

Харківський національний університет імені В. Н. Каразіна
Міністерство освіти та науки України

Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису

Сокол Карина Ігорівна

УДК 538.9:661.635.41](043.5)

ДИСЕРТАЦІЯ
«ФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ТА ХАРАКТЕРИСТИКИ ФОСФАТІВ
КАЛЬЦІЮ З ДОМІШКАМИ ПІСЛЯ ВІДПАЛУ В ІНТЕРВАЛІ
ТЕМПЕРАТУР ВІД 20 ДО 1400°C»

Спеціальність 104 – Фізика та астрономія

(Галузь знань 10 – Природничі науки)

Подається на здобуття наукового ступеня доктора філософії

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело.

_____ Карина СОКОЛ

Науковий керівник: Вовк Руслан Володимирович, академік НАН
України, доктор фізико-математичних наук, професор.

Харків – 2024

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 (SEM), 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 гідроксиapatиту ($Ca/P=1,67$) 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 гідроксиapatиту 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 $1200^\circ C$. Вперше було продемонстровано, що домішки в зразках гідроксиapatиту 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 гідроксиapatиті. 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 гідроксиapatиту, 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

гідроксиapatиту. 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 гідроксиapatиту 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 гідроксиapatиту.
7. Показано, що спінання зразків гідроксиapatиту із домішками відбувається за механізмом ґраткової дифузії з поверхні та дифузії межами зерен.
8. Розраховано енергії активації росту кристалітів гідроксиapatиту 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, гідроксиapatит, кристалічна ґратка, фазові перетворення, домішки, покриття, рентгеноструктурний аналіз, електропровідність, спінання, дифузійні процеси, кераміка, густина, усадка, твердість, ІЧ-спектроскопія.

ABSTRACT

Sokol K.I. Physical properties and characteristics of calcium phosphates with impurities after annealing in the temperature range from 20 to 1400°C - Qualification scientific work with manuscript rights.

Thesis for obtaining the Doctor of Philosophy degree in Natural Sciences, Specialty 104 - Physics and Astronomy. – V. N. Karazin Kharkiv National University, Ministry of Education and Science of Ukraine, Kharkiv, 2024.

Calcium phosphate materials are widely used in science and technology. One of these materials, Hydroxyapatite is the main mineral component of hard tissues of vertebrates. It is used as bioactive material in medicine. In the last decades, numerous scientific studies have reported, which are dedicated to the use of calcium phosphate materials as a part of composites for the production of new materials with unique properties: electrical and heat insulating fire-retardant materials, materials with ultrahigh porosity, shape memory effect, electret generators, supercapacitors, sources of electrical energy storage (power banks, charging stations, etc.). For such applications, it is necessary to know the dependences of electrical and thermophysical characteristics, as well as the sintering conditions of the compacted powders based on calcium phosphate materials. In addition, the impurities make a significant impact on the structure and physical properties of these materials. Understanding their dynamics during annealing and obtaining dense and porous ceramics based on calcium phosphates, as well as their interaction with each other and the atoms that form the structure of calcium phosphate materials make prospects for the creation of new materials with improved functional characteristics.

The dissertation is dedicated to the study of physical properties and characteristics of calcium phosphate materials with impurities in the temperature interval from room temperature to 1400°C, which covers the production of calcium phosphate powders and the transformation of dense and porous ceramics based on the calcium phosphates at high temperatures. The synthesis of these materials was

carried out by the precipitation method from an aqueous solutions, which allows obtaining the powders consisting of nanoparticles with sizes from 10 to 50 nm. The impurity identification in the obtained samples was made by XRD, IR – spectroscopy, and Mass – spectrometry. These methods gave also the possibility to study the interactions of impurities with each other and with the atoms that form the structures of calcium phosphate materials. It has been shown, that the main impurities in the samples are nitrate compounds (NH_4^+ , NO_3^-), which remained as by-product of the chemical reaction of the synthesis, as well as H_2O , HPO_4^{2-} and CO_3^{2-} , which were involved into the crystal lattice of calcium phosphates during the synthesis. The thermal dynamics of these impurities, their interaction with each other and with the atoms that form the structure of calcium phosphorous materials were studied. For the first time, calcium phosphate coatings were obtained by the deposition in the aqueous solutions on a new type of metal substrates of the MAX phase Ti_3AlC_2 . The optimal conditions for the formation of such coatings were established, as well as their structure and phase composition were determined. The electrical characteristics of calcium phosphate materials with impurities depending on the annealing temperature were studied. It has been shown, that impurities affect the dependence of electrical resistance, electrical capacity, and dielectric constant on the annealing temperature and cause changes in the corresponding parameters. It was established, that the main charge carriers of calcium phosphate materials are OH^- groups, as well as impurities that are formed because of their thermal decomposition at high temperatures. The activation energies of the electrical conductivity in calcium phosphates were calculated. Their values correspond to the data given in the literature. Sintering of calcium phosphate materials in the temperature interval from room temperature to 1400°C were studied. It was established, that they have a non-monotonic behavior associated with the decomposition of the impurities at the high temperatures. The main influence on the sintering of ceramics is associated with CO_3^{2-} ions, which present in the crystal structure of hydroxyapatite, as well as HPO_4^{2-} ions, which decompose during the annealing and interact with other impurities. Mechanisms of ceramics sintering for

calcium phosphate materials have been established. It has been shown, that the diffusion during the sintering of such materials occurs by grain boundaries, as well as due to surface diffusion.

The dissertation contains five sections.

The *first chapter* describes the crystal structures of calcium phosphates, the stoichiometry of these compounds, and their phase equilibrium conditions. The synthesis methods of the calcium phosphate materials are considered in details. The main characteristics of the synthesis have been established. The main attention was paid to the precipitation method from the aqueous solutions, as well as its modification of sol-gel synthesis. The effect of temperature and duration of synthesis, stoichiometric ratio Ca/P, methods of removing the impurities from the obtained products were reported. The origin of the impurities in calcium phosphate materials were discussed. Data on the effect of the impurities on the lattice parameters of the crystal structure and functional characteristics of the calcium phosphate samples are presented. The mechanisms of sintering of ceramics, the methods of production of dense and porous ceramics were reported in details in this chapter. The methods used to determine diffusion mechanisms during the sintering of ceramics were discussed. In the part of the section devoted to the electrical properties of calcium phosphate materials, the mechanisms of the transfer of electrical charges are considered. The peculiarities of the structure of the crystal lattice of calcium phosphates and the associated mobility of the ions at the high temperatures were discussed. The main role of OH⁻ ions in the electrical conductivity is noted. This section also discusses the methods of sputtering of calcium phosphate coatings on the metal substrates. The main parameters and characteristics of the coating methods were reported. The importance of calcium phosphate coatings for the formation of a tight contact between the bone and the implant were discussed. A separate part of the chapter is devoted to the use of calcium phosphates for technical applications. The current trends in the use of calcium phosphates as materials for electret generators, sources of energy storage (power banks, charging stations),

materials with thermal and electrical insulating properties used for the manufacture of fire-retardant accessories and clothing are discussed, materials with the effect of shape memory and ultra-high porosity.

The second section of the thesis is devoted to the synthesis methods of calcium phosphate materials and the study of physical properties and characteristics of calcium phosphate materials. The choice of the synthesis method and the ways of processing for the obtained product were reported. It has been noted, that the selected research methods meet the modern standards of condensed matter physics. The equipment and methods used to measure the physical characteristics were described in detail. The investigation of the crystal structure of calcium phosphate materials, as well as the phase composition, were carried out by XRD, IR – spectroscopy and Mass – spectrometry in addition to X-ray phase identification after annealing the samples at high temperatures. The morphology of the particles of the green powders, as well as ceramics after annealing at the high temperatures, were studied using scanning electron microscopy (SEM), which also equipped with elemental analysis of the selected area on the surface of the samples (EDX). The mechanical characteristics of the samples were measured according to standard methods. The study of electrical characteristics (electrical resistance, electrical capacity, dielectric sensitivity) of calcium phosphate materials were carried out under the DC and AC during or after annealing in the temperature interval from room temperature to 1200°C. The analysis of the obtained results was carried out using modern software, which was used in the organization and conduct of scientific research.

The third chapter of the thesis represents the results of sputtering of calcium phosphate coatings on the substrates from the MAX phase of Ti_3AlC_2 by the deposition in the aqueous solutions. The study was conducted separately for hydroxyapatite ($Ca/P=1.67$) and other calcium phosphates of variable chemical composition ($Ca/P \neq 1.67$). The optimal conditions for the formation of calcium phosphate coatings were established. It has been shown, that they correspond to the dipping of the Ti_3AlC_2 substrate in the calcium phosphate solution for one day. It

was established, that the structure of the calcium phosphate coating corresponds to the stoichiometric ratio for hydroxyapatite or contains several phases (β - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, CaHPO_4) for other Ca/P values. It has been shown, that the coatings have a heterogeneous structure and consists of particles with sizes from 1 to 5 μm . The optimal thickness for formation the coating corresponds to 50 μm .

The *fourth chapter* examines the electrical characteristics of calcium phosphate materials with impurities depending on the annealing temperature in the temperature interval from room temperature to 1200°C. It has been demonstrated for the first time, that the impurities in hydroxyapatite samples affect the behavior of the temperature dependence of electrical resistance at DC. Such impurities have been identified. It has been shown, that their origin is associated with NH_4^+ , NO_3^- , H_2O adsorbed on the surface of nanoparticles and localized in the crystal lattice of calcium phosphates, as well as HPO_4^{2-} ions presented in calcium-deficient hydroxyapatite. Electrical characteristics (electrical capacity, dielectric constant) at AC in the frequency range of 10-100kHz were also investigated. It has been shown, that impurities also affect these parameters. The activation energy of the electrical conductivity was calculated. The obtained values correspond to the movement of OH^- along the *c* axis in the hydroxyapatite crystal lattice, as well as to the impurities present both on the surface and in the crystal lattice of the calcium phosphates.

The *fifth chapter* of the thesis is devoted to the research of the sintering of calcium phosphate materials. It was established, that the sintering of calcium phosphates take place in accordance with the mechanisms of surface diffusion and grain boundaries. It has been shown, that the dependences of mechanical characteristics (density, linear and volume shrinkage, microhardness) on annealing temperature are non-monotonic, which is due to the presence of impurities in the calcium phosphate samples. By means of IR-spectroscopy and Mass-spectrometry, the structure and composition of the impurities were determined. The main impurities that affect the functional characteristics are CO_3^{2-} ions, which are located inside the crystal lattice of calcium phosphate materials. The optimal conditions for

the formation of calcium phosphate ceramics correspond to the sintering temperature of 1100°C. The study of the microstructure of the obtained ceramics was carried out. The activation energy of crystallite growth in the calcium phosphates were calculated. The obtained values are in a good agreement with the data in the literature.

The main scientific results obtained in the work are as follows.

1. Calcium-phosphate coatings on Ti₃AlC₂ substrates were obtained by the sol-gel method. It has been shown, that the phase composition of the coatings depends on the dipping time of the samples in the calcium phosphate solution. The phase composition of the coatings and their thickness changes with the dipping time in the solution.
2. It has been shown, that the optimal conditions for the formation of the calcium-phosphate coating on Ti₃AlC₂ substrates are dipping time in the solution of calcium phosphates for 24 hours. The coatings have a porous structure, which should promote the formation of a tight contact of metal implants with the bone.
3. It has been shown, that the changes in the electrical capacity, electrical resistance, and dielectric constant of the samples depending on the annealing temperature are related to the decomposition and interaction of impurities: desorption of water from the surface of calcium phosphate nanoparticles, as well as from the crystal lattice, decomposition of HPO₄²⁻ and interaction of the obtained products with CO₃²⁻, and also occur as a result of the release of CO₂ from the crystal lattice of hydroxyapatite. Sintering of calcium-phosphate ceramics is accompanied by the increase in dielectric constant.
4. It has been shown, that the electrical resistance of the samples at DC significantly depends on the presence of impurities in the calcium phosphate samples, which lead to the appearance of minima on the corresponding dependences. The main carriers of electric charge in the

samples are OH^- , as well as impurity ions (NH_4^+ , CO_3^{2-} , $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$), which are formed at the stage of the synthesis of calcium phosphates.

5. The activation energy of ion transfer processes in hydroxyapatite samples with the impurities at the high temperatures was determined. The found activation energy values are 2.95 and 3.84 eV, which corresponds to the literature data.
6. For the first time, it has been shown, that the dependences of linear and volume shrinkage, density and Vickers microhardness have a non-monotonic behavior, which is associated with the presence of the impurities both in the form of individual phases and in the form of ions located in the crystal lattice of hydroxyapatite.
7. It has been shown, that the sintering of hydroxyapatite samples with impurities occurs by the mechanism of lattice diffusion from the surface and grain boundary diffusion.
8. The activation energies of the growth of hydroxyapatite crystallites with impurities during the sintering of the samples were calculated. They were 11.28; 5.11 and 36.83 kcal/mol. The values of the activation energy of hydroxyapatite samples are in good agreement with the data given in the literature for the growth of calcium phosphate particles.

Key words: calcium phosphates, hydroxyapatite, crystal lattice, phase transformations, impurities, coating, XRD, electrical conductivity, sintering, diffusion processes, ceramics, density, shrinkage, hardness, IR-spectroscopy.

Список публікацій здобувача за темою дисертації

Публікації 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)

Публікації 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. *15 th 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)

ЗМІСТ	
ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ	21
ВСТУП	22
РОЗДІЛ 1. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ	29
1.1. Кристалічна структура фосфатів кальцію	29
1.2. Методи синтезу фосфатів кальцію	32
1.3. Вплив домішок на структуру та фізичні властивості фосфатів кальцію	38
1.4. Спінання кальцій-фосфатних керамік	43
1.4.1. Параметри, які впливають на спінання кераміки	43
1.4.2. Механізми спінання кераміки	46
1.5. Електрична провідність фосфатів кальцію	50
1.6. Кальцій-фосфатні покриття на металевих підкладках	54
1.6.1. Передумови створення покриттів	55
1.6.2. Механічні властивості ГА	55
1.6.3. Методи отримання покриттів ГА та ФК	56
1.6.4. Отримання покриттів ГА та ФК методом магнетронного розпилення	59
1.6.5. Отримання покриттів ГА та ФК методом золь-гель осадження	60
1.6.6. Ефективність нанесення ГА та ФК покриттів для ортопедичного застосування	65
1.6.7. Переваги використання ГА покриттів для біомедичного застосування	67
1.7. Використання фосфатів кальцію у техніці	68
ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 1	72
РОЗДІЛ 2. МАТЕРІАЛИ І МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ	75
2.1. Одержання фосфатів кальцію	75
2.2. Методи дослідження	76
2.2.1. Рентгеноструктурний аналіз	76
2.2.2. ІЧ-спектрометрія	77
2.2.3. Відпал зразків	77

2.2.4. Спікання зразків	78
2.2.5. Дериватографія	78
2.2.6. Мас-спектрометрія	78
2.2.7. Растрова електронна мікроскопія	79
2.2.8. Рентгенівський фазовий аналіз	79
2.2.9. Визначення параметрів кристалічної ґратки	79
2.2.10. Визначення розмірів кристалітів	79
2.2.11. Визначення щільності	80
2.2.12. Визначення усадки	80
2.2.13. Вимірювання твердості	81
2.2.14. Вимірювання електричної ємності, електричного опору та електропровідності	81
ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 2	82
РОЗДІЛ 3. СКЛАД І СТРУКТУРА КАЛЬЦІЙ-ФОСФАТНИХ ПОКРИТТІВ НА ПІДКЛАДКАХ Ti_3AlC_2, ОТРИМАНИХ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ СИНТЕЗОМ	83
3.1. Вступ	83
3.2. Методика формування ГА покриттів на підкладках Ti_3AlC_2 у КФ розчинах	84
3.3. Результати експериментів із сформованими КФ покриттями на підкладках Ti_3AlC_2	84
3.4. Експериментальні процедури отримання КФ покриттів на підкладках Ti_3AlC_2 у КФ розчинах	86
3.5. Результати досліджень КФ покриттів і обговорення	87
ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 3	92
РОЗДІЛ 4. ЕЛЕКТРИЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ КАЛЬЦІЙ-ФОСФАТНОЇ КЕРАМІКИ З ДОМІШКАМИ	94
4.1. Вступ	94
4.2. Матеріали та методи підготовки зразків	94
4.3. Результати і обговорення.	95
4.4. Дослідження електричного опору фосфатів кальцію при постійному струмі	101

	20
4.5.Результати і обговорення	102
ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 4	108
РОЗДІЛ 5. ФУНКЦІОНАЛЬНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ ГІДРОКСИПАТИТУ, СПЕЧЕНОГО ПРИ ВИСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ	109
5.1.Вступ	109
5.2.Підготовка зразків для досліджень	109
5.3.Обговорення результатів	110
ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 5	120
ВИСНОВКИ	121
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	124
ДОДАТОК А.	143

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

ФК – фосфат кальцію

КФМ – кальцій-фосфатні матеріали

ГА – гідроксиапатит

АФК – аморфний фосфат кальцію

КДГА – кальцій дефіцитний гідроксиапатит

ФА – фторапатит

КГА – карбонізований гідроксиапатит

ТКФ – трикальцій фосфат

ТТКФ – тетракальцій фосфат

СЕМ – скануюча електрона мікроскопія

ІЧ – інфра-червона спектроскопія

ВСТУП

Обґрунтування вибору теми дослідження.

