstošākajām 8N formām – 8N-f un 8N-n, tas tika šķīdināts 1M HCl istabas temperatūrā (16. att.) Var secināt, ka fosfātu fāze ir gandrīz pilnībā savstarpēji savienota. Pēc 72 stundām visi fosfāti ir izšķīduši, atlikušie niobofosfāti ir praktiski nešķīstoši.



16. attēls. Šķīdības kinētika sālsskābē. Atvērtās porainības un masas izmaiņa laikā, 8N-a – stikls, 8N-f – daļēji kristālais, 8N-n – pilnībā kristālais paraugs

***In vitro* un *in vivo* testi.** 8N stikls un stila keramika ir biosaderīgi: pēc 72 stundām cilvēka osteoblasta šūnas MG63-GFP uz paraugiem prolifērē 2,4 reizes labāk nekā kontroles lauciņā. Šūnas ir ovālas un vārpstveida, kas apliecina materiāla biosaderību.

Kontaminācijas sliekšnis baktērijām *S. epidermidis* un *P. Aeruginosa* ir  $10^2$  KVV/ml. Visvairāk mikroorganismi tika konstatēti uz raupjākā 8N-n parauga.

Implantējot paraugus truša mīkstajos audos, pēc 2 un 4 nedēļām *S. epidermidis* augšana uz parauga netika konstatēta. Rezultāti bija līdzīgi paraugiem, kas kontaminēti ar  $10^2$  KVV/ml un  $10^3$  KVV/ml baktēriju. Izteiktāka iekaisuma ekspressija ir novērojama audos ap paraugiem, kas tika inficēti ar *P.aeruginosa*.

## SECINĀJUMI

1. Pirmo reizi sistemātiski veikti CaO-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Na<sub>2</sub>O sistēmas stikla kristalizācijas procesu pētījumi, noteikts kristalizācijas mehānisms un kristālisko fāžu veidošanās likumsakarības un tās ietekmējošie parametri.
2. **Niobiju saturošu savienojumu kristalizēšanās.** Visos CaO-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Na<sub>2</sub>O sistēmas punktos kristalizējas niobiju saturoši savienojumi. Samazinoties kalcija daudzumam un pieaugot fosfātu daudzumam sākotnējā stikla sastāvā, palielinās Nb:P attiecība kristāliskajā niobofosfātu fāzē, resp., Na<sub>4</sub>(Nb<sub>8</sub>P<sub>4</sub>O<sub>32</sub>), kur Nb:P attiecība ir 2:1, vietā kristalizējas Na<sub>2</sub>Nb<sub>6</sub>P<sub>4</sub>O<sub>26</sub> un NbPO<sub>5</sub>, kuros šī attiecība ir 3:2 un 1:1. P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> daudzumu samazinot līdz 30 mol%, kristalizējas NaNbO<sub>3</sub> un niobija oksīdi.
3. **Kalciju saturošu savienojumu kristalizēšanās.** CaO-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Na<sub>2</sub>O sistēmā galvenās kristāliskās fāzes ir CaNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub>, Na<sub>4</sub>Nb<sub>8</sub>P<sub>4</sub>O<sub>32</sub>, Na<sub>2</sub>Nb<sub>6</sub>P<sub>4</sub>O<sub>26</sub>, NbPO<sub>5</sub> un Ca<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. Kalcija niobāts kristalizējas tikai apgalā, kurā P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> saturs ir 20 mol% un mazāks. Kalcija fosfāti kristalizējas, stiklus atkārtoti karsējot, nevis lēni dzesējot kausējumu un tikai savienojumos, kuros Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> daudzums ir mazāk nekā 30 mol%.
4. **Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> iekļaušanās stikla struktūrā.** Samazinot Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> daudzumu līdz 5 mol%, tas kļūst par modifikatoru, un stikla kristalizācijas tips mainās uz tilpuma kristalizāciju. Stikliem ar 30 mol% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> niobijs piedod dzeltenu līdz brūnu nokrāsu atkarībā no tā daudzuma (10 – 60 mol%), kas norāda uz augstāko oksidācijas pakāpi Nb<sup>5+</sup>. Stikli ar 10 mol% Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> un vismaz 50% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ir tumši zili, kas liecina, par Nb<sup>4+</sup> klātbūtni struktūrā, fosfātu reducējošās ietekmes dēļ.
5. **Sastāva 8N kristalizācijas mehānisms.** Primārās kristāliskās fāzes ir kalcija fosfāti (Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, Ca<sub>10</sub>Na(PO<sub>4</sub>)<sub>7</sub>, Ca<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (monoklīns), tās rodas kristalizācijā no virsmas. Sekundārās kristāliskās fāzes Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Na<sub>4</sub>(Nb<sub>8</sub>P<sub>4</sub>O<sub>32</sub>) un Ca<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (tetragonālā forma) raksturo tilpuma kristalizācijas tips. Fāžu veidošanās

