

ВИСНОВОК

про наукову новизну, теоретичне та практичне значення результатів дисертації

Сокол Карини Ігорівни

«Фізичні властивості та характеристики фосфатів кальцію з домішками після

відпалу в інтервалі температур від 20 до 1400°C»

яка подається на здобуття ступеня доктора філософії

з галузі знань 10 – Природничі науки

за спеціальністю 104 – Фізика та астрономія

1. Оцінка роботи здобувача у процесі підготовки дисертації і виконання індивідуального плану навчальної та наукової роботи.

Аспірантка Сокол Карина Ігорівна виконала у повному обсязі Індивідуальний план Освітньо-наукової програми підготовки доктора філософії. Освітня програма в обсязі 40 кредитів ECTS виконана у повному об'ємі. Вона успішно склала сім заліків та один екзамен з наступних дисциплін:

Заліки:

- 1) «Філософські засади та методологія наукових досліджень» – 99 балів;
- 2) «Підготовка наукових публікацій та презентація результатів досліджень» – 100 балів;
- 3) «Планування, організація і проведення наукових досліджень та навчальних занять» – 95 балів;
- 4) «Історія та методологія фізики та астрономії» – 98 балів;
- 5) «Методологія застосування сучасних інформаційних технологій для автоматизації наукових та навчальних експериментів» – 95 балів;
- 6) «Вибрані розділи сучасної фізики твердого тіла» – 95 балів;
- 7) «Вибрані розділи сучасної оптики і лазерної фізики» – 95 балів.

Екзамен:

- 8) Іноземна мова для аспірантів (англійська мова) – 80 балів.

Всі заплановані види робіт було виконано у повному обсязі та своєчасно. Здобувачка плідно співпрацювала з науковим керівником протягом усього терміну навчання в аспірантурі.

2. Обґрунтування вибору теми дослідження.

Кальцій-фосфатні матеріали (КФМ) широко застосовуються в техніці, промисловому виробництві, сільському господарстві, наукових дослідженнях, а також медицині. Їхній представник - гідроксиапатит (ГА) становить мінеральну складову твердих тканин людини та тварин. Внаслідок цього цей матеріал та його похідні КФМ широко використовується в медичній практиці для лікування кісток хребетних. Упродовж останніх п'ятидесяти років ГА та інші КФМ використовувались переважно у медичній практиці.

У той же час, за останні 10 років з'явилась низка наукових праць, в яких показано, що ГА та інші КФМ (особливо у складі композитних матеріалів) можуть використовуватися в техніці як супер конденсатори, електрет- генератори, акумулятори електричної енергії, термо- та електроізоляційні матеріали, датчики та сенсори атмосфери, матеріали з

унікальними механічними характеристиками (ефект пам'яті форми, надвисока пористість тощо). Крім того, було показано, що ГА проявляє сегнетоелектричні властивості і здатність накопичувати електричний заряд на поверхні. В той же час, проведені дослідження показали, що наявність електричного заряду на поверхні біоактивних матеріалів сприяє інтеграції імплантаційних матеріалів на основі КФМ і кісток.

Нові застосування КФМ потребують детального розуміння їхньої структури, електричних та термічних властивостей, механізмів ущільнення та спікання щільних і пористих керамік. У зв'язку з наявністю КФМ у складі композитних матеріалів важливим є з'ясування питання щодо домішок та домішкового складу в КФМ, а також їх взаємодії в формуванні керамічних матеріалів. Саме вирішенню цих актуальних питань присвячена дана дисертаційна робота.

Метою дисертації є дисертаційної роботи є розв'язання актуального наукового завдання, яке полягає у встановленні механізмів, які визначають фізичні властивості та характеристики фосфатів кальцію, які містять домішки в інтервалі температур від 20 до 1400°C..

Для досягнення поставленої мети необхідно вирішити такі конкретні задачі:

- 1) Синтезувати кальцій-фосфатні матеріали із домішками.
- 2) Дослідити кристалічну структуру та склад отриманих зразків.
- 3) Отримати зразки із кальцій-фосфатних матеріалів та провести відпали і спікання зразків в інтервалі температур від 20 до 1400°C.
- 4) Провести дослідження формування покриттів на основі кальцій-фосфатних матеріалів на металевих підкладках.
- 5) Провести дослідження електричних характеристик зразків кальцій-фосфатних матеріалів в інтервалі температур від 20 до 1200° C.
- 6) Провести дослідження механічних характеристик зразків на основі кальцій-фосфатних матеріалів в інтервалі температур від 20 до 1400°C.
- 7) Встановити механізми ущільнення зразків та спікання при високих температурах.
- 8) Визначити механізми електропровідності в зразках кальцій-фосфатних матеріалів із домішками.