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

В той же час, за останні 10 років з'явилась низка нових робіт, в яких показано, що ГА та інші КФМ (особливо у складі композитних матеріалів) можуть використовуватися в техніці в якості супер конденсаторів, електрет-генераторів, акумуляторів електричної енергії, термо- та електроізоляційних матеріалів, датчиків та сенсорів атмосфери, матеріалів з унікальними механічними характеристиками (ефект пам'яті форми, надвисока пористість та інш.). Крім того, було показано, що ГА проявляє сегнетоелектричні властивості і здатність накопичувати електричний заряд на поверхні. В той же час, проведенні 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 та пористих керамік. У зв'язку з наявністю КФМ у складі композитних матеріалів важливим є питання домішок та домішкового складу в КФМ, а також їх взаємодії в формуванні керамічних матеріалів. Саме вирішенню цих **актуальних** питань присвячена дана дисертаційна робота.

Мета і задачі дослідження. *Метою* 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 було необхідно вирішити наступні задачі:

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

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

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 за допомогою методів рентгеноструктурного аналізу. Дослідження морфології частинок порошоків, а також кристалітів спеченої кераміки проводили з використанням оптичної та скануючої електронної мікроскопії. Дослідження домішкового складу зразків виконували за допомогою ІЧ - спектроскопії, мас-спектрометрії. Дослідження електричних характеристик (електричний опір, електрична ємність, діелектрична стала) виконували за допомогою моста Уінстонна, а також використовуючи сучасні мультиметри. Дослідження функціональних характеристик спеченої кераміки проводили шляхом вимірювання лінійної та об'ємної усадки, щільності, пористості, твердості за Віккерсом. Обробка отриманих результатів виконувалась з використанням сучасного програмного забезпечення, яке використовується в наукових дослідженнях.

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

Дисертаційна робота виконана в Харківському національному університеті імені В. Н. Каразіна та є складовою частиною наступних держбюджетних наукових проектів Міністерства освіти і науки України № держреєстрації 0121U100310 (Вивчення процесів фазоутворення та самоорганізації у вакуумних конденсатах, спрямоване на удосконалення УФ-детекторів на основі ZnO) Також робота виконана за підтримки програм “Ukraine digital: Studienerfolg in Krisenzeiten sichern 2022-2024” (DAAD).

Наукова новизна отриманих результатів.

1. Вперше 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. Вперше показано, що оптимальними умовами для формування кальцій-фосфатного покриття на підкладках Ti_3AlC_2 є витримка у розчині фосфатів кальцію упродовж 24 годин. Покриття мають пористу структуру, яка повинна сприяти утворенню щільного контакту металевих імплантатів з 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 кристалічної решітки, розкладанням CaHPO_4 та взаємодією отриманих продуктів з CO_2 , а також відбуваються в наслідок вивільнення іонів CO_3^{2-} з кристалічної ґратки ГА. Спінання 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-} , $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$), 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 спінання зразків ГА із домішками відбувається за механізмом ґраткової дифузії з поверхні та дифузії межами зерен.
8. Вперше розраховано енергії активації росту кристалітів ГА 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.

Практичне значення отриманих результатів.

1. 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

властивості для інтеграції з кістками при імплантації. Розуміння процесів адгезії та формування покриттів, а також їхнього фазового складу та структури можуть бути використані для контрольованого осадження покриттів на поверхню металевих біоматеріалів, створення медичних матеріалів з необхідними характеристиками, а також пристроїв технічного значення, наприклад, сенсорів.

2. Результати встановлення механізмів, які визначають залежності електричного опору від температури зразків, які містять домішки, можуть бути використані для пояснення механізмів переносу електричного заряду у КФМ, створення нових КФМ біоматеріалів з контрольованим вмістом домішок для вирішення широкого кола технічних та наукових задач оскільки домішки суттєво впливають на процес електропровідності у КФМ.

3. 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 з покращеною інтеграцією біоматеріалів з кістками. Крім того, дані відомості є важливими для створення нових матеріалів, які можуть використовуватись для джерел зберігання енергії, генерації (електрет генератори), суперконденсатори.

4. Відомості про механізми спікання КФМ з домішками в інтервалі температур від кімнатної до 1400°C дозволяють створювати нові щільні та пористі керамічні матеріали, які будуть ефективними для виробництва теплоізоляційних матеріалів, а також використовуючи технологію золь-гель синтезу, нових матеріалів з унікальними властивостями.

Особистий внесок здобувача полягає в пошуку та аналізі наукових результатів опублікованих у світовій науковій літературі за темою дисертаційної роботи, організації та проведенні наукових досліджень, обробці наукових результатів, підготовки та обговоренні їх з науковим керівником, підготовки наукових публікацій за темою дисертації, а також виданих у співавторстві.

Апробація результатів дисертації. Результати дисертаційної роботи були представлені на міжнародних конференціях:

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

Публікації. 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.

Структура та обсяг дисертації. Дисертаційна робота складається зі вступу, п'яти розділів, висновків, списку використаних джерел та одного додатку. Загальний обсяг роботи складає 144 сторінки (6 авторських аркушів), з них текст основної частини становить 102 сторінки (4.5 авторських аркушів). Вона містить 63 рисунки, 7 таблиць. Список використаних джерел містить 186 найменувань.

Подяка

Авторка вдячна своєму науковому керівнику академіку НАН України, академіку транспортної академії України, проф., д.ф.-м.н., професору Вовку Руслану Володимировичу за корисні та вагомні поради щодо вибору оптимальних методів дослідження та за допомогу у постановці задачі, колективу кафедри фізики низьких температур Харківського національного університету імені В.Н. Каразіна за допомогу при обговоренні результатів дисертаційної роботи, своєму вчителю д.тех. н., проф., завідувачу кафедри експериментальної фізики Пойді Володимирі Павловичу за корисні поради щодо структури та оформлення дисертаційної роботи, в.о. завідувача кафедри фізики твердого тіла, д. ф.-м. н., професору Зиману Золтану Золтановичу,

професору кафедри фізики твердого тіла, к. ф.-м. н., професору Бадіяну Євгену Юхимовичу, доценту кафедри фізики твердого тіла, к. ф.-м. н., доценту Тонкопряд Аллі Григорівні, близьким та друзям за допомогу та моральну підтримку на всіх етапах навчання в аспірантурі й під час захисту дисертації. Авторка виражає глибоку подяку проф. Маттіасу Еппле (університет Дуйсбург-Ессен, м. Ессен, Німеччина) за допомогу у пошуку наукових публікацій за темою досліджень та фінансову підтримку. Окрема подяка висловлюється воїнам Збройних Сил України, які захищають нашу країну від агресора та наближують перемогу України чим дають можливість проводити наукові дослідження за темою даної дисертації.

РОЗДІЛ 1. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ

1.1. Кристалічна структура фосфатів кальцію

У таблиці 1.1 приведено параметри кристалічної структури деяких фосфатів кальцію.

Таблиця 1.1

Параметри кристалічної структури деяких фосфатів кальцію [1-11].

Назва хімічної сполуки	Хімічна формула	Кристалографічна система (сингонія), просторова група	Параметри кристалічної структури	Стехіометричне співвідношення Ca/P
Монокальцій-фосфат моногідрат	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Триклінна, $P\bar{1}$	$a=5.6261(5)\text{Å}$, $b=11.889(2)\text{Å}$, $c=6.4731(8)\text{Å}$ $\alpha=98.633(6)^\circ$ $\beta=118.262(6)^\circ$ $\gamma=83.344(6)^\circ$	0,5
Монокальцій-фосфат	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$	Триклінна, $P\bar{1}$	$a=7.5577(5)\text{Å}$, $b=8.2531(6)\text{Å}$, $c=5.5504(3)\text{Å}$ $\alpha=109.87(1)^\circ$ $\beta=93.68(1)^\circ$ $\gamma=109.15(1)^\circ$	0,5
Дикальцій-фосфат дігідрат	$\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Моноклінна, Ia	$a=5.812(2)\text{Å}$, $b=15.180(3)\text{Å}$, $c=6.239(2)\text{Å}$ $\beta=116.42(3)^\circ$	1
Дикальцій-фосфат безводний	CaHPO_4	Триклінна, $P\bar{1}$	$a=6.910(1)\text{Å}$, $b=6.627(2)\text{Å}$, $c=6.998(2)\text{Å}$ $\alpha=96.34(2)^\circ$ $\beta=103.82(2)^\circ$ $\gamma=88.33(2)^\circ$	1

Октакальцій-фосфат	$\text{Ca}_8(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Триклінна, $P\bar{1}$	$a = 19.692(4)\text{Å}$, $b = 9.523(2)\text{Å}$, $c = 6.835(2)\text{Å}$ $\alpha = 90.15(2)^\circ$ $\beta = 92.54(2)^\circ$ $\gamma = 108.65(1)^\circ$	1,33
α -трикальцій-фосфат	$\alpha\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	Моноклінна, $P2_1/a$	$a = 12.887(2)\text{Å}$, $b = 27.280(4)\text{Å}$, $c = 15.219(2)\text{Å}$ $\beta = 126.20(1)^\circ$	1,50
β -трикальцій-фосфат	$\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	Ромбоедрична, $R3c$	$a = 10.4183(5)\text{Å}$, $b = 37.3464(5)\text{Å}$, $c = 6.835(23)\text{Å}$ $\gamma = 120^\circ$	1,50
Кальцій-дефіцитний гідроксиапатит	$\text{Ca}_{10-x}(\text{HPO}_4)_x(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{OH})_{2-x}$	Гексагональна, $P6_3/m$	$a = b = 9.437(1)\text{Å}$, $c = 6.888(1)\text{Å}$ $\gamma = 120^\circ$	1,5-1,67
Гідроксиапатит	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	Гексагональна, $P6_3/m$ Моноклінна, $P2_1/b$	$a = 9.4302(5)\text{Å}$, $c = 6.8911(2)\text{Å}$ $a = 9.84214(8)\text{Å}$, $b = 2a$, $c = 6.8814(7)\text{Å}$ $\gamma = 120^\circ$	1,67
Тетракальцій-фосфат	$\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_2\text{O}$	Моноклінна, $P2_1$	$a = 7.023(1)\text{Å}$, $b = 11.986(4)\text{Å}$, $c = 9.473(2)\text{Å}$ $\beta = 90.90(1)^\circ$	2,00

Одним із важливіших параметрів, який характеризує кальцій-фосфатні сполуки є співвідношення атомів Ca до P (Ca/P). Воно характеризує ступінь

стехіометрії відповідних сполук і для фосфатів кальція лежить в інтервалі від 0,5 до 2 [11]. Більшість сполук кристалізуються у гексагональній ($P6_3/m$), моноклінній (Ia , $P2_1/b$) та триклінній ($P\bar{1}$) системах [3-10].

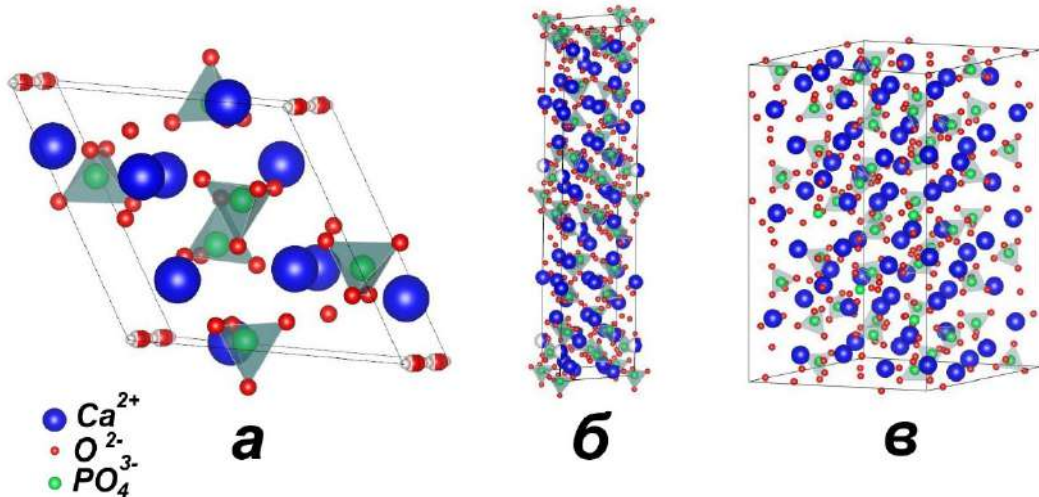


Рис. 1.1. Елементарні ґратки: а) – $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$, б) – β - $Ca_3(PO_4)_2$ та в) – α - $Ca_3(PO_4)_2$.

Основу кристалічної структури фосфатів кальцію (рис. 1.1) утворюють іони Ca^{2+} , PO_4^{3-} та OH^- . Мінеральна складова кісток людини та тварин складається з гідроксиапатиту (ГА), фторапатиту (ФА), а також карбонатапатиту (КГА). Ці сполуки кристалізуються у гексагональній просторовій групі $P6_3/m$ [11]. Основу структури більшості фосфатів кальцію становлять трикутники іонів Ca^{2+} та O^{2-} , а також фосфатні групи, які розташовуються уздовж гвинтових осей. Розташування іонів уздовж параметру ґратки c дозволяє апатитовим структурам утворювати низку іонних заміщень, а також забезпечують електропровідність через іонно-обмінні взаємодії.

Познером та авторами [12] було наведено, що основу структури фосфатів кальцію, синтезованих осадженням з водних розчинів при температурах $5-25^\circ C$, становлять кластери Познера, розчинення яких та (або) упорядкування у просторі призводить до формування кристалічної структури з різноманітним фазоутворенням [13,14]. За хімічним складом ці кластери відповідають структурі β -трикальційфосфату (β -ТКФ). Ця сполука є

термодинамічно стабільною до температури 1150°C [15], коли вона в результаті поліморфного перетворення переходить в α -трикальційфосфат (α -ТКФ) [9].

Багаторічні дослідження з використанням сучасних методів аналізу структури (рентгенівська дифракція, нейтронографія, уточнення параметрів кристалічної структури методом Рітвельда) дозволили провести дослідження впливу домішок на структуру фосфатів кальцію [16-19]. Вони показали, що домішки, присутні в кристалічній ґратці, змінюють параметри кристалічної структури, а також можуть приводити до фазових перетворень, при яких змінюється тип кристалічної ґратки (наприклад, гексагональна ґратка у ГА перетворюється на моноклінну при заміщенні OH^- груп більше 15 мас. % іонами Cl^- [20]), або приводить до формування структури кальцій-дефіцитного гідроксиapatиту (КДГА), який розкладається при нагріванні на стехіометричний ГА та β -ТКФ [21,22]. Деякі фосфати кальцію, наведені в табл. 1.1, перетворюються в інші фази при високих температурах. $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ утворюється із CaHPO_4 при 400-700°C [23]. Тетракальційфосфат (ТТКФ) утворюється при температурах 1450-1500°C шляхом нагрівання CaHPO_4 та CaCO_3 [24,25].

1.2. Методи синтезу фосфатів кальцію

Методи синтезу фосфатів кальцію можна умовно розділити на рідкі (синтез у розчинах) [26-29], тверді (синтез у твердій фазі) [30-33] та гідратермальні (високі температури та тиски) [34]. Вибір конкретного методу залежить від поставленого завдання, вимог до структури, морфології та фізико-хімічних характеристик кальцій-фосфатних зразків (таблиця 1.2) [35,36].

Серед методів отримання фосфатів кальцію широкого розповсюдження набув *синтез осадженням у водних розчинах* [31]. Він має низьку собівартість та є простим з точки зору експериментальної методики.

Таблиця 1.2

Деякі методи синтезу фосфатів кальцію та їхні основні параметри [26-36].