temperatūra ir ievērojami atkarīga no karsēšanas ātruma, bet karsēšanas ātrums neietekmē veidojošās fāžu sastāvu vai to secību. Pie straujākiem karsēšanas ātrumiem pieaug maksimālās temperatūras izturēšanas laika nozīme. Lēnāk karsējot, veidojas garenākas formas kristalīti.

6. **8N stikla un stikla keramikas šķīdība.** 8N stikls un stikla keramika nešķīst ūdenī un sārmos, šķīst skābēs. 8N stikla keramikas fāzes ir sarindojamas šādā šķīdības rindā (sākot ar šķīstošāko);  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ,  $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$  (monoklīns),  $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$  (tetragonāls); amorfā fāze,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  un  $\text{Na}_4\text{Nb}_8\text{P}_4\text{O}_{32}$  ir uzskatāmi par praktiski mazšķīstošiem. Šķīstot kalcija fosfātiem, veidojas atvērtā porainība līdz 57 tilp%.
7. **8N stiklu kontrolēti kristalizējot, var iegūt dažādas kristāliskuma pakāpes stikla keramiku, kas *in vitro* un *in vivo* pētījumos uzrāda teicamu biosaderību:** osteoblastu šūnas uz materiāla proliferē 2,5 reizes labāk nekā kontroles lauciņā, baktēriju *P. aeruginosa* un *S. epidermidis* daudzums, lai notiktu materiāla inficēšana, ir vismaz  $10^2$  KVV/ml. *S. epidermidis* uz 8N stikla keramikas truša mīkstajos audos neaug. 8N mikrocieta ir augstāka nekā citiem fosfātu stikliem un stikla keramikai.

### **Darba aprobācija pilnteksta publikācijās**

1. Stunda-Zujeva A., Krieke G., Jakovlevs D. u.c. Crystallization and microstructure of  $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{Nb}_2\text{O}_5-\text{P}_2\text{O}_5$  glasses// Physics and chemistry of glasses.- pieņemts publicēšanai. [www.ingentaconnect.com](http://www.ingentaconnect.com)
2. Stunda-Zujeva A., Jakovlevs D., Poča L., u.c. Surface Morphology of  $\text{P}_2\text{O}_5-\text{CaO}-\text{Nb}_2\text{O}_5-\text{Na}_2\text{O}$  Glass-Ceramics after Acid Treatment: SEM and XRD Study // Key Engineering Materials V. -2011. -61.-67. lpp. <http://www.scientific.net>
3. Reinis A., Stunda-Zujeva A., Pilmane M., u.c. An in vitro and in vivo Study on the Intensity of Adhesion and Colonization by Staphylococcus epidermidis and Pseudomonas aeruginosa on Originally Synthesized Biomaterials with Different Chemical Composition and Modified Surfaces and their Effect on Expression of TNF- $\alpha$ ,  $\beta$ -Defensin-2 and IL-10 in Tissues // Medicina. -2011. – Nr.47. -560.-565. lpp. <http://medicina.kmu.lt>.
4. Stunda A., Krieke G., Bērziņa-Cimdiņa L. Chemical Resistance and Phase Identification of Niobium Phosphate Glass and Glass-Ceramics // Abstracts & Proceedings of 12th Conference of the European Ceramic Society (ECERS XII). -2011. - 1.-4. lpp.
5. Reinis, A., Vetra, J., Stunda, A., Berzina-Cimdina, L., Kroica, J., Kuznecova, V., Rostoka, D. In vitro and in vivo examinations for detection of minimal infective dose for biomaterials // IFMBE Proceedings, WCB -2010, 1204-1207. lpp. [www.spingerlink.com](http://www.spingerlink.com)
6. Stunda-Zujeva A., Mironova-Ulmane N., Borodajenko N., u.c. Phase Transition in Niobophosphate Glass-Ceramic // Advanced Material Research . - 2011. - Vol.222.-259.-262. lpp. <http://www.scientific.net>
7. Stunda-Zujeva A., Bērziņa-Cimdiņa L. Karsēšanas režīma ietekme uz fosfātu stiklu kristalizēšanos// Latvijas Ķīmijas žurnāls. -2011. - 1/2. -104.-110.lpp.
8. Stunda A., Bērziņa-Cimdiņa L., Lūse I.,u.c. XRD uzņemšanas parametru ietekme uz vāji kristālisku materiālu difraktogrammām// LU rakstu krājums. - 2011. -762.sējums. -93.-101.lpp. [www.lu.lv](http://www.lu.lv)