Об'єктом дослідження дисертаційної роботи є кальцій-фосфатні матеріали з домішками після відпалу в інтервалі температури від 20 до 1400° C.

Предметом дослідження є фізичні властивості (електричні властивості: електричний опір, електрична провідність, електрична ємність, енергія активації електричної провідності) та характеристики (кристалічна структура, фазовий склад зразків, механічні характеристики: лінійна та об'ємна усадки, мікротвердість за Віккерсом, густина, пористість, дифузійні процеси ущільнення зразків при спіканні) в кальцій-фосфатних матеріалах в інтервалі температур від 20 до 1400°C.

Методи дослідження. У дисертаційній роботі для вирішення поставлених задач була використана низка методів дослідження фізики конденсованого стану. Дослідження фазового складу та кристалічної структури виконувались з використанням методів рентгеноструктурного аналізу. Дослідження морфології частинок порошків, а також кристалітів спеченої кераміки проводили з використанням методів оптичної мікроскопії та скануючої електронної мікроскопії. Дослідження домішкового складу зразків виконували з використанням ІЧ - спектроскопії, мас-спектрометрії. Дослідження електричних характеристик (електричний опір, електрична ємність, діелектрична проникність) виконували за допомогою моста Уінстона, а також використовуючи сучасні мультиметри.

Дослідження функціональних характеристик спеченої кераміки проводили шляхом вимірювання лінійної та об'ємної усадки, густини, пористості, твердості за Віккерсом. Обробку отриманих результатів виконували з використанням сучасного програмного забезпечення, яке застосовується в наукових дослідженнях.

3. Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.

Дисертаційна робота виконана в Харківському національному університеті імені В. Н. Каразіна та є складовою частиною держбюджетної наукової теми Міністерства освіти і науки України «Вивчення процесів фазоутворення та самоорганізації у вакуумних конденсатах, спрямоване на удосконалення УФ-детекторів на основі ZnO» (№ держреєстрації 0121U100310). Також робота виконана за підтримки програм «Ukrainedigital: Studien erfolgen Krisenzeitensichern 2022-2024» (DAAD).

4. Особистий внесок дисертанта в отриманні наукових результатів та їх новизна.

Особистий внесок дисертантки в отриманні наукових результатів та їх новизна полягає в наступному:

Вперше:

- 1) Вперше отримані 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) Вперше показано, що оптимальними умовами для формування кальцій-фосфатного покриття на підкладках Ti_3AlC_2 є витримка зразків у розчині фосфатів кальцію упродовж 24 годин. Покриття мають пористу структуру, яка повинна сприяти утворенню щільного контакту металевих імплантатів із кісткою.
- 3) Вперше 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 кристалічною решіткою, розкладанням $CaHPO_4$ та взаємодією отриманих продуктів з CO_2 , а також відбуваються в наслідок вивільнення іонів CO_3^{2-} із кристалічної ґратки ГА. Спікання кальцій-фосфатної кераміки супроводжується підвищенням діелектричної проникності.
- 4) Вперше 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-} , $P_2O_7^{4-}$), які утворюються на етапі синтезу фосфатів кальцію.
- 5) Вперше визначено енергію активації процесів переносу іонів у зразках ГА 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 ГА.

- 7) Вперше показано, що спікання зразків ГА із домішками відбувається за механізмом граткової дифузії з поверхні та дифузії межами зерен.
- 8) Вперше розраховані енергії активації росту кристалітів ГА із домішками під час спікання зразків. Вони становлять 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.

5. Обґрунтованість і достовірність наукових положень, висновків і рекомендацій, які захищаються.

Обґрунтованість та достовірність наукових положень, результатів і висновків дисертації Сокол К.І. забезпечена використанням сучасним методів фізики конденсованого стану, а також ретельним співставленням одержаних результатів із першоджерел наукової літератури. Основні результати дисертаційного дослідження опубліковані в закордонному періодичному науковому виданні, що входить до міжнародної наукометричної бази Scopus (Q3) та науковому фаховому виданні України. Вони також доповідалися на міжнародних наукових конференціях. Висновки дисертаційної роботи є обґрунтованими.

6. Наукове, теоретичне та практичне значення результатів дисертації.