Метод синтезу	Опис методу	Температура синтезу, °C	Тривалість синтезу, год	Розміри частинок, мкм	Собівартість	Особливості методу
Осадження в розчинах	Змішування розчинів при контролі параметрів синтезу з утворенням осаду	5-96	>24	0.01-0.05	низька	Утворюється нестехіометричний продукт з низькою кристалічністю
Твердофазний	Суміш реагентів в сухому вигляді з подальшою термічною обробкою	900-1250	>24	>2	низька	Необхідність довготривалого помолу або перемішування реагентів для гомогенізації суміші. Складно досягти повної реакції. Погана репродуктивність
Зольгель	Синтез у гелевих системах, суміш частинок у полімерних мережах	37-85	>24	0.001	висока	Мультистадійний процес, висока кристалічність та термічна стабільність отриманого продукту

Гідро-термаль-ний	Синтез в умовах високих тисків та температур в автоклавах	150-400	>24	>0.05	висока	Голкоподібні кристали розміром до 100 мкм, Необхідність використання автоклавів з високим тиском. Мала кількість продукту.
-------------------	---	---------	-----	-------	--------	--

Для отримання розчинів, які містять кальцій використовують $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, CaCl_2 , CaCO_3 , CaSO_4 , $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}_5(\text{P}_3\text{O}_{10})_2$ [27]. Розчини, які містять фосфати, виготовляють на основі $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$, KH_2PO_4 , H_3PO_4 , Na_2HPO_4 , K_2HPO_4 , $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ [19]. Синтез проводять переважно при кімнатній температурі упродовж не менш як 24 години. Співвідношення реагентів підбирають таким чином, щоб отримати сполуки з необхідним співвідношенням Ca/P. Реагенти ретельно перемішують упродовж реакції синтезу (рис. 1.2).

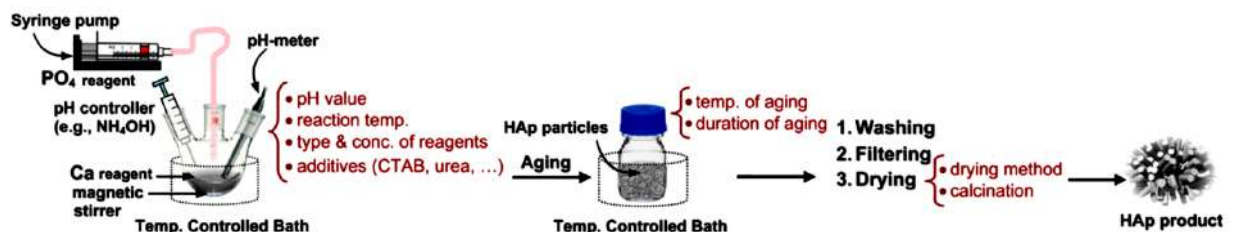
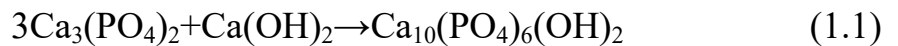


Рис 1.2. Принципова схема методу осадження у водних розчинах [27].

Внаслідок реакції утворюється осад, який складається з наночастинок розмірами 10-50 нм [37]. Основним недоліком даного методу синтезу є те, що отриманий в результаті осад часто є нестехіометричним за фазовим складом. Його структура відповідає структурі КДГА, який є термічно нестабільним і розкладається з утворенням ГА та ТКФ при відпалі в інтервалі температур від 800 до 1200°C [21]. Синтез фосфатів кальцію методом осадження залежить від багатьох факторів, таких як температура та тривалість хімічної реакції,

співвідношення реагентів, рівня лужності (рН), наявності домішок. В науковій праці Познера було показано [12], що на початковій стадії синтезу формується аморфний фосфат кальцію (АФК), який з часом трансформується у КДГА. Для збільшення стехіометрії отриманого продукту температуру синтезу можна збільшити до 100°C, що призводить до активізації дифузійних процесів прискорення хімічних реакцій, росту кристалічності отриманого осаду [38].

Другий за значенням *метод твердофазного синтезу* ґрунтується на використанні сухих сумішей, які містять кальцій та фосфор [39,40]. Відома хімічна реакція на основі β -ТКФ та $\text{Ca}(\text{OH})_2$ [41]:



для забезпечення рівномірного розподілу реагентів (гомогенності) їх ретельно перемішують (рис. 1.3). В деяких випадках використовують механохімічний синтез, який включає інтенсивний помол компонентів у кульових млинах (рис. 1.4) [42,43]. Для інтенсифікації дифузійних процесів, а також масопереносу, синтез проводять при температурах 800- 1000°C [39-43].

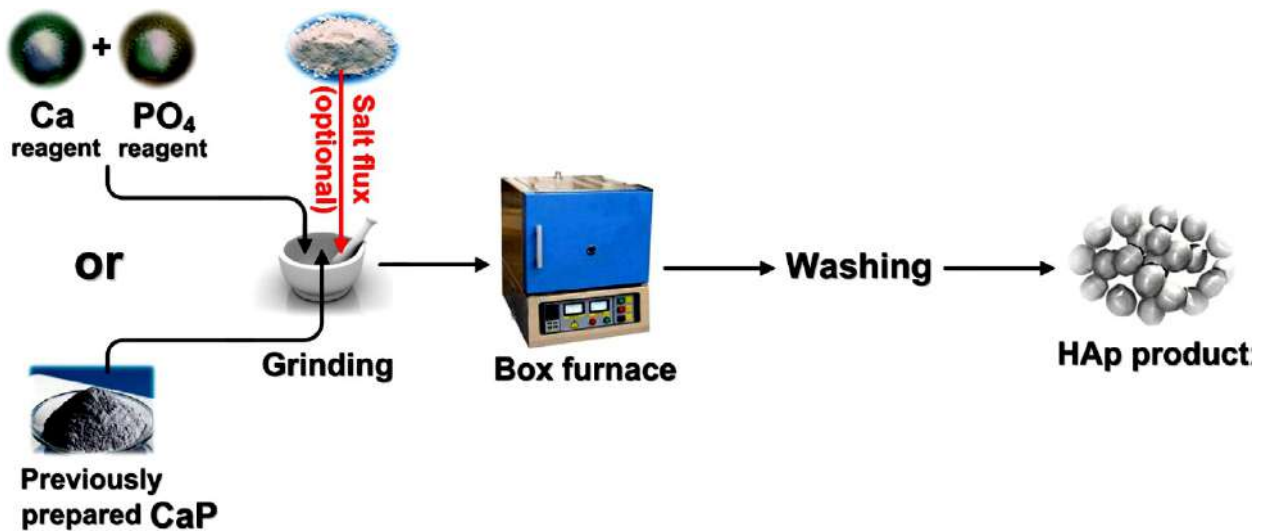


Рис. 1.3. Принципова схема твердофазного синтезу [27].

Отриманий продукт, як правило, складається з частинок розмірами 0.1 -1 мкм. Основним недоліком цього методу синтезу фосфатів кальцію є неравномірний розподіл компонентів реакції, що призводить до неповного синтезу і має результатом появу вторинних фаз, таких як α -, β -ТКФ та CaO .

Для вирощування монокристалів фосфатів кальцію розмірами 1-100 мкм використовують *гідротермальний синтез*. Для його реалізації джерело кальцію та фосфору поміщають у автоклав (закриту ємність), в якій нагрівають реагенти з використанням водних розчинів до температур, які перевищують

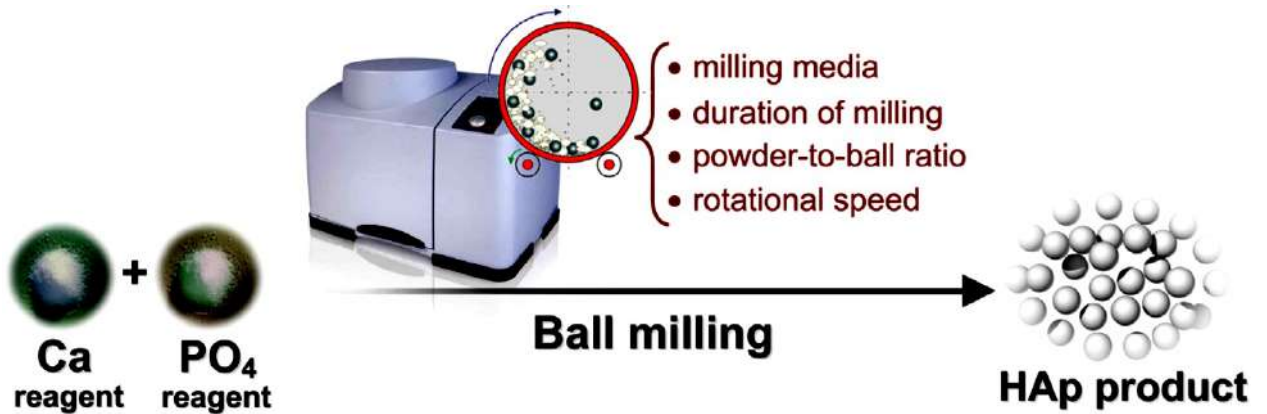


Рис. 1.4. Принципова схема механохімічного синтезу.

температуру кипіння води 120-160°C (рис.1.5). Внаслідок збільшення тиску водяного пару синтез відбувається при 10- 100МПа [44,45].

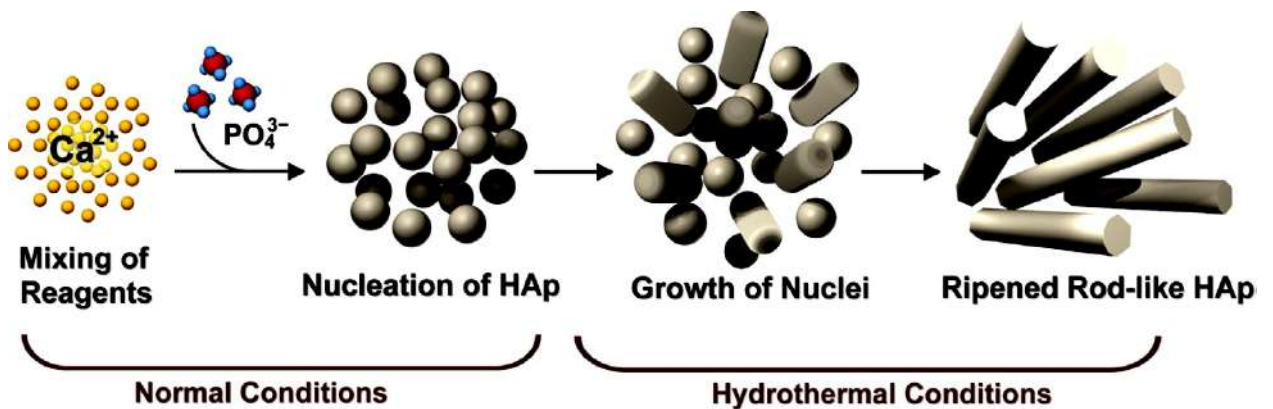


Рис. 1.5. Принципова схема гідротермального синтезу.

Така технологія дозволяє отримати монокристали фосфатів кальцію, які є як нестехіометричними так і стехіометричними за фазовим складом. Дана методика характеризується маленьким виходом продукту, але дозволяє отримати голкоподібні кристали ГА, які використовуються для зміцнення кальцій-фосфатних керамік [46,47].

Одним із різновидів синтезу фосфатів кальцію осадженням із розчину є *синтез за технологією золь-гель* [48-50]. В даній методиці на першій стадії отримують *золі* (колоїдні системи, які складаються із наночастинок) змішуванням розчинів, які містять кальцій та фосфор (рис. 1.6) [27], а також органічні розчинники. На другій стадії синтезу, золі перетворюють у *гелі* (трьохвимірні каркасні структури) шляхом сушіння або випаровування розчинників. Останній етап - це відпал отриманих зразків при високих температурах в залежності від поставленої мети.

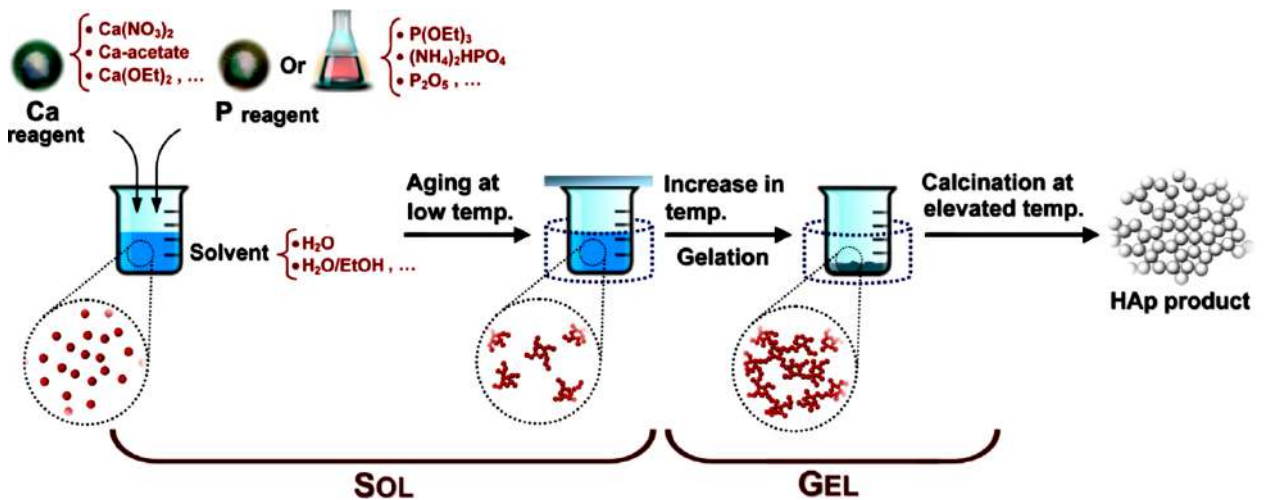


Рис. 1.6. Принципова схема золь-гель синтезу [27].

В залежності від технології видалення розчинників із золів, можна отримати гелі із різною мікроструктурою, морфологією, пористістю (рис. 1.7) [52].

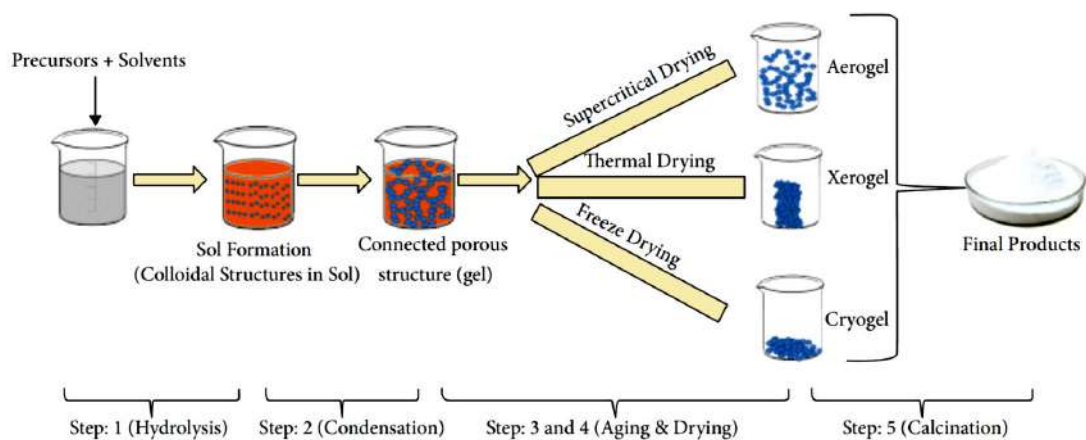


Рис. 1.7. Шляхи отримання гелів [52].

Така технологія дозволяє отримувати унікальні матеріали (аерогелі, ксерогелі, кріогелі) (рис. 1.8), які мають пористість більше 95%, низьку теплопровідність, що дозволяє використовувати їх у якості тепло– та електроізоляційних матеріалів [53]. Додавання органічних компонентів в такі матеріали дозволяє отримувати пружні композити з ефектом пам'яті форми [54]. Технологія золь-гель також ефективна для нанесення щільних та пористих покриттів, а також тонких плівок фосфатів кальцію на металеві підкладки [55-58].

