

АНОТАЦІЯ

Сокол К.І. Фізичні властивості та характеристики фосфатів кальцію з домішками після відпалу в інтервалі температур від 20 до 1400°C. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття ступеня доктора філософії за спеціальністю 104 – Фізика та астрономія (Галузь знань 10 – Природничі науки). – Харківський національний університет імені В. Н. Каразіна Міністерства освіти та науки України, Харків, 2024.

Кальцій-фосфатні матеріали знаходять широке використання в науці і техніці. Один із представників даних матеріалів, гідроксиапатит, являє собою мінеральну компоненту твердих тканин хребетних. Через це він використовується в якості біоактивного матеріалу в медичній практиці. В останні роки з'явилися чисельні наукові дослідження, які присвячено використанню кальцій фосфатних матеріалів у складі композитів для виробництва нових матеріалів з унікальними властивостями: електро- та теплоізоляційні пожежобезпечні матеріали, матеріали з надвисокою пористістю, ефектом пам'яті форми, електрет генератори, суперконденсатори, джерела зберігання електричної енергії (повербанки, зарядні станції, тощо). Для таких застосувань необхідно знати залежності електричних та теплофізичних характеристик, а також умови спікання зразків на основі кальцій-фосфатних матеріалів. Крім того значну роль у структурі та фізичних властивостях даних матеріалів відіграють домішки. Розуміння їхньої динаміки при відпалі і отриманні щільних та пористих керамік на основі фосфатів кальцію, а також їхню взаємодію між собою та атомами, які утворюють структуру кальцій-фосфатних матеріалів, відкриває перспективи для створення нових матеріалів з покращеними функціональними характеристиками.

Дисертація присвячена дослідженню фізичних властивостей та характеристик кальцій-фосфатних матеріалів, які містять домішки в інтервалі температур від кімнатної до 1400°C, який охоплює отримання кальцій фосфатних порошків та формування щільних та пористих керамік на основі фосфатів кальцію при високих температурах. Проведено синтез таких матеріалів методом осадження із водних розчинів, що дозволяє отримати порошки, які складаються з наночастинок розмірами від 10 до 50 нм. Досліджено домішковий склад отриманих зразків за допомогою методів рентгеноструктурного аналізу, ІЧ-спектроскопії, мас-спектрометрії, встановлено їхні взаємодії між собою та з атомами, які утворюють структури кальцій фосфатних матеріалів. Показано, що основними домішками у зразках є нітратні сполуки (NH_4^+ , NO_3^-), які залишилися в результаті хімічної реакції синтезу, а також H_2O , HPO_4^{2-} та CO_3^{2-} , які проникають у кристалічну ґратку фосфатів кальцію при синтезі. Досліджено термічну динаміку цих домішок, їхню взаємодію між собою та з атомами, які утворюють структуру кальцій-фосфатних матеріалів. Вперше отримані кальцій-фосфатні покриття шляхом осадження із водних розчинів на новий тип металевих підкладок із МАХ фази Ti_3AlC_2 . Встановлено оптимальні умови формування таких покриттів, а також визначено їхню структуру та фазовий склад. Досліджено електричні характеристики кальцій-фосфатних матеріалів з домішками в залежності від температури відпалу. Показано, що домішки впливають на хід залежностей електричного опору, електричної ємності, діелектричної проникності від температури відпалу та обумовлюють зміни відповідних параметрів. Встановлено, що основними носіями заряду кальцій-фосфатних матеріалів є OH^- групи, а також домішки, які утворюються внаслідок їхнього термічного розкладання при високих температурах. Розраховано енергії активації електропровідності. Їхні значення відповідають даним приведеним у літературі. Досліджено процеси спікання в кальцій-фосфатних матеріалів в інтервалі температур від кімнатної до 1400°C. Було встановлено, що вони мають

немонотонний характер, пов'язаний з розкладанням домішок при високих температурах. Основний вплив на спікання керамік здійснюють домішки CO_3^{2-} , які присутні в кристалічній ґратці гідроксиапатиту, а також іони HPO_4^{2-} , які розкладаються при відпалі та взаємодіють з іншими домішками. Встановлено механізми спікання керамік із кальцій-фосфатних матеріалів. Показано, що дифузія при спіканні таких матеріалів відбувається межами зерен, а також завдяки поверхневій дифузії.

Дисертаційна робота містить п'ять розділів.