- Результати отримані при створенні та дослідженні структури та властивостей кальцій фосфатних покриттів на підкладках Ti_3AlC_2 відкривають перспективи для створення нових унікальних біоматеріалів, які будуть мати покращені функціональні характеристики для інтеграції з кістками при імплантації. Розуміння процесів адгезії та формування покриттів, а також їхнього фазового складу та структури можуть бути використані для контрольованого створення покриттів на поверхню металевих біоматеріалів, створення нових медичних матеріалів з необхідними властивостями, а також пристроїв технічного значення (сенсорів).
- Результати встановлення механізмів, які визначають залежності електричного опору від температури зразків із домішками, можуть бути використані для пояснення механізмів переносу електричного заряду у кальцій-фосфатних матеріалах, створення нових біоматеріалів з контрольованим вмістом домішок для вирішення широкого кола технічних та наукових задач оскільки домішки суттєво впливають на процес електропровідності у таких матеріалах.
- Результати встановлення механізмів, які визначають електричну ємність та діелектричну проникність у зразках фосфатів кальцію з домішками відкривають перспективи для створення нових біоматеріалів з контрольованим електричним зарядом на поверхні для покращеної інтеграції біоматеріалів із кістками. Дані відомості є важливими для створення нових матеріалів, які можуть використовуватись для зберігання та генерації енергії (електрет-генератори, суперконденсатори).
- Відомості про механізми спікання фосфатів кальцію з домішками в інтервалі температур від кімнатної до 1400°C дають можливість створювати нові щільні та пористі керамічні матеріали, які будуть використані для виробництва новітніх теплоізоляційних матеріалів, а також, використовуючи технологію золь-гель синтезу, нових матеріалів з унікальними властивостями.

- Результати досліджень Сокол К.І. можуть бути впроваджені в освітні навчальні програми дисциплін «Основи фізичного матеріалознавства», «Фізика біоматеріалів», «Наноструктурні матеріали», «Домішкові ефекти в кальцій-фосфатних біоматеріалах», «Проблеми реактивного спікання біоматеріалів», «Іонні заміщення в фосфатах кальцію» на кафедрі фізики твердого тіла фізичного факультету Харківського національного університету імені В.Н. Каразіна.

7. Повнота викладення матеріалів дисертації в роботах, опублікованих автором.

Результати дисертаційної роботи опубліковані у 4 наукових працях, серед яких 2 наукові статті опубліковано у наукових фахових виданнях України, 2 наукові статті опубліковано у наукових періодичних виданнях, що індексуються наукометричною базою Scopus та 2 тези доповідей на міжнародних наукових конференціях.

8. Наукові праці, в яких опубліковані основні наукові результати дисертації:

Список публікацій здобувача за темою дисертації у закордонному періодичному науковому виданні, що входить до міжнародної наукометричної бази Scopus:

- 1) Vovk R.V., and Sokol K.I.. Electric characteristics of calcium-phosphate ceramics with impurities. *Low Temp. Phys.* 2023. Vol. 49. Iss. 4. P. 457 (Scopus, Q3)

DOI: <https://doi.org/10.1063/10.0017589>

(Особистий внесок здобувача: участь у постановці та обговоренні задачі, а також її розв'язання, оформлення тексту роботи)

- 2) Sokol K. I., and Rokhmistrov D. V.. Feature of electric resistance dependence on temperature for hydroxyapatite. *Low Temp. Phys.* 2023. Vol. 49. Iss. 4. P. 453

(Scopus, Q3)

DOI: <https://doi.org/10.1063/10.0017587>

(Особистий внесок здобувача: участь у постановці, обговоренні та розв'язання поставленої задачі, проведенні розрахунків, оформлення тексту роботи)

Список публікацій здобувача за темою дисертації у наукових виданнях, включених на дату опублікування до переліку наукових фахових видань України:

- 3) Sokol K., Vovk R., Rokhmistrov D., Boyko Y., Gevorkyan E., Sherban D., and Petrushenko S.. Composition and structure of calcium-phosphate coatings on Ti3AlC2 produced by sol-gel synthesis. *Journal of V.N. Karazin Kharkiv National University, Series «Physics»*. 2022. Vol. 36. P. 25-30.

DOI: <https://doi.org/10.26565/2222-5617-2022-36-03>.

(Особистий внесок здобувача: участь у постановці, обговоренні та розв'язання поставленої задачі, проведенні розрахунків, оформлення тексту роботи)

- 4) Sokol K., and Vovk R. Functional characteristics of hydroxyapatite sintered at high temperatures. *Journal of V.N. Karazin Kharkiv National University, Series «Physics»*. 2023. Vol. 39. P. 40-46.

DOI: <https://doi.org/10.26565/2222-5617-2023-39-03>.