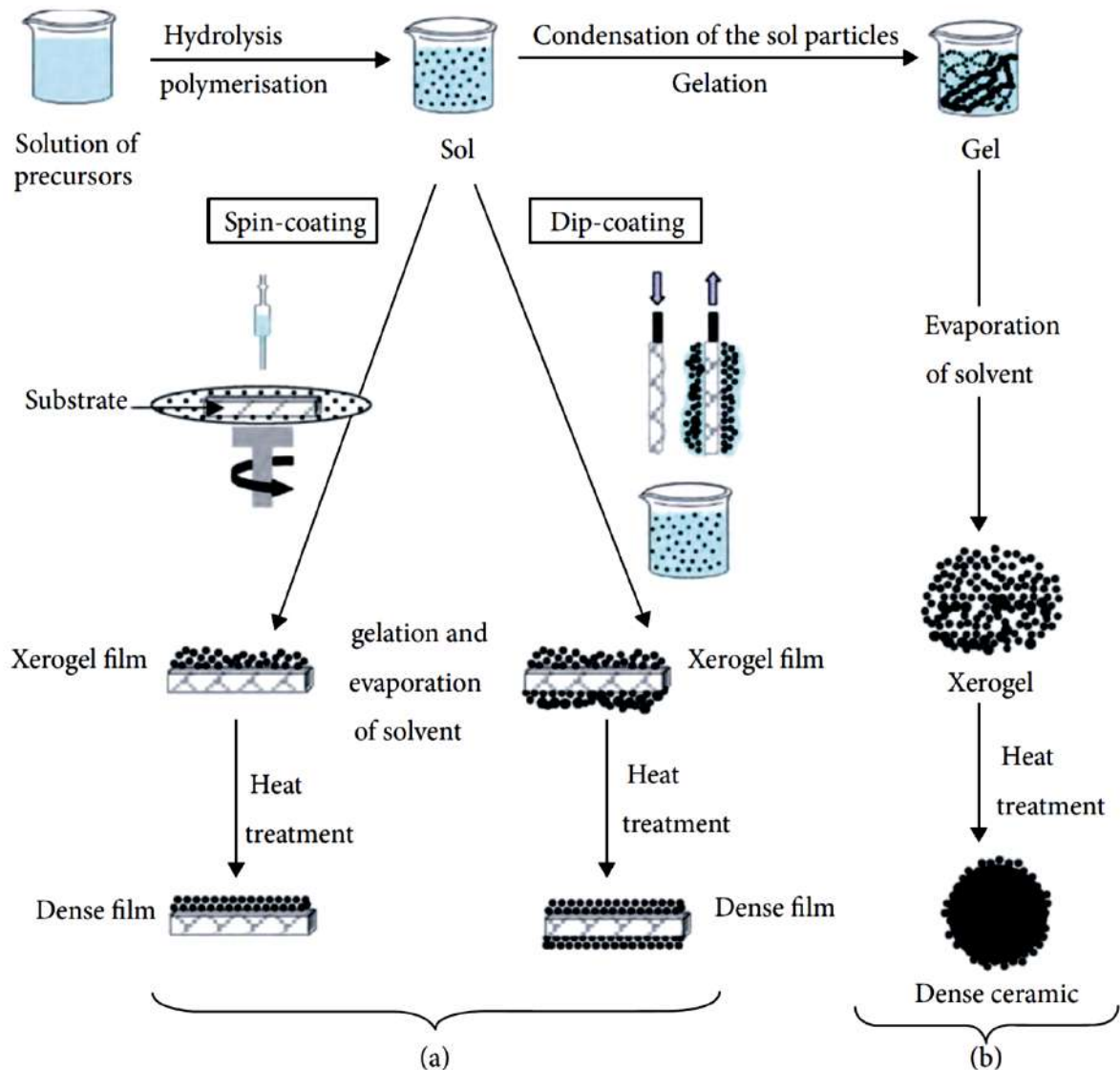


Рис. 1.8. Шляхи застосування матеріалів, отриманих за технологією золь-гель синтезу [52].

1.3. Вплив домішок на структуру та фізичні властивості фосфатів кальцію

Домішки в кальцій-фосфатних матеріалах відіграють принципове значення, зумовлюючи їх фізичні та функціональні характеристики. За походженням домішки присутні у фосфатах кальцію як у вигляді окремих фаз (продукти хімічної реакції, які не вступили у реакції синтезу, by-product), а також у кристалічній ґратці відповідних матеріалів. Так, у добре відомому "нітратному синтезі" [59] основними домішками виступають нітрат амонію та нітрат кальцію, який не в повній мірі прореагував під час отримання ГА (рис.1.9) [60].

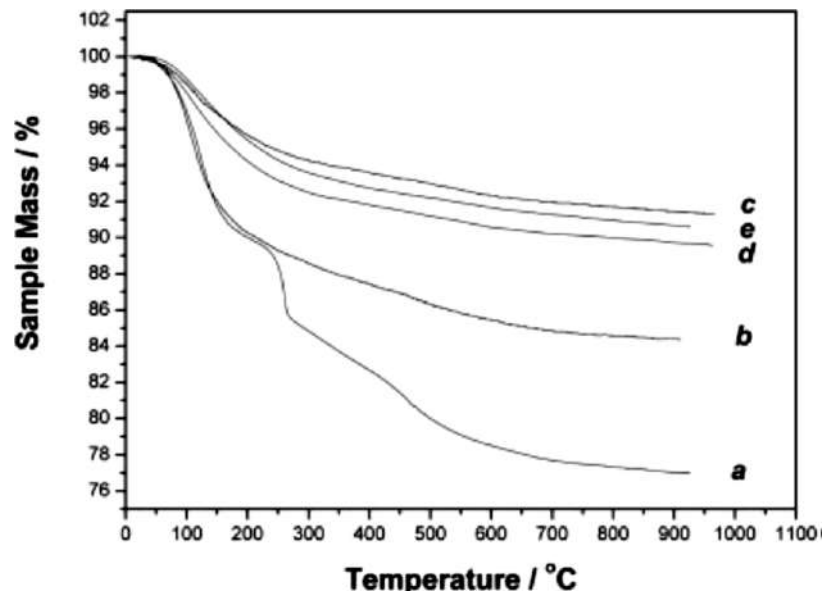


Рис. 1.9. Термогравіметричні криві зразків КДГА з домішками. а-зразок з домішками (неочищений), зразки після 1 (б), 2(в), 3(д) та 4 (е) циклу очищення [60].

Видалення таких домішок здійснюється шляхом їх розчинення у водних розчинах (дистильована вода, спирти) або шляхом термічного розкладання в інтервалі температур від кімнатної до 550°C [60]. Наявність нітрату кальцію, який не вступив в хімічну реакцію, призводить до формування КДГА, який розкладається при високих температурах з

утворенням вторинних фаз [21,22]. Для підвищення стехіометрії у таких зразках реакцію синтезу проводять при температурах від 50 до 100° С [38,61].

Домішки у зразках фосфатів кальцію, які присутні в кристалічній ґратці, відіграють принципове значення, обумовлюючи низку параметрів кристалічної структури (параметри ґратки, розміри частинок, зміна типу кристалічної структури, формування вторинних фаз) [62-64], а також вони впливають на фізичні властивості фосфатів кальцію. Найбільш дослідженими та важливими є домішки у вигляді іонів, які присутні у кристалічній ґратці в апатитах [65]. Завдяки особливостям будови кристалічної структури, які описані у пункті 1 даного розділу, гідроксиapatит дозволяє цілу низку іонних заміщень, які розташовані у аніонній (PO_4^{3-} , OH^-) [66] та катіонній підґратках [67]. Вміст таких домішок визначається умовами стабільності конкретної кристалічної структури [68].

Також важливим фактором є електронеутральність при заміщенні іонів різного заряду та знаку [69]. Заміщення іонів однакового заряду та знаку не призводить до появи вакансій у іншій підґратці. Заміщення ж іонів різного знаку та заряду призводить до формування вакансій у протилежній ґратці (наприклад, заміщення PO_4^{3-} на CO_3^{2-} завдяки тому, що вони мають різні заряди призводить до формування вакансії у катіонній підґратці Ca_{10-x}) [70]. Важливе значення для фізичних і біологічних властивостей мають заміщення іонів CO_3^{2-} у кристалічній ґратці ГА [71]. Вони призводять до зміни параметрів кристалічної ґратки в залежності від типу заміщення. Наприклад, заміщення PO_4^{3-} на CO_3^{2-} , так званий В-тип заміщення, призводить до зменшення параметру ґратки a , та невеликого збільшення параметру c (рис. 1.10)[72,73].

Заміщення OH^- на CO_3^{2-} , так званий А-тип заміщення, навпаки призводить до зменшення параметру ґратки c , та значно збільшує параметр ґратки a [74]. Серед інших відомі іонні заміщення в катіонній підґратці: Ca^{2+} на Ag^+ [75], Pb^{2+} [76], Cu^{2+} [77], Sr^{2+} [78], Co^{2+} [79], Zn^{2+} [80], K^+ [81], Na^+ [82], Fe^{3+} [83], Al^{3+} [84]. Важливі іонні заміщення в аніонній підґратці: PO_4^{3-} на SiO_4^{2-} [85], SO_4^{2-} [86], AsO_4^{3-} [87]; іонні заміщення в катіонній підґратці: OH^- на CO_3^{2-}

[88,89], F⁻[90], Cl⁻[91]. У більшості випадків на практиці відбувається декілька типів іонних заміщень в одній кристалічній ґратці [92]. Ці домішки взаємодіють одна з одною під час відпалу зразків, що зумовлює особливості змін параметрів ґратки (рис. 1.11)[93], усадки, щільності та твердості (рис.1.12) [94] під час відпалу зразків.

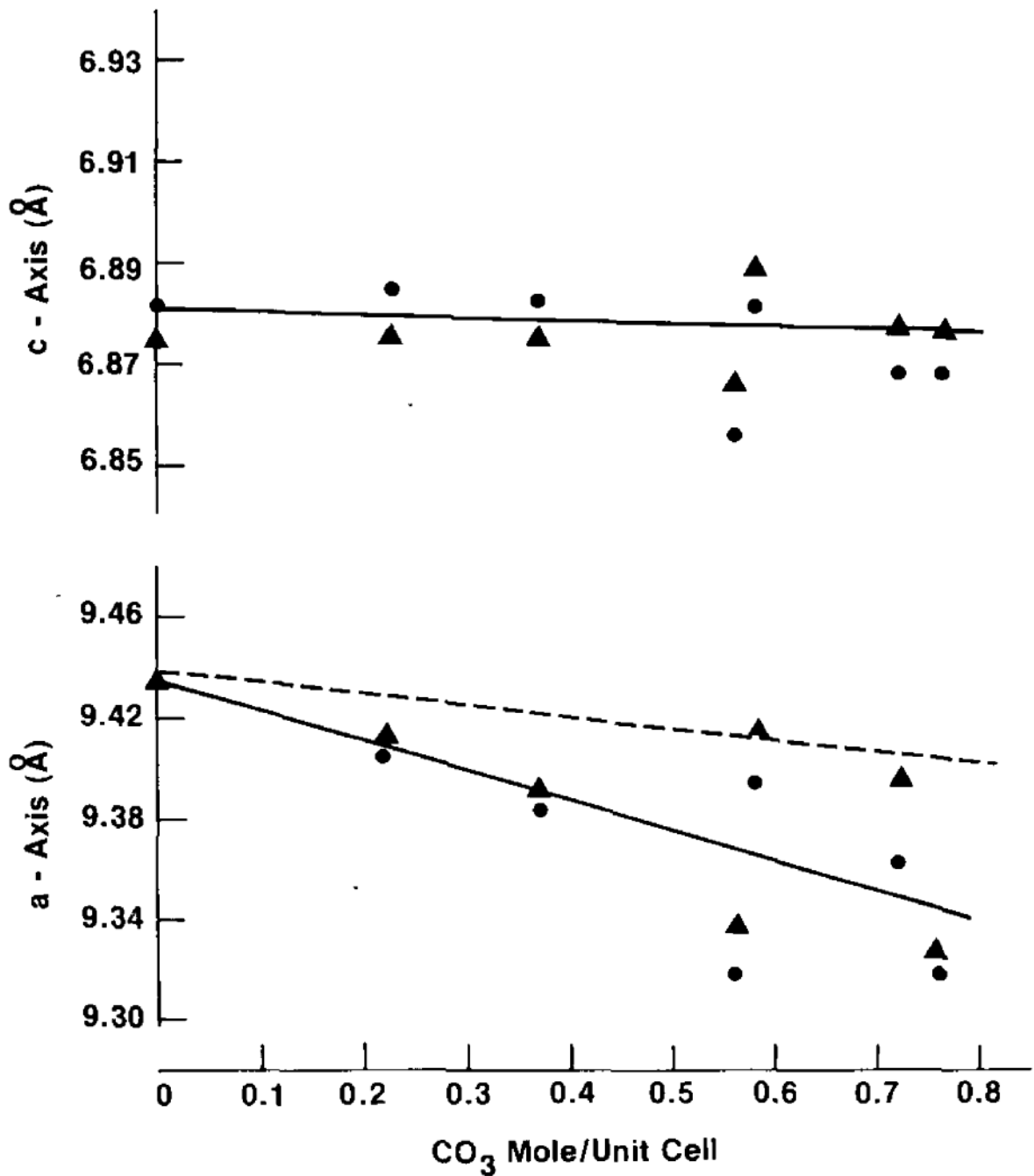


Рис. 1.10. Параметри кристалічної ґратки ГА в залежності від вмісту іонів CO₃²⁻[73].

Вплив домішок на морфологію частинок детально досліджено у роботі [95-97], де показано, що домішки CO_3^{2-} зменшують розміри кристаликів.

Наявність домішок Mg^{2+} [98,99] у зразках β -ТКФ призводить до формування магній-заміщеного ТКФ з одного боку, а також до затримки процесу переходу аморфного ТКФ у кристалічний апатит в залежності від вмісту домішок магнію в зразках [100]. Крім того, було показано [101], що домішки Mg^{2+} затримують перехід β -ТКФ у α -ТКФ.

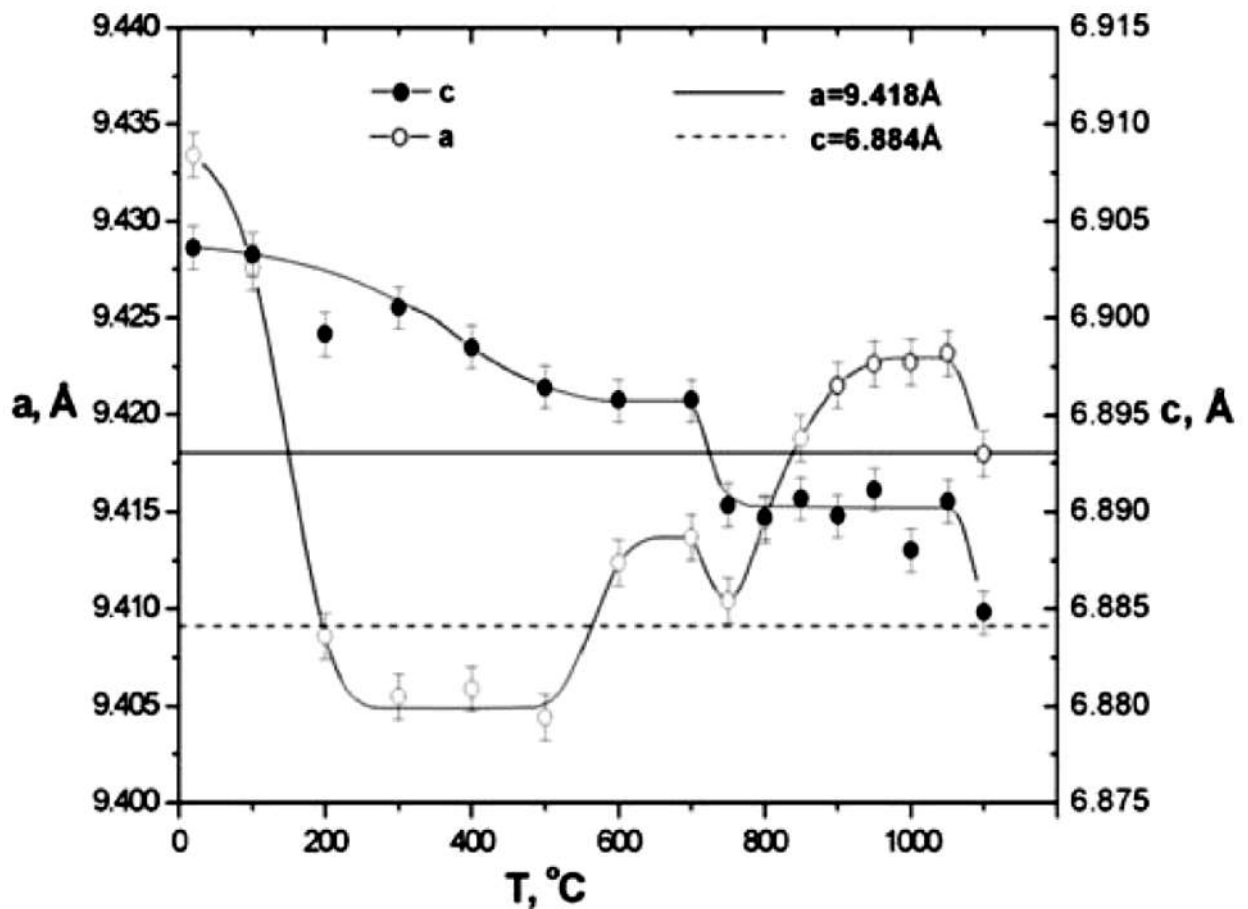


Рис. 1.11. Параметри ґратки кальцій-фосфатних зразків з домішками після відпалу при різних температурах [93].