У *першому розділі* розглядаються кристалічні структури фосфатів кальцію, проводиться аналіз стехіометрії даних сполук, умови їхньої фазової рівноваги. Детально розглянуто методи отримання кальцій-фосфатних матеріалів. Встановлено характеристики, відповідно до яких виконується синтез. Основна увага приділяється методу осадження із водних розчинів, а також його модифікації золь-гель синтезу. Відзначається вплив температури та тривалості синтезу, стехіометричного співвідношення Ca/P, методи видалення домішок із отриманих продуктів. Детально розглянуто походження домішок в кальцій-фосфатних матеріалах. Наведені дані про вплив домішок на параметри кристалічної структури та функціональні характеристики зразків. У розділі ґрунтовно розглянуто механізми спікання кераміки, методи формування щільної та пористої кераміки. Наводяться відомості щодо методів, якими визначають механізми дифузії при спіканні кераміки. В частині розділу, присвяченій електричним властивостям кальцій-фосфатних матеріалів, розглядаються механізми переносу електричних зарядів. Розглядаються особливості будови кристалічної ґратки фосфатів кальцію і пов'язану з ним рухомість іонів при високих температурах. Відзначається основна роль іонів OH^- у процесах електропровідності. Також у даному розділі розглядаються методи формування кальцій-фосфатних покриттів на металевих підкладках. Приводяться основні

параметри та характеристики методів нанесення покриттів. Відмічається важливість кальцій-фосфатних покриттів для формування надійного контакту між кісткою та імплантатом. Окрема частина розділу присвячена використанню фосфатів кальцію у техніці. Розглянуто сучасні тенденції використання фосфатів кальцію в якості матеріалів для електрет генераторів, джерел зберігання енергії (повербанки, зарядні станції), матеріалів з тепло- та електроізоляційними властивостями, які використовуються для виготовлення пожегобезпечної фурнітури та одягу, обговорюються матеріали з ефектом пам'яті форми та надвисокою пористістю.

Другий розділ дисертації присвячено методам отримання кальцій фосфатних матеріалів та дослідженню фізичних властивостей та характеристик кальцій-фосфатних матеріалів. Обґрунтовується вибір методу синтезу та методики обробки отриманого продукту. Відзначається, що обрані методи дослідження відповідають сучасним стандартам досліджень фізики конденсованого стану. Детально описано апаратуру та методики, за якими проводяться вимірювання фізичних характеристик. Дослідження кристалічної структури кальцій-фосфатних матеріалів, а також фазового складу проводились з використанням методів рентгеноструктурного аналізу на сучасних дифрактометрах. Дослідження домішкового стану здійснювали за допомогою ІЧ-спектроскопії та мас-спектрометрії у додаток до методів рентгенофазового аналізу після відпалу зразків при високих температурах. Дослідження морфології частинок отриманого порошку, а також керамік після відпалу при високих температурах здійснювали за допомогою скануючої електронної мікроскопії (СЕМ), яка також дозволяла проводити елементний аналіз вибраної ділянки на поверхні зразків (EDX). Механічні характеристики зразків вимірювали за стандартними методиками. Дослідження електричних характеристик (електричний опір, електрична ємність, діелектрична чутливість) кальцій-фосфатних матеріалів проводили при постійному та змінному струмах у процесі або після відпалу в інтервалі

температур від кімнатної до 1200°C. Аналіз отриманих результатів здійснювався з використанням сучасного програмного забезпечення, яке використовується при організації та проведенні наукових досліджень.

У *третьому розділі* дисертації представлено результати створення кальцій-фосфатних покриттів на підкладках із МАХ фази Ti_3AlC_2 шляхом осадження у водних розчинах. Дослідження проводилися окремо для гідроксиапатиту ($Ca/P=1,67$) та інших фосфатів кальцію змінного хімічного складу ($Ca/P \neq 1,67$). Було встановлено оптимальні умови для формування кальцій фосфатних покриттів. Показано, що вони відповідають зануренню підкладки Ti_3AlC_2 у кальцій-фосфатний розчині упродовж одної доби. Встановлено, що структура кальцій-фосфатного покриття відповідає стехіометричному співвідношенню для гідроксиапатиту або містить декілька фаз ($\beta-Ca_3(PO_4)_2$, $CaHPO_4$) при інших значеннях Ca/P . Показано, що покриття мають неоднорідну структуру і складаються із частинок розмірами від 1 до 5 мкм. Оптимальна товщина для формування покриття відповідає 50 мкм.