(Особистий внесок здобувача: участь у постановці, обговоренні та розв'язання поставленої задачі, проведенні розрахунків, оформлення тексту роботи)

Наукові праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації:

1. Сокол К. І., Вовк Р. В. та Рохмістров Д. В.. Особливості формування кальцій-фосфатних покриттів на металевих підкладках, які містять Ti, Al та C. *Proceedings of II International Scientific and Practical Conference "Topical issues of modern science, society and education"*: тези доповідей (September 5-7, Kharkiv, Ukraine, 2021, заочна) Харків, 2021. 248 с.

(Особистий внесок здобувача: участь у постановці, обговоренні та розв'язання поставленої задачі, проведенні розрахунків, оформлення тексту роботи)

2. Sokol K., Vovk R., and Rokhmistrov D.. Calcium phosphate ceramics with MAX phase additives for medical applications. *15th ECerS Conference for Young Scientists in Ceramics (CYSC-2023): Book of Abstract* (October 11-14, Novi Sad, Serbia, 2023, очна) Novi Sad, 2023. P.115.

(Особистий внесок здобувача: участь у постановці, обговоренні та розв'язання поставленої задачі, проведенні розрахунків, оформлення тексту роботи)

Результати дисертаційної роботи повністю відображено в публікаціях.

9. Апробація матеріалів дисертації.

Основні результати досліджень були представлені, обговорені і опубліковані в тезах доповідей в міжнародних наукових конференціях:

1. *Proceedings of II International Scientific and Practical Conference "Topical issues of modern science, society and education"*: (September 5-7, Kharkiv, Ukraine, 2021).
2. *15th ECerS Conference for Young Scientists in Ceramics (CYSC-2023)* (October 11-14, Novi Sad, Serbia, 2023).

10. Дотримання академічної доброчесності

На підставі вивчення тексту дисертації здобувачки, наукових праць здобувачки та Протоколу контролю оригінальності (перевірку наявності текстових запозичень виконано в антиплагіатній інтернет системі StrikePlagiarism.com) встановлено, що дисертаційна робота виконана самостійно, текст дисертації не містить плагіату, а дисертація відповідає вимогам академічної доброчесності. Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело.

11. Оцінка мови та стилю дисертації.

Матеріал дисертації викладено в логічній послідовності та доступний для сприйняття. Дисертація написана науковим стилем мовлення, структура дисертації відповідає алгоритму здійсненого автором дослідження. Зміст, структура, оформлення дисертації та кількість публікацій відповідають вимогам відповідно постанови Кабінету Міністрів України «Про затвердження Порядку присудження ступеня доктора філософії та скасування рішення разової спеціалізованої вченої ради закладу вищої освіти, наукової установи про присудження ступеня доктора філософії» (постанова Кабінету Міністрів України від 12 січня 2022 року № 44, зі змінами, внесеними згідно з постановою Кабінету Міністрів України від 21.03.2022 року № 341), Наказу Міністерства освіти і науки України від 12.01.2017 р. № 40 «Про затвердження вимог до оформлення дисертації» (із змінами, внесеними згідно з Наказом Міністерства освіти і науки України від 31.05.2019 року № 759).

12. Відповідність змісту дисертації спеціальності з відповідної галузі знань, з якої вона подається до захисту.

За своїм фаховим спрямуванням, науковою новизною і практичною значимістю дисертаційна робота Сокол Карини Ігорівни «Фізичні властивості та характеристики фосфатів кальцію з домішками після відпалу в інтервалі температур від 20 до 1400°C» відповідає спеціальності 104 – Фізика та астрономія. Здобувачкою повністю виконана освітня та наукова складові освітньо-наукового рівня вищої освіти.

13. Результати обговорення та проведення презентації. Рекомендація дисертації до захисту.

Здобувачка представила основні результати досліджень своєї дисертаційної роботи на розширеному засіданні кафедри фізики низьких температур Фізичного факультету Харківського національного університету імені В. Н. Каразіна (протокол № від 04 червня 2024 року) у формі презентації та наукової дискусії після її завершення.

Враховуючи високий рівень виконаних досліджень, а також актуальність теми роботи, наукову новизну результатів та їх наукове і практичне значення, на розширеному засіданні кафедри було одностайно ухвалене рішення про рекомендацію дисертації Сокол К.І. «Фізичні властивості та характеристики фосфатів кальцію з домішками після відпалу в інтервалі температур від 20 до 1400°C» до захисту в спеціалізованій вченій раді для здобуття ступеня доктора філософії за спеціальністю 104 – Фізика та астрономія з галузі знань 10 – Природничі науки.

В.о. завідувача кафедри
фізики низьких температур
фізичного факультету
Харківського національного
університету імені В.Н. Каразіна,
доктор фізико-математичних наук, професор

Валерій ШКЛОВСЬКИЙ