Серед домішок, які впливають на функціональні характеристики апатитів, найбільш детально досліджено вплив домішок F [10-104], Mg [105] та Ag [106-108] через їхні антимікробні властивості. Домішки F та Mg незначно збільшують густину та мікротвердість кераміки, домішки Mg збільшують міцність на вигін та зменшують твердість кераміки [106].

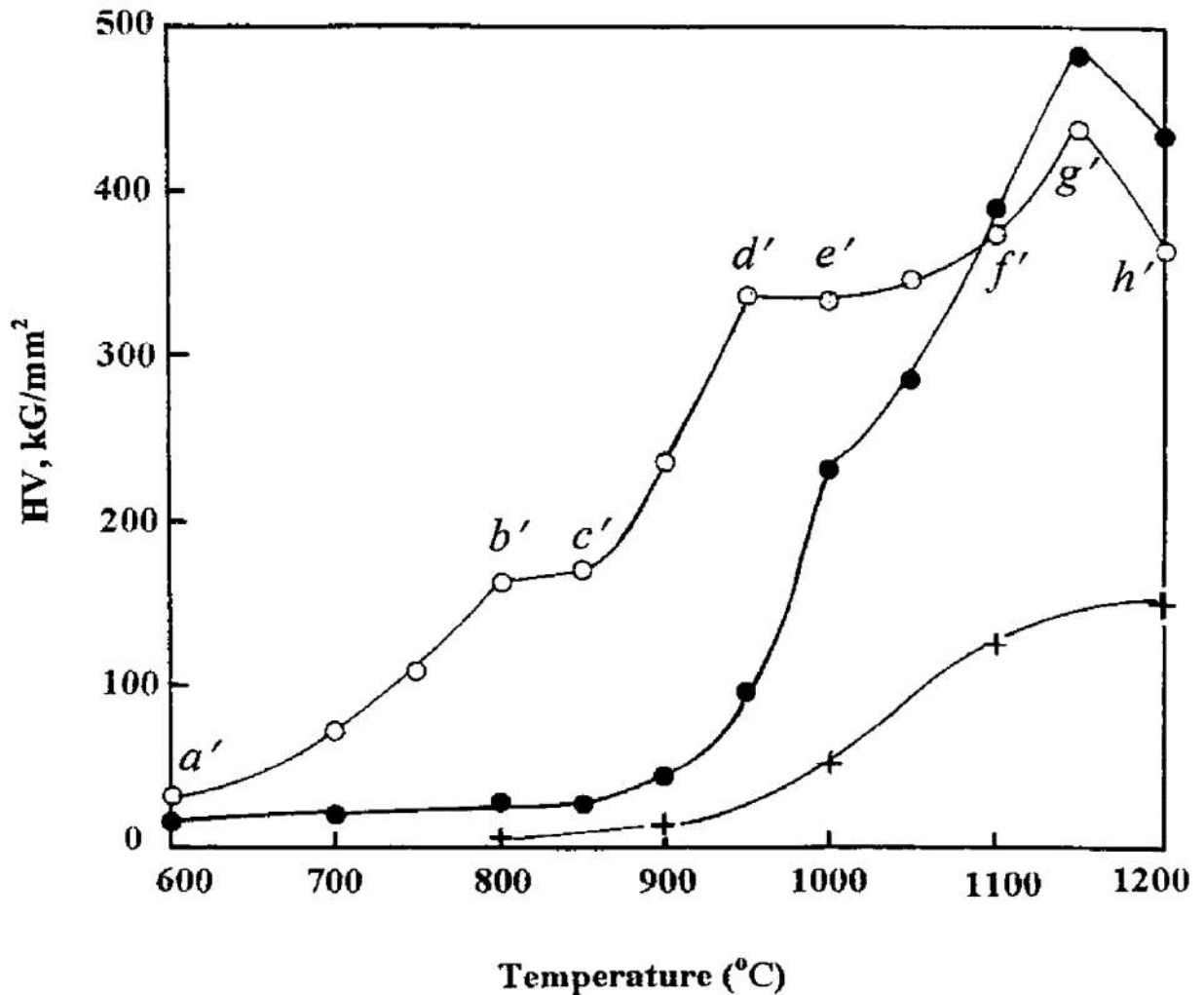


Рис. 1.12. Залежність мікротвердості за Віккерсом кальцій-фосфатних зразків від температури відпалу [94].

1.4. Спінання кальцій-фосфатних керамік

1.4.1. Параметри, які впливають на спінання кераміки

Пористі та щільні кальцій-фосфатні матеріали, отримані із порошків, синтезованих за методиками, описаними у попередньому пункті, виготовляють шляхом спінання пресувань при високих температурах [109]. Основними параметрами отриманої кераміки після спінання є лінійна та об'ємна усадки, густина, пористість [110]. На спінання кераміки великий вплив має багато факторів, таких як дисперсність порошків [111], пресування [112], домішки у зразках [113], температура та тривалість спінання [114,115] (рис.

1.13), швидкість нагріву зразків [116], попередній термічний відпал пресувань [117].

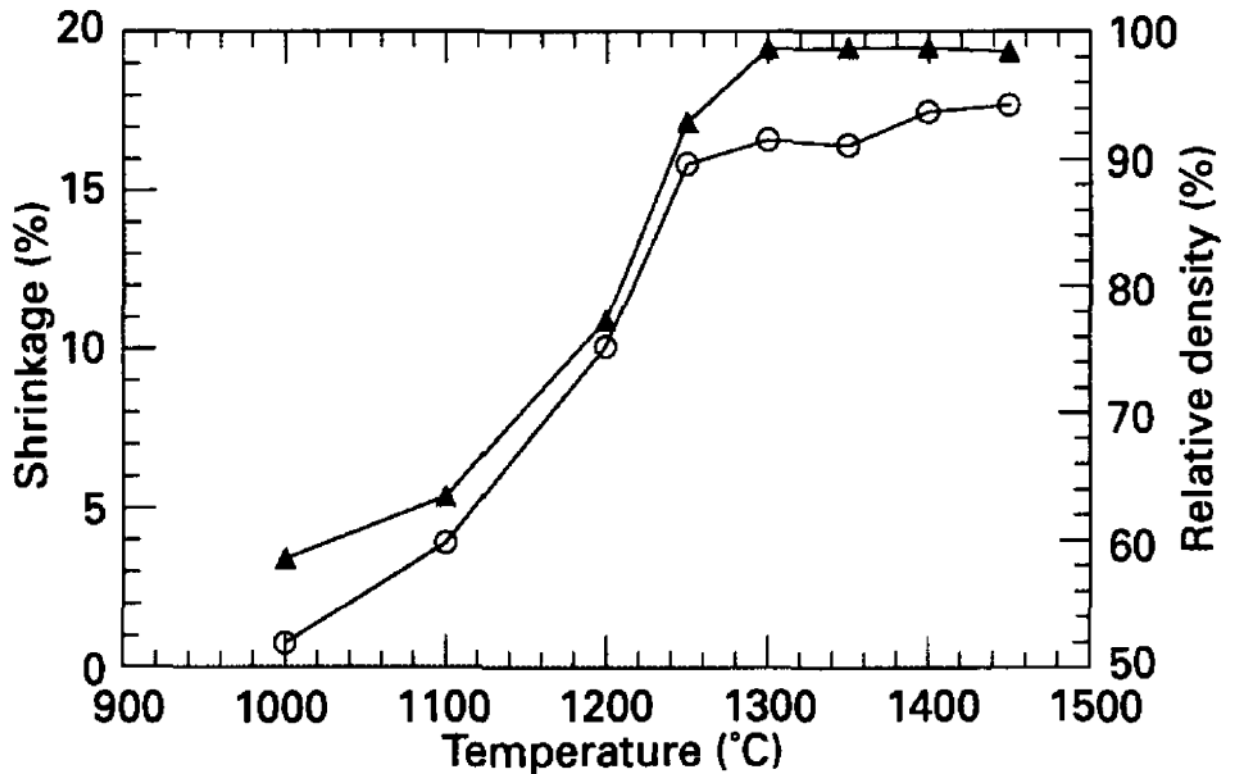


Рис. 1.13. Залежність усадки та відносної щільності кераміки від температури відпалу [113].

Значний вплив на параметри спечених зразків здійснює також спосіб спікання. Для отримання кальцій-фосфатних керамік використовують традиційне (конвекційне), холодне або гаряче ізостатичне пресування (рис. 1.14), мікрохвильове спікання (рис. 1.15 а), іскрове плазмове спікання (SPS) (рис. 1.15 б), холодне спікання [118].

Для покращення стехіометрії похідних зразків, а також видалення домішок використовують попередній відпал порошків [117]. Він також дозволяє отримувати наночастинки розмірами 0,1 - 10 мкм. Попередній відпал кальцій-фосфатних зразків проводять зазвичай в інтервалі температур від 600 до 1000°C упродовж 1- 4 годин. Недоліком такої методики є необхідність

збільшення температури відпалу до значень 1200-1400°C для отримання щільної кераміки.

Зазвичай кальцій-фосфатні кераміки спікають при температурах від 1100 до 1400° С протягом одної або декількох годин при традиційному спіканні [114].

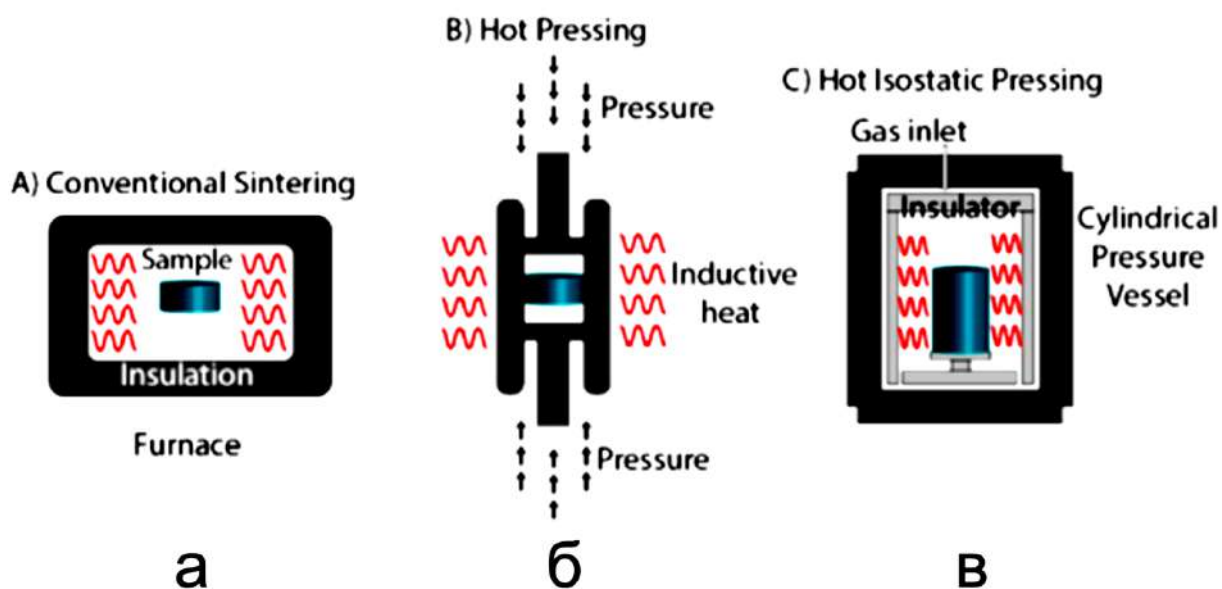


Рис. 1.14. Схеми традиційного спікання (а), гарячого (б) та гарячого ізостатичного пресування (в) [118].

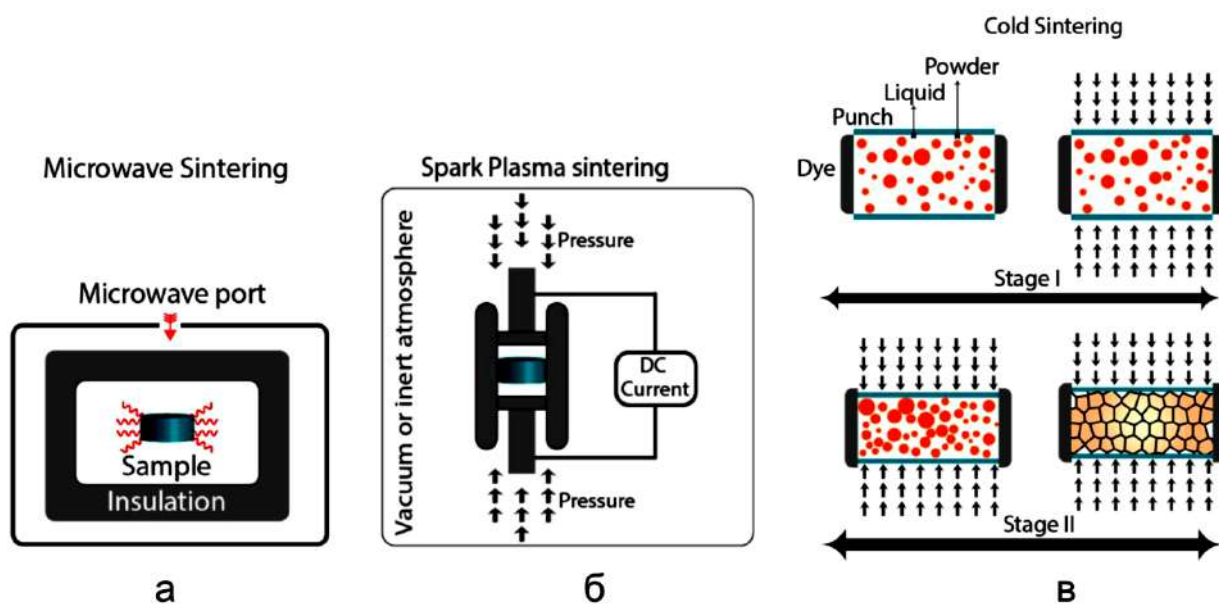


Рис. 1.15. Схеми мікрохвильового (а), іскрового плазмового (б) та холодного спікання (в) [118].

В деяких експериментах використовують більшу тривалість спікання, яка може досягати декількох діб. Недоліками традиційної методики спікання є висока пористість матеріалів, формування тріщини та пор, які пов'язані з неоднорідністю розподілу теплового потоку по об'ємом зразку впродовж нагріву та витримки при високих температурах. Ці недоліки можуть бути усунуті шляхом використання мікрохвильового спікання зразків [118], яке дозволяє зробити більш рівномірним розподіл тепла по об'єму зразка через те, що відбувається рівномірний прогрів всього об'єму. Такі зразки мають більшу щільність та меншу пористість у порівнянні з традиційною технологією спікання. Найкращі результати з точки зору значень щільності дає технологія іскрового плазмового спікання (SPS) [118]. Завдяки проходженню електричного струму та використання високих тисків, а також за умов формування плазми відбувається рівномірний прогрів всіх частинок. Така технологія дозволяє значно скоротити час спікання (до декількох хвилин) і отримати керамічні матеріали з високим значенням твердості та міцності.

Значне покращення механічних характеристик спечених керамік можна досягти шляхом спікання з використанням домішок, які призводять до формування рідкої фази [119]. При використанні даної технології спікання рідка фаза розподіляється рівномірно між контактами частинок, що дозволяє покращити умови спікання та зробити кераміку більш однорідною.

1.4.2. Механізми спікання кераміки

Рухомою силою процесу спікання пресованих зразків є зменшення питомої площі поверхні матеріалу завдяки явищам масопереносу (дифузії), зменшенню кількості вакансій домішок матеріалів, що спікаються. В спіканні фосфатів кальцію можна виділити три стадії: початкову, проміжну та фінальну (рис. 1.16) [120].

Початкова стадія спікання характеризується повільним ущільненням матеріалу завдяки масопереносу частинок. На даній стадії густина матеріалу досягає 10-20% від теоретичної густини (тобто густини матеріалу без дефектів

кристалічної будови, вакансій, дислокацій, домішок). На другій стадії (проміжній) відбувається формування контактів між частинками, які стикаються (перешийків). При цьому густина матеріалу досягає значень 80-90% від теоретичної (рис. 1.17)[121].