У *четвертому розділі* розглянуто електричні характеристики кальцій-фосфатних матеріалів, які містять домішки в залежності від температури відпалу в інтервалі температур від кімнатної до 1200°C. Вперше було продемонстровано, що домішки в зразках гідроксиапатиту впливають на хід температурної залежності електричного опору при постійному струмі. Проведено ідентифікацію таких домішок. Показано, що їх походження пов'язане із NH_4^+ , NO_3^- , H_2O , адсорбованими на поверхні наночастинок та локалізованими у кристалічній ґратці фосфатів кальцію, а також HPO_4^{2-} іонами, присутніми у кальцій-дефіцитному гідроксиапатиті. Також досліджено електричні характеристики (електрична ємність, діелектрична проникність) при змінному струмі в інтервалі частот 10-100кГц. Показано, що домішки також впливають на дані параметри. Визначено енергію активації процесів електропровідності. Отримані значення

відповідають руху OH^- вздовж осі c кристалічної ґратки гідроксиапатиту, а також наявним домішкам як на поверхні так і в кристалічній ґратці фосфатів кальцію.

П'ятий розділ дисертації присвячено дослідженням процесів спікання кальцій-фосфатних матеріалів. Встановлено, що спікання фосфатів кальцію відбувається за механізмами поверхневої дифузії та межами зерен. Показано, що залежності механічних характеристик (щільності, лінійної та об'ємної усадки, мікротвердості) від температури відпалу є немонотонними, що пов'язано з присутністю домішок у кальцій-фосфатних зразках. За допомогою ІЧ-спектроскопії та мас-спектрометрії встановлено структуру та склад таких домішок. Основними домішками, які впливають на значення функціональних характеристик є CO_3^{2-} іони, які присутні у кристалічній ґратці кальцій-фосфатних матеріалів. Оптимальні умови для формування кальцій-фосфатних керамік відповідають температурі спікання 1100°C . Проведено дослідження мікроструктури отриманих керамік. За результатами досліджень визначена енергія активації росту кристалітів у фосфатах кальцію. Отримані значення відповідають приведеним в літературі.

Головні наукові результати, отримані у роботі, є наступними.

1. Отримано кальцій-фосфатні покриття на підкладках Ti_3AlC_2 золь-гель методом. Показано, що фазовий склад покриттів залежить від часу витримки зразків у розчині фосфату кальцію. Фазовий склад покриттів та товщина покриття змінюється з часом витримки в розчині.
2. Показано, що оптимальними умовами для формування кальцій-фосфатного покриття на підкладках Ti_3AlC_2 є занурення підкладки у розчин фосфатів кальцію упродовж 24 годин. Покриття мають пористу структуру, яка повинна сприяти утворенню щільного контакту металевих імплантатів з кісткою.

3. Показано, що зміни електричної ємності, електричного опору, а також діелектричної проникності зразків у залежності від температури відпалу пов'язані із розкладанням і взаємодією домішок: десорбцією води з поверхні наночастинок КФМ, а також із кристалічної ґратки, розкладанням HPO_4^{2-} та взаємодією отриманих продуктів із CO_3^{2-} , а також відбуваються в наслідок вивільнення CO_2 з кристалічної ґратки гідроксиапатиту. Спінання кальцій-фосфатної кераміки супроводжується підвищенням діелектричної проникності.
4. Показано, що електричний опір зразків при постійному струмі суттєво залежить від наявності домішок у зразках фосфатів кальцію, які призводять до появи мінімумів на відповідних залежностях. Основними носіями електричного заряду в зразках є OH^- , а також іони домішок (NH_4^+ , CO_3^{2-} , $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$), які утворюються на етапі синтезу фосфатів кальцію.
5. Визначено енергію активації процесів переносу іонів у зразках гідроксиапатиту із домішками при високих температурах. Знайдені значення енергії активації становлять 2,95 і 3,84 еВ, що відповідає літературним даним.
6. Вперше показано, що залежності лінійної та об'ємної усадки, густини та мікротвердості за Віккерсом мають немонотонний вигляд, який пов'язаний з наявністю домішок як у вигляді окремих фаз, так і у вигляді іонів, розташованих у кристалічній ґратці гідроксиапатиту.
7. Показано, що спінання зразків гідроксиапатиту із домішками відбувається за механізмом ґраткової дифузії з поверхні та дифузії межами зерен.
8. Розраховано енергії активації росту кристалітів гідроксиапатиту із домішками під час спінання зразків. Вони становили 11,28; 5,11 і 36,83 ккал/моль. Значення енергії активації зразків ГА добре узгоджуються з наведеними в літературі даними для росту частинок КФМ.

Ключові слова: фосфати кальцію, гідроксиапатит, кристалічна ґратка, фазові перетворення, домішки, покриття, рентгеноструктурний аналіз, електропровідність, спікання, дифузійні процеси, кераміка, густина, усадка, твердість, ІЧ-спектроскопія.