### **Darba aprobācija konferencēs**

1. A.Stunda, D.Jakovlevs, L.Poca and L.Berzina-Cimdina Surface morphology of  $\text{P}_2\text{O}_5-\text{CaO}-\text{Nb}_2\text{O}_5-\text{Na}_2\text{O}$  glass-ceramics after acid treatment: SEM and XRD study, Bioceramics 23, Turcija, Stambula, 2011.gada 6. – 10. novembris
2. A.Stunda, G.Krieke, L.Bērziņa-Cimdiņa Structure of niobophosphate glass-ceramic, Rīgas Tehniskās universitātes 52. Starptautiskajā zinātniskajā konference, Latvija, Rīga, 13. – 15. oktobris, 2011
3. A.Stunda, L.Bērziņa-Cimdiņa, Crystallization of niobium containing bioactive phosphate glass, tēzes konferencē International conference on the chemistry of

- glasses and glass-forming melts, Lomonosov 2011, Lielbritānija, Oksforda, 2011. gada 4. – 8. septembris
4. A.Stunda, L.Berzina-Cimdina Niobium containing bioactive glass-ceramic phase composition, referāts konferencē 12th Conference of the European Ceramic Society (ECERS XII) Zviedrija, Stokholma, 2011. gada 19. – 23. jūnijs
  5. A.Stunda, L.Berzina-Cimdina Investigation of glass crystallization by X-ray powder diffraction, Functional Materials and Nanomaterials 2011 (FM&NT), Latvija, Rīga, 2011. gada 05. – 08. aprīlis
  6. A.Stunda, L.Bērziņa-Cimdiņa, Influence of Time and Temperature on Phosphate Glass Crystallization, Materials Engineering & Balttrib 2010, Latvija, Rīga, 2010. gada 28. – 29. oktobris
  7. A.Stunda, L. Bērziņa-Cimdiņa, Stikla keramikas fāzu pārejas kristalizēšanas laikā, Rīgas Tehniskās universitātes 51. zinātniskā konference, Latvija, Rīga, 2010. gada 15. oktobris
  8. A.Stunda, N.Mironova-Ulmane, N.Borodajenko, L.Bērziņa-Cimdiņa Phase transition during crystallization of Na<sup>+</sup> and Nb<sup>5+</sup> containing calcium phosphate glass-ceramics, InterAcademia, Latvija, Rīga, 2010. gada 9. – 12. augusts
  9. A.Stunda, N.Mironova-Ulmane, N.Borodajenko, D.Vempere, L.Bērziņa-Cimdiņa Crystallization properties of Nb containing bioactive phosphate glass-ceramics, IMA 2010, Ungārija, Budapešta, 2010. gada 21. – 27. augusts
  10. A.Stunda, Investigation of Crystallization of Na and Nb Containing Ca Phosphate Glass-ceramics, International school of Crystallization, Spānija, Granada, 2010. gada 24. – 28.maijs
  11. A.Stunda, L.Bērziņa-Cimdiņa Structure of Phosphate Based Bioactive Glasses, Book of abstracts, Functional materials and nanotehnologies 2010 (FM&NT), Rīga, 2010. gada 16. – 19. marts
  12. A.Stunda, I.Luse and L.Berzina-Cimdina „Intensive unbasal peak data acquisition for 1M $\bar{d}$  polytype” “Clays, clay minerals and layered materials – cmlm2009”, Zvenigorod, Krievija, 2009. gada 21. – 27. septembris
  13. A.Stunda, N. Borodajenko, L.Bērziņa-Cimdiņa Vāji kristālisku materiālu sastāva noteikšana, kombinējot XRD un FT-IR, RTU 50. Starptautiskā zinātniskā konference 2009. gada 16. oktobris
  14. A.Stunda, L. Bērziņa-Cimdiņa Kristālisko fāžu pētīšana ar XRD un SEM, LU 67. zinātniskā konference 2009. gada. 2. februāris