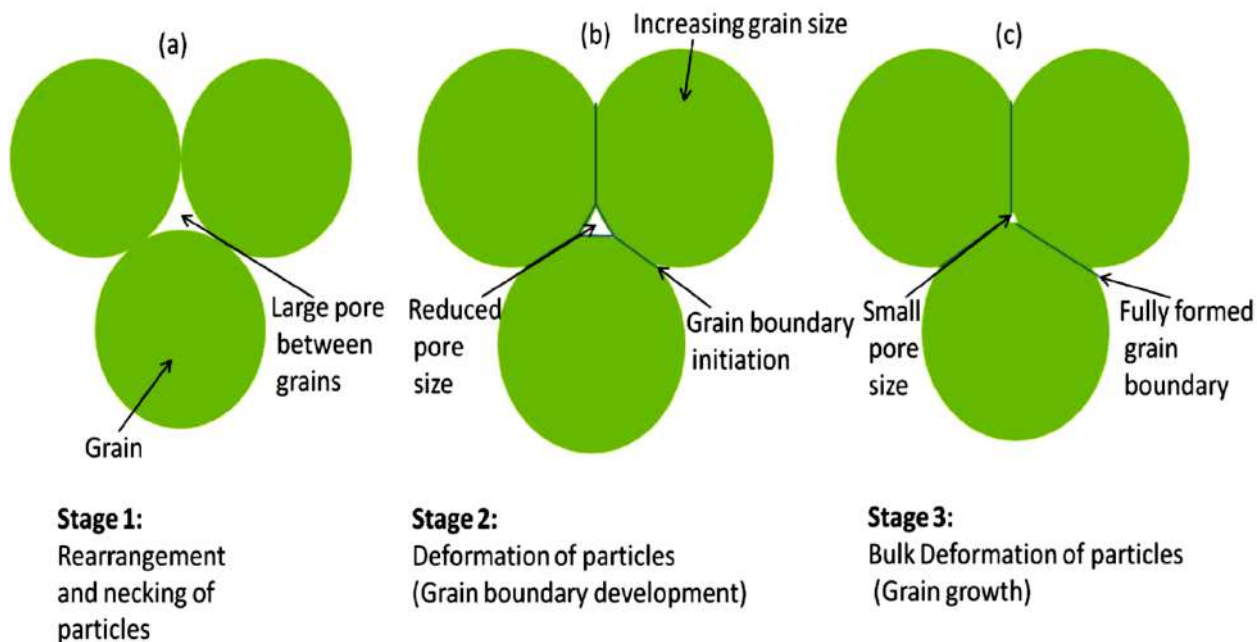


Рис. 1.16. Стадії спікання кераміки [120].

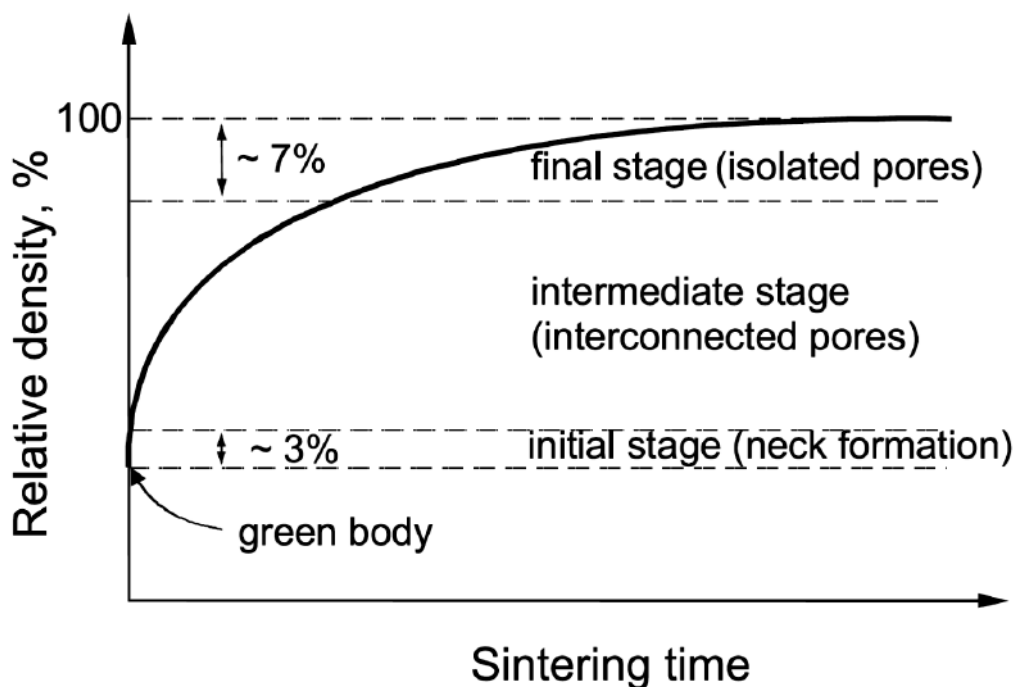


Рис. 1.17. Крива ущільнення на різних стадіях спікання кераміки [121].

Фінальна стадія спікання характеризується формуванням ізольованих окремих пор у спеченому матеріалі. Густина зразків на фінальній стадії досягає значень 95-99% від теоретичної. Теоретичний опис фізичних процесів, які відбуваються при спіканні було дано у роботах [122-125]. Існує декілька механізмів дифузії, які відповідають за ущільнення матеріалу (рис. 1.18) [121].



Рис. 1.18. Принципова схема механізмів дифузії (а) та шляхів переносу маси (б) при спіканні кераміки [121].

Основними параметрами, які розглядаються при спіканні матеріалів є усадка зразків (лінійна та об'ємна), густина, розміри кристалітів спеченого матеріалу, питома площа поверхні [122]. В наноструктурних матеріалах основними механізмами дифузії при спіканні є дифузія межами зерен, поверхнева дифузія, оскільки в таких матеріалах досить високий вплив здійснює поверхнева енергія. Загальний вигляд залежності лінійної усадки від часу спікання при постійній температурі відпалу дається виразом [121]:

$$\frac{\Delta L}{L} = \text{const} \cdot t^n \quad (1.2)$$

де $\frac{\Delta L}{L}$ - лінійна осадка, t - час спікання, n - константа, яка залежить від механізму спікання (рис. 1.19) [121]. Також однією із характеристик процесу спікання у зразках є енергія активації процесів росту кристалітів при спіканні. Її можна обчислити використовуючи графік Арреніуса залежності розміру кристалітів після відпалу від температури спікання [126]:

$$D = D_0 e^{-\frac{Q}{RT}} \quad (1.3)$$

де D - розмір кристалітів, R - універсальна газова стала, T - температура.

Sintering mechanism	Neck growth	Shrinkage	Scale exponent α
1. Lattice diffusion from grain boundary to neck	$x^4 = \frac{16D_l\gamma_s V_m a}{RT} t$ $\equiv C_l D_l a t$	$\frac{\Delta l}{l} = \left(\frac{D_l \gamma_s V_m}{RT a^3}\right)^{1/2} t^{1/2}$	3
2. Grain boundary diffusion from grain boundary to neck	$x^6 = \frac{48D_b \delta_b \gamma_s V_m a^2}{RT} t$ $\equiv C_b D_b \delta_b a^2 t$	$\frac{\Delta l}{l} = \left(\frac{3D_b \delta_b \gamma_s V_m}{4RT a^4}\right)^{1/3} t^{1/3}$	4
3. Viscous flow	$x^2 = \frac{4\gamma_s a}{\eta} t \equiv C_{vf} \frac{1}{\eta} a t$	$\frac{\Delta l}{l} = \frac{3\gamma_s}{8\eta a} t$	1

Рис. 1.19. Кінетичні рівняння для різних механізмів на проміжній стадії спікання [121].

Детально процеси спікання ГА досліджено у роботі [127], в якій авторами було показано, що на початку спікання механізм відповідає об'ємній дифузії, при більшому часі спікання основний механізм спікання відповідає дифузії по межах зерен. В інших роботах [109,128-130] розглядаються питання впливу температури на густину, твердість, розміри кристалітів. В цілому із збільшенням температури відпалу значення механічних характеристик збільшуються [129,130]. Зменшення щільності та твердості при високих температурах пов'язане із термічним розкладом фосфатів кальцію та утворенням вторинних фаз [128], а також формуванням пор та тріщин у зразках через високі градієнти температур.

1.5. Електрична провідність фосфатів кальцію.

Кальцій-фосфатні матеріали за своїми електричними характеристиками є діелектриками. Оскільки вони складаються з іонів, то основний механізм електричної провідності пов'язаний з рухом іонів в кристалічній ґратці. Механізми іонної провідності у ГА були детально досліджені у науковій праці (рис. 1.20) [131], де було показано, що основний механізм іонної провідності в апатитах пов'язаний з рухом OH^- іонів у кристалічній ґратці уздовж параметра ґратки c . В праці також підраховані енергії активації електропровідності у ГА різного хімічного складу (табл. 1.3). Цей механізм електропровідності також підтверджується результатами розрахунків параметрів кристалічної ґратки та змінами міжатомних відстаней, які пов'язані з рухом OH^- іонів у кристалічній ґратці ГА (рис. 1.21) [132].

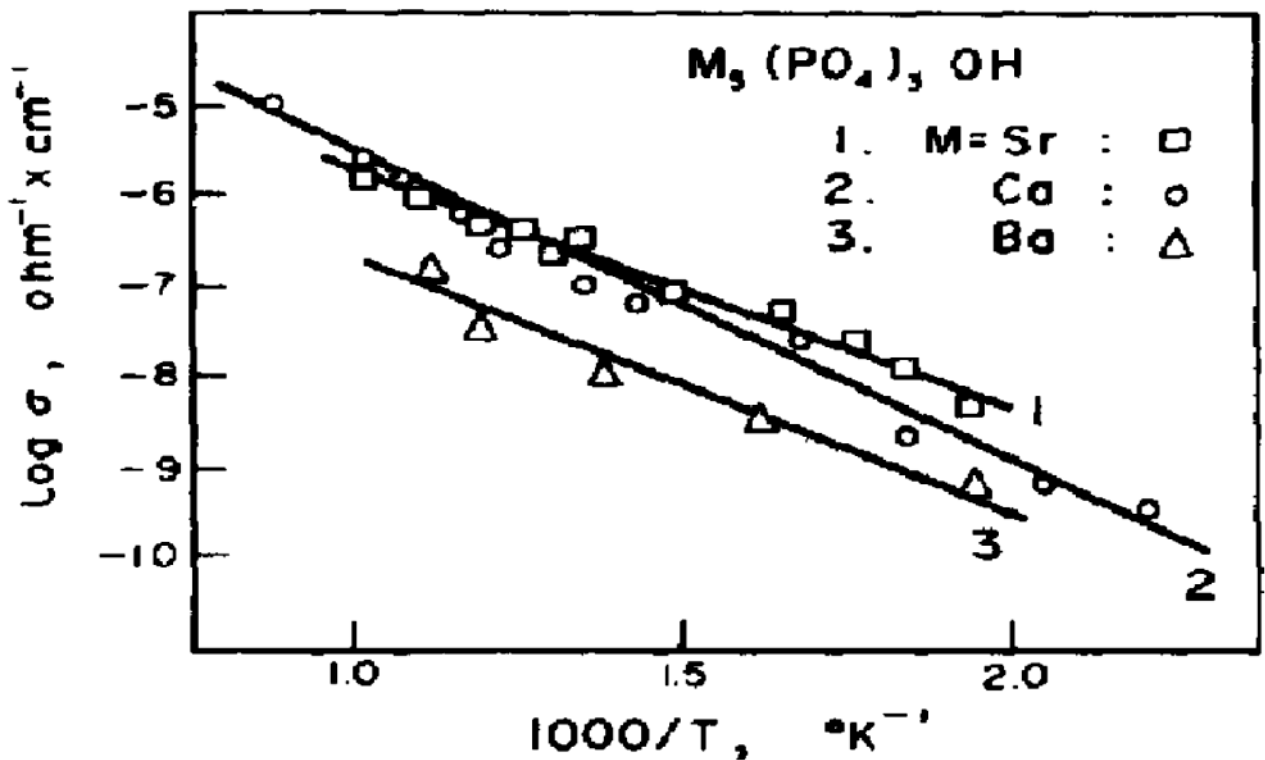


Рис. 1.20. Залежність електропровідності зразків Sr- (1), Ca- (2) та Ba-ГА від температури відпалу при постійному струмі [131].

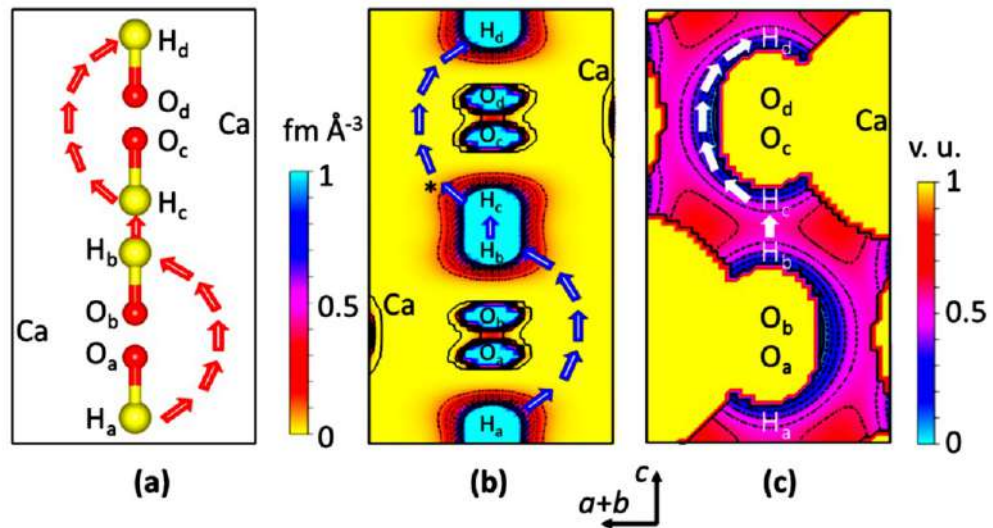


Рис. 1.21. Принципова схема руху іонів OH^- у кристалічній ґратці ГА [132].

Таблиця 1.3

Енергія активації електропровідності у ГА різного хімічного складу [131].

Матеріал	Енергія активації (eВ)
$\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$	1,07
$\text{Cd}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$	0,90
$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$	0,69
$\text{Ba}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$	0,59
$\text{Sr}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$	0,54

В наукових працях [133] досліджено вплив стехіометрії, а також пористості на значення діелектричної проникності [134]. Домішки в кристалічній структурі кальцій-фосфатних матеріалів також впливають на іонну провідність (рис. 1.22) [135,136].

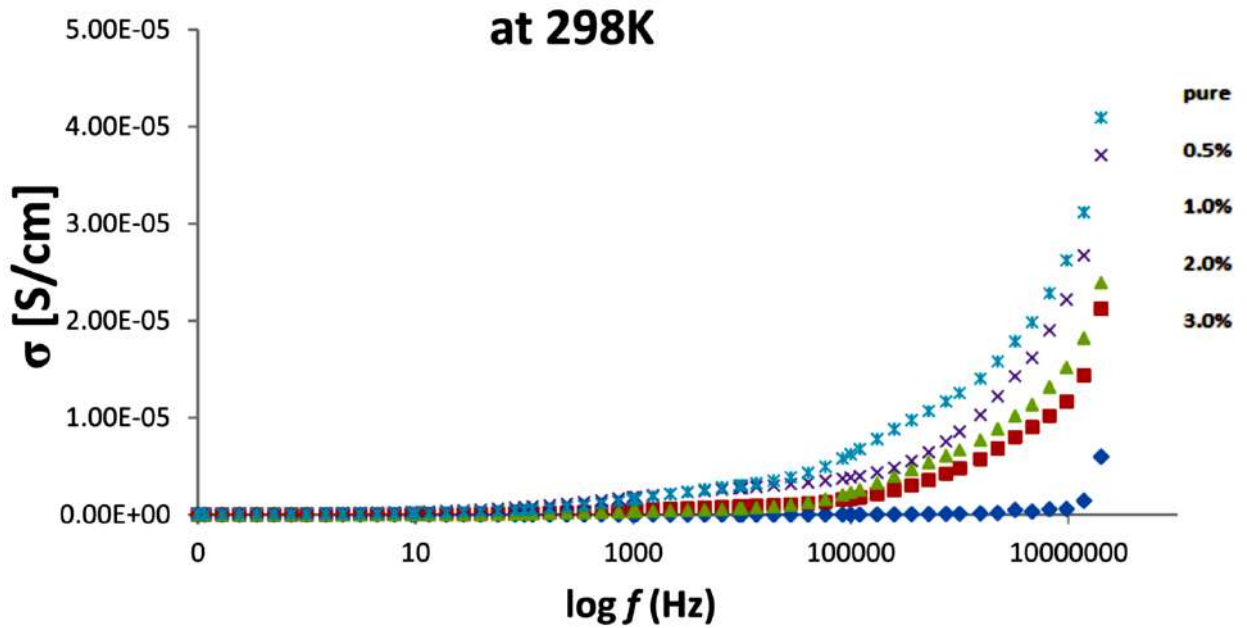


Рис. 1.22. Залежність електропровідності ГА від частоти струму при різних концентраціях домішок Cr [135].

Енергію активації процесів іонної провідності в зразках можна обчислити, використовуючи графіки Арреніуса, які являють собою залежність логарифма іонної провідності від оберненого значення температури відпалу зразків [136]:

$$\sigma = \sigma_0 e^{-\frac{E}{k_B T}} \quad (1.4)$$

де σ – електрична провідність, E – енергія активації іонної провідності, T – температура відпалу.

Діелектрична проникність для кальцій фосфатних зразків має комплексний характер і залежить від частоти [137]. В наукових працях [138-140] проведено дослідження комплексної (ϵ'') та реальної (ϵ') частин електричної проникності з використанням діелектрометрії (рис. 1.23).

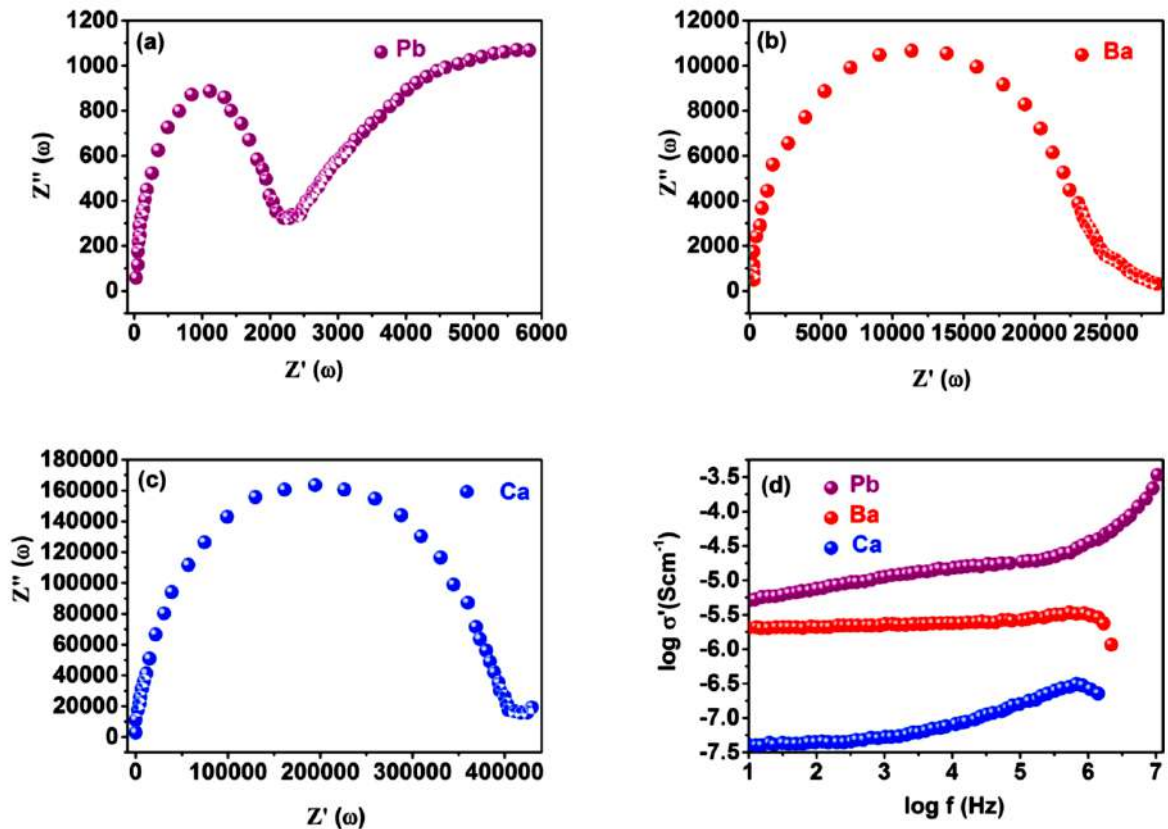


Рис. 1.23. Залежності дійсної (Z') та комплексної (Z'') діелектричної проникності фосфатів кальцію від частоти [139].

Автори наукових праць вказують на те, що зміни діелектричної проникності можуть бути пов'язані із переорієнтацією дипольних моментів у зразках фосфатів кальцію.

Було також встановлено [141-144], що ГА проявляє сегнетоелектричні властивості, які роблять його перспективним кандидатом для використання у якості електрет пристроїв [145]. Спираючись на особливості структури кальцій-фосфатних матеріалів, а також використовуючи домішки, можна створювати позитивний або негативний заряд на поверхні зразків [146], що сприяє інтеграції кальцій-фосфатних біоматеріалів у кісткові тканини і покращує фіксацію імплантів, які застосовуються в ортопедії [147,148].

1.6. Кальцій-фосфатні покриття на металевих підкладках

1.6.1. Передумови створення покриттів

Упродовж останніх років було створено низку нових біоактивних матеріалів, в тому числі на основі композитів та покриттів. При розробці таких покриттів головними проблемами є міцність адгезії покриття до субстрату, яка обмежена декількома факторами такими, як неоднорідна товщина покриття, відшарування через невідповідність коефіцієнтів теплового розширення (КТР) і слабого міжфазного зв'язку між субстратом і покриттям [149]. Кераміка ГА упродовж багатьох років застосовується в якості біоматеріалу для відновлення кісток та суглобів у ортопедичних операціях.

Композити різного походження, такі як ГА-покриття, металокераміка та полімерна кераміка виготовляються для досягнення високої хімічної стійкості та механічної міцності. Серед існуючих біокерамік, ГА має хімічний склад та структуру, які є близькими до відповідних характеристик кісток та зубів. Через ці обставини ГА є одним з найбільш біоактивних та біосумісних матеріалів для різних застосувань, що вимагають високих показників біоактивних властивостей [150]. Незважаючи на ці обставини і переваги ГА як біоматеріалу, він має низькі функціональні (механічні) властивості, що обмежує сфери його застосування у місцях, які потребують значних механічних навантажень. Для таких застосувань ГА використовують у комбінації з іншими матеріалами у вигляді композитів: метал / керамічна фаза, які можуть підвищити механічні властивості ГА без зменшення його біоактивності. Тому ГА або ФК широко використовуються у якості покриттів на ортопедичних та стоматологічних імплантатах металів або сплавів. Застосування біоімплантатів з ГА або ФК покриттями поєднує в собі позитивні властивості як покриття, так і матеріалу підкладки. Прикладами таких матеріалів є біоактивні ГА-покриття на металевих імплантатах.

1.6.2. Механічні властивості ГА

ГА та ФК в цілому мають низькі механічні властивості (низька втомна міцність, висока крихкість, низька тріщиностійкість та ударна в'язкість). ГА має значення міцності на вигин менш ніж 100 МПа, чим значно поступається натуральній кістці. Висока пористість ГА, яку можна характеризувати мікропорами (діаметром менше 1 мкм) або макропорами (більше 100 мкм у діаметрі), зазвичай створюється для збільшення вrostання кісток у імплантати, позитивно впливає на показники міцності на стиск, а також на стійкість до стомлення [151]. У фізіологічних середовищах, модуль Вейбулла (m) імплантатів ГА має низьке значення ($m = 12$), що пов'язане з низькими значеннями при навантаженні на розтягування. Вказані недоліки перешкоджають застосуванню ГА у місцях хребта, які мають значні механічні навантаження. Тому ГА та інші ФК використовуються переважно в якості порошків для виробництва імплантатів, які мають низькі навантаження, наприклад, для зубних імплантатів (з армованими металевими або склокерамічними штифтами), імплантатів з низьким механічним навантаженням або біоактивних фаз в полімер-біоактивних керамічних композитах.

Інші сфери застосування ГА та ФК включають в себе матеріали для заповнення кісткових дефектів, лікування дефектів періодонта, збільшення альвеолярного хребта, імплантати вуха, імплантати очей, реконструкція щелепно-лицьової гомілки, спінінг хребта, кістковий простір, покриття імплантатів та інш. Також перспективним є напрям використання біокераміки ФК для доставки ліків у необхідні місця організму людини, факторів впливу на ріст клітин в якості ефективних носіїв біоактивних пептидів або кісткових клітин, клітин пародонтальної зв'язки. Вони будуть також корисними в сучасній тканинній інженерії для регенерації твердих тканин. Досягнення високої механічної міцності між імплантатом та кісткою (осоєінтеграція) визначає основні характеристики імплантату. Металеві імплантати за своїми властивостями мають низьку здатність зв'язуватися з кісткою та сприяння

росту кісток. Крім того, такі імплантати проявляють корозію і виділяють іони металів в тканинах. Тому, покриття металевих імплантатів з біоактивною керамікою ГА або ФК не тільки захищає його від корозії, але й прискорює вrostання тканини в середину пори. Використання такого підходу базується на тому, що вrostання кісток відбувається в пористих імплантатах (біологічна фіксація), а також за рахунок безпосереднього хімічного зв'язування з кісткою (біологічно активна фіксація).

Імплантати з покриттям ГА або ФК підвищують якість адгезії протезів, зменшують виділення частинок з металу, сприяють значному зменшенню кількості бракованих імплантатів. Ідеальне покриття ГА або ФК для ортопедичних імплантатів повинне відповідати ряду критеріїв: мати низьку пористість, велику когезивну міцність, велику адгезію до підкладки, високий ступінь кристалічності, високу хімічну чистоту та стабільний фазовий склад.

Ступінь кристалічності ГА та ФК у покриттях, як правило, становить близько 65-70%. Висококристалічні ГА та ФК покриття мають низьку швидкість розчинення *in vitro* і характеризуються меншою резорбцією та утворенням прямого контакту з кісткою *in vivo*. Покриття на основі АФК, навпроти, мають високу швидкість резорбції у фізіологічному середовищі. Тому ГА та ФК, які мають низьку кристалічність швидко втрачають механічну міцність і можуть сприяти запальним реакціям. Тому, для отримання оптимальних умов бажано мати високий ступінь кристалічності ГА покриттів, хоча наявність невеликої кількості АФК на поверхні покриття може сприяти фізіологічній активності. Необхідною умовою для формування міцного контакту біоматеріалу з кісткою є утворення біологічно активного апатиту на його поверхні [152].

1.6.3. Методи отримання покриттів ГА та ФК

Найпоширеніший спосіб виготовлення ГА та ФК покриттів є техніка плазмового напилення [149]. Також активно застосовують такі методи створення покриттів: гаряче ізостатичне пресування, розпилення, розпилення

у полум'ї газової горілки, магнетронне напилення; іонно-променеве осадження, хімічне осадження при гідротермічних умовах, електрохімічне осадження, хімічне осадження з парової фази (CVD), золь-гель синтез, імпульсне лазерне осадження; полімерний процес, електрофорез. У якості підкладки для ГА та ФК покриттів зазвичай використовують титанові сплави та сплави на основі Co-Cr-Mo, вуглецеві імплантати, спечену кераміку ZrO_2 та Al_2O_3 , а також полімери, наприклад, поліметилметакрилат (PMMA). Характеристики формування деяких ГА та ФК покриттів наведено у табл. 1.4 [149].

Таблиця 1.4

Характеристики методів формування деяких ГА та ФК покриттів [149]

Метод формування покриття	Товщина покриття	Переваги	Недоліки
Нанесення покриттів методом занурення підкладки у хімічний розчин	0,05-0,5 мм	Економічна технологія, висока швидкість формування, можна наносити покриття на підкладки із складним хімічним складом	Потребують спікання при високих температурах, різниця у коефіцієнтах термічного розширення
Розпилення	0,02-1 мкм, висока собівартість, часозатратний метод, не можна наносити на комплексні субстрати, можливе формування аморфного	Однорідна товщина покриття на плоскій підкладці	Не економічний, потребує великої кількості часу, не дозволяє створювати покриття на комплексних підкладках,

	покриття		призводить до утворення аморфного покриття
Осадження імпульсним лазером	0,05-5 мкм	-//-	-//-
Гаряче пресування (НР) та гаряче ізостатичне пресування (НІР)	0,2-2,0 мм	Щільні покриття	Не дозволяє наносити покриття на комплексні підкладки
Електрофоретичне осадження	0,1-2,0 мм	Рівномірна товщина покриття, висока швидкість осадження, можна наносити на комплексні підкладки	Покриття мають тріщини, вимагає високих температур спікання
Термічне розпилення	30-200 мкм	Висока швидкість осадження	Потребує високих температур, спричиняє розкладання, швидке охолодження призводить до утворення аморфного покриття
Золь-гель	<1 мкм	Можна наносити покриття на комплексні поверхні, низька температура обробки,	Деякі покриття потребують контролю атмосфери, дорога сировина

		економічна технологія	
--	--	--------------------------	--

1.6.4. Отримання покриттів ГА та ФК методом магнетронного розпилення

Вперше магнетронне НВЧ розпилення було застосовано для виробництва ГА покриттів у праці [153]. Розпилення - це процес, при якому утворюються атоми або молекули матеріалу шляхом його бомбардування іонами високої енергії у вакуумній камері. Основні частини установки для виробництва покриттів на основі ГА та ФК (рис. 1.24) включають вакуумну камеру, генератор ВЧ, магнетрон та систему охолодження.

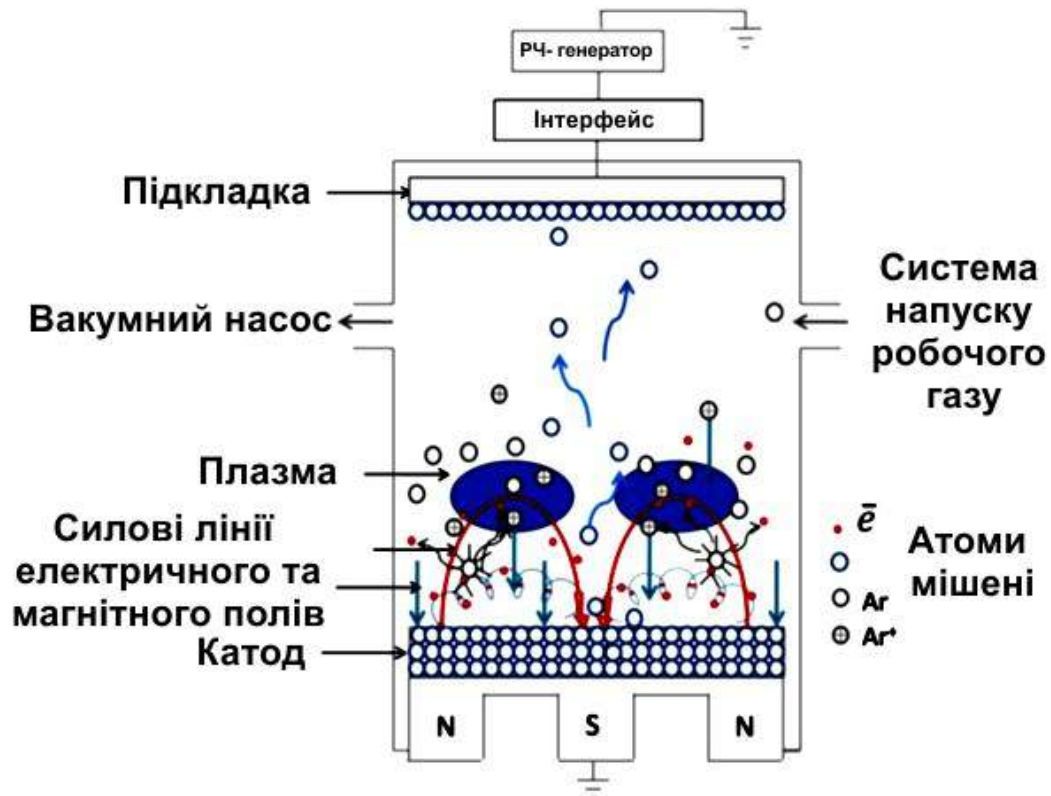


Рис. 1.24. Схема установки для нанесення ГА та ФК покриттів методом магнетронного розпилення [154].

Як правило, при магнетронному розпилюванні використовується ВЧ генератор хвиль на частотах 13,56; 5,28 та 1,78 МГц [154]. Основні параметри, які визначають якість і цілісність покриття ГА та ФК: потужність розряду,

витрати газу, робочий тиск у вакуумній камері, температура підкладки, час нанесення покриття, пост-термічна обробка або негативне зміщення підкладки. Під час формування покриття підкладка може знаходитися при постійній температурі протягом всього процесу (наприклад, 100°C), або при кімнатній температурі. Даний метод широко використовують для формування низки ГА та ФК покриттів різних типів, наприклад, чистого ГА, Si-ГА, карбонат-заміщеного ГА, а також Zn, Mg та Al-заміщених ФК [155].

1.6.5. Отримання покриттів ГА та ФК методом золь-гель осадження

Метод формування покриттів ГА та ФК на основі осадження за технологією золь-гель є дуже ефективним, особливо для виробництва тонких покриттів. В загальному значенні, термін "золь-гель" використовується для опису будь-якого хімічного процесу, за допомогою якого можна виробляти керамічні оксиди, неоксиди і змішані оксиди з розчинів [156]. Він часто використовувався для виготовлення стекол та оксидів, і останнім часом почав застосовуватися для виробництва більш складних за складом матеріалів, а також неоксидної кераміки [157]. Основні переваги золь-гель процесу:

- висока фізико-хімічна однорідність завдяки змішуванню компонентів на молекулярному рівні;
- низька температура відпалу завдяки невеликим розмірам частинок, які мають велику питому площу поверхні;
- здатність отримувати однорідне фізіологічне середовище;
- використання різних хімічних розчинників (алкоксид або водної основи) та легкість їхнього застосування для утворення складних форм покриттів у діапазоні методів нанесення покриттів - наприклад, занурення у розчин, спінінг (обертання підкладки) та розпилення.

Використання низьких температур обробки зменшує деградацію металевої підкладки внаслідок фазового перетворення при високих температурах, модифікацію мікроструктури та окислення. Такі покриття

мають більш високі функціональні властивості, цілісність, чистоту та фазовий склад у порівнянні з покриттями, виготовленими з використанням традиційних технологій, таких як термічне напилення. У цьому методі розчин спочатку готується з алкоксидів, солей металів або інших прекурсорів.

Використання гідролізу і конденсації призводить до утворення наночастинок, які можуть утворювати комплекси або агломерати, а сама суспензія називається "золь". Покриття виготовляється шляхом осадження з золю за допомогою методів нанесення покриттів зануренням підкладки у розчин, спину (обертання підкладки) або розпиленням розчину на поверхню. Рис. 1.25 та 1.26 представляють собою схематичні ілюстрації утворення золь-гелевого та спин- покриття.

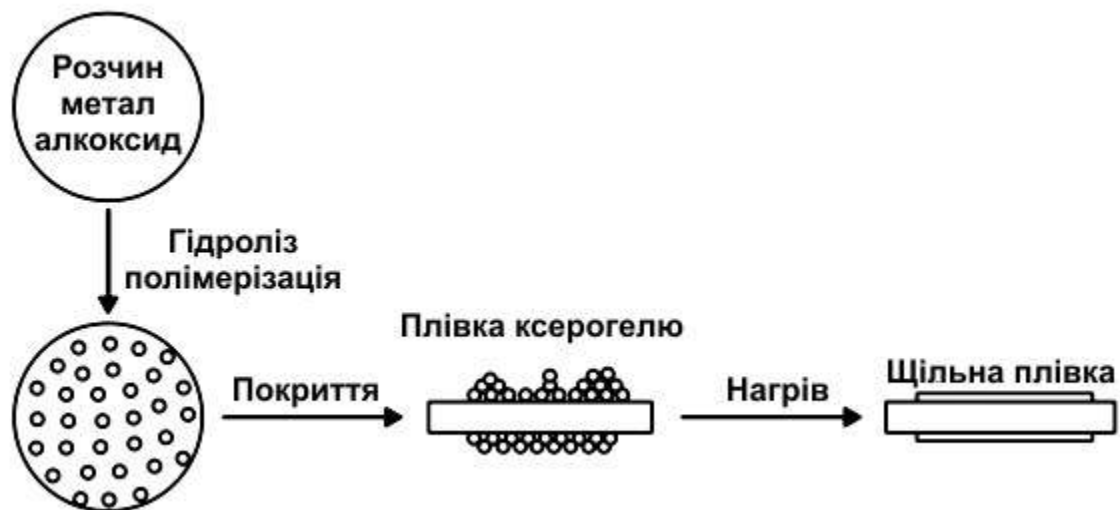


Рис. 1.25. Схема методу золь-гель нанесення покриттів ГА та ФК [157].

Гідроліз і реакції конденсації прискорюються у сформованих покриттях, внаслідок чого утворюється 3-D гелева мережа, яка при нагріванні перетворюється на оксид. Схематичне представлення процесу нанесення золь-гелевого покриття наведено на рис. 1.27. Кожна послідовність при формуванні покриття виробляє плівку, яка зазвичай має товщину менше 0,1 мкм. Більш товсте покриття можна сформувати, використовуючи декілька циклів формування покриття або вводячи деякі полімерні добавки в золь.

На відміну від товстих покриттів, сформованих нанесенням покриття з порошкової суспензії, тонкі покриття здатні витримати невідповідність теплового розширення між покриттям і підкладкою. Для виробництва ГА покриттів використовують як неорганічні, так і органічні прекурсори (алкокси). У якості джерела кальцію використовується у більшості випадків $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, а в якості джерела фосфору неорганічні $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, P_2O_5 та H_3PO_4 . Найпоширенішими органічними джерелами кальцію та фосфору є $\text{Ca}(\text{OH})_2$ та P_2O_5 .

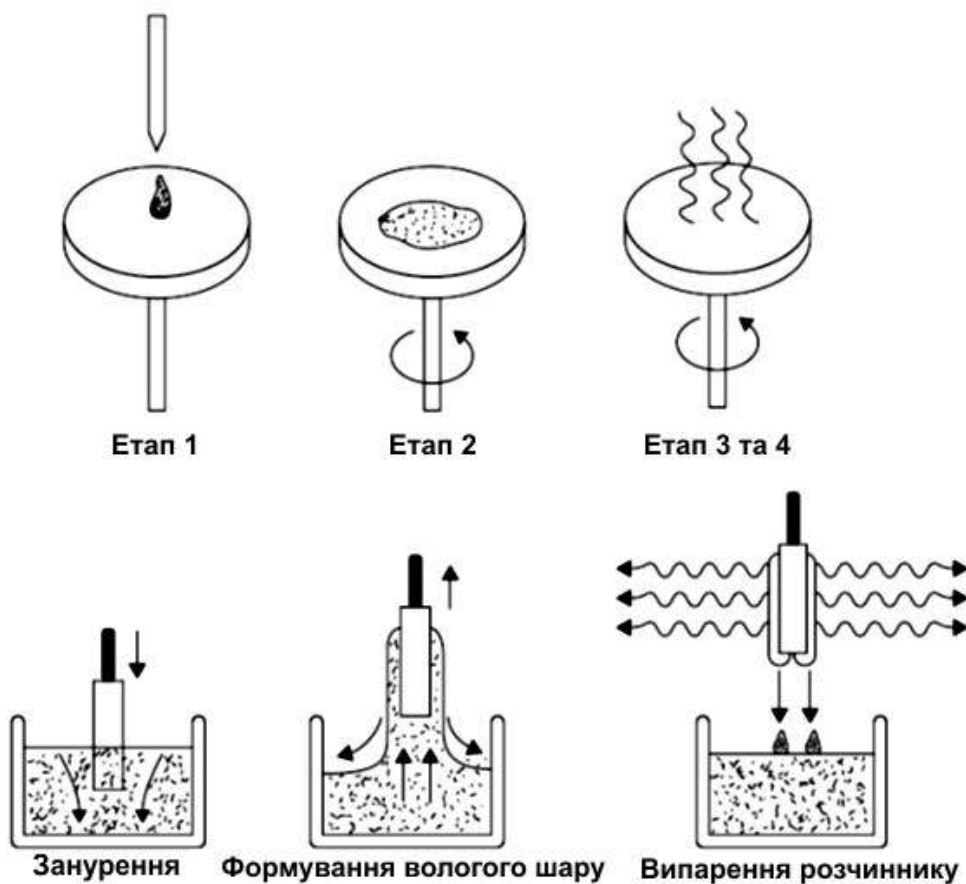


Рис. 1.26. Принципова схема методу спіну для нанесення покриттів ГА та ФК [157].

Було наведено, що мінімальна температура, яка необхідна для утворення кристалічного ГА, становить 500°C , якщо використовувати органічний розчинник і 350°C , якщо використовувати у якості розчинника воду. Крім того, існують дані, що ГА можна отримати при температурі 350°C і з органічним розчинником. Для формування однофазного ГА золь повинен

бути у розчині щонайменше 24 години, інакше $\text{Ca}(\text{OH})_2$ також утворюється разом з ГА.

У більшості випадків формуються однорідне покриття без тріщин. В науковій праці [158] було показано можливість використання як неорганічних, так і органічних прекурсорів для отримання золь-гель покриттів ГА на $\text{Ti}_6\text{Al}_4\text{V}$. Молярне співвідношення Ca/P підтримували на рівні 1,67 для обох

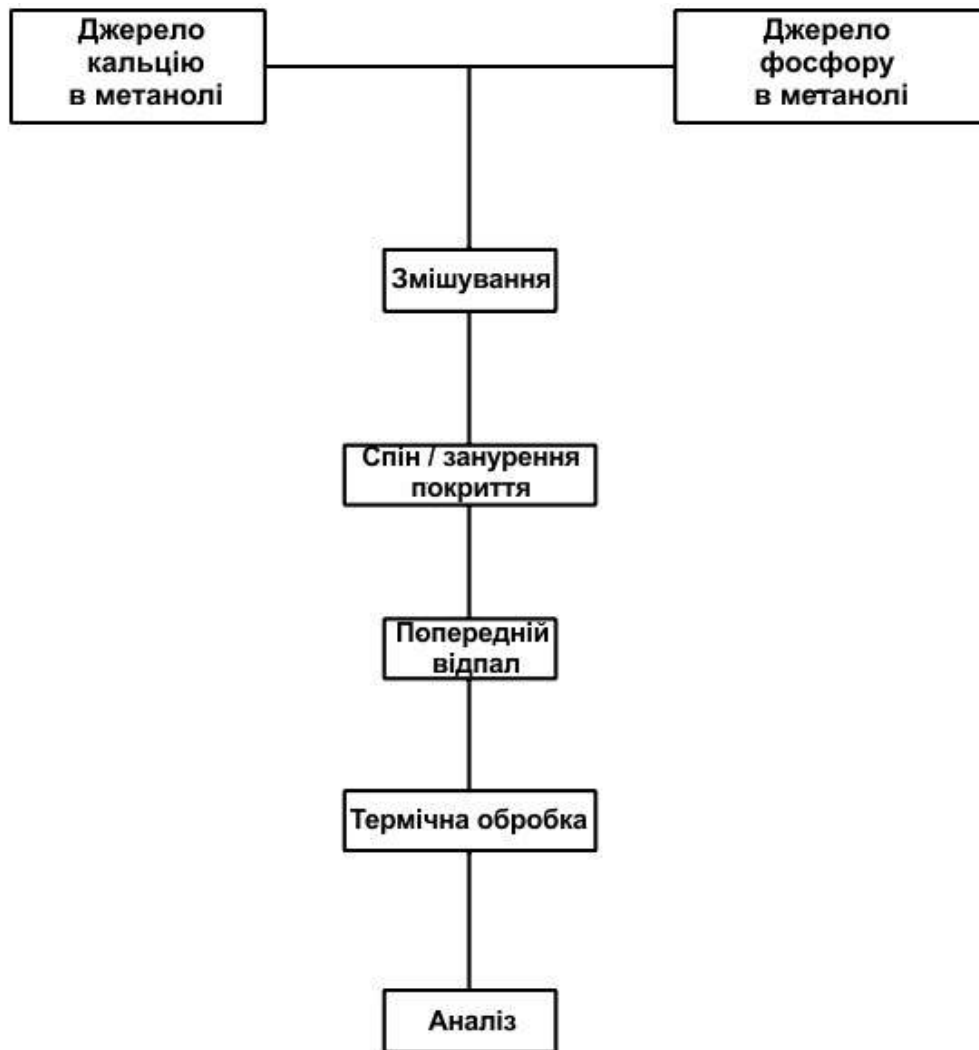


Рис. 1.27. Схема отримання ГА та ФК покриттів методом золь-гель [157].

методів рН розчину підтримували на рівні приблизно 12 та 0,7 для неорганічних та органічних методів відповідно. Підкладки склалися з $\text{Ti}_6\text{Al}_4\text{V}$ сплаву, отриманого спіканням помеленого порошку, на який наносили 600-грамовий папір карбиду кремнію (SiC) для поліровки, використовуючи 1

мм алмазну пасту. Перед нанесенням покриттів зразки обробляли азотною кислотою для очищення від домішок на поверхні. Неорганічні покриття були в п'ять шарів товщиною, тоді як органічне покриття було товщиною в один шар. Для спікання покриття використовували температуру відпалу 500°C . Після чого зразки охолоджували у печі. Неорганічні плівки мали товщину в 1 мкм та були пористими (щільність 60 %) з неправильною текстурою поверхні. На межі розділу покриття / метал утворився CaTi_2O_5 . Співвідношення Ca/P для плівки становило 1,46 для неорганічної та 2,10 для органічної плівки. В експериментах було отримано високу міжфазну міцність, 347 МПа, яка обумовлена хімічним зв'язком, утвореним між плівкою і підкладкою упродовж термічної обробки. З використанням аналогічного методу нанесення ГА на підкладки Si (100) було сформовано покриття ГА при 500°C , тоді як покриття β -ТКФ утворювались лише при 700°C .

Також було встановлено, що, при утворенні нанокристалічного ГА температура кристалізації знижується до 400°C . При цьому розміри кристалітів збільшуються, а мікронапруги зменшуються при збільшенні температури відпалу. Зниження температури відпалу мало наслідком утворення нестехіометричного ГА. Було встановлено, що тріщини легше виявляються в більш щільних покриттях, утворених з використанням органічних розчинів. Таким чином, утворення тріщин та мікронапруг у покриттях призводить до зменшення міжфазної міцності (280 МПа), ніж вимірюється у плівках, підготовлених неорганічним шляхом. З іншого боку, апатитнова структура виникає в покриттях, відпалених при температурах понад 400°C . Щільні покриття мали середнє значення міцності зв'язку з підкладкою близько 44 МПа. Різниця в міцності покриттів в цих двох дослідженнях була обумовлена різними методами випробувань. Однак, міцність зв'язку покриття з підкладкою зменшилася в покриттях, відпалених при 500°C завдяки розвитку нанопористості, а також завдяки формуванню тріщин на поверхні покриттів внаслідок неоднорідної товщини за рахунок жорсткості підкладки.

Усадка в покриттях, що виникає в результаті спікання та фазових переходів (утворення вторинних фаз), може призвести до втрати структурної цілісності товстих покриттів. Таким чином, щільні та адгезивні апатитові покриття можуть бути отримані методом золь-гель з органічними розчинниками після відпалу при 400-500°C у повітрі. У роботі [159] було сформовано ГА покриття на титановій підкладці з буферним шаром TiO_2 методом золь-гель. ГА був отриманий при 400°C, а інтенсивність дифракційних ліній збільшилась до 450°C. Найвища міцність двошарового покриття на титані становила 55 МПа після відпалу при температурі 500°C, що на 60% більше, ніж температура одношарового покриття ГА (35 МПа). Висока хімічна спорідненість TiO_2 до шару ГА, а також до титанової підкладки, щільна та однорідна структура покриття призвели до покращення міцності на зв'язування з підкладкою.

1.6.6. Ефективність нанесення ГА та ФК покриттів для ортопедичного застосування

В науковій праці [160] досліджено клінічний досвід 83 пацієнтів, яким було зроблено ортопедичні операції з використанням титанових протезів з ГА покриттям. Було встановлено досить низьку (4%) поширеність болю в стегні. На рентгенограмах у 70% імплантатів спостерігалось просвітлення навколо дистальної частини протеза. Інше дослідження було присвячене аналізу багаторічного застосування протезів з ГА покриттям на стегновій оболонці у 86 хворих на основі клінічних та рентгенологічних результатів. Результати цього дослідження [161] показали перевагу застосування ГА покриттів на протезах тазостегнового суглобу через задовільний інтерфейс протез-кістка.

Гістологічні оцінки імплантату тазостегнового суглобу на основі Ti_6Al_4V з ГА покриттям на трьох постморфічних зразках (10 днів, 17 днів і 7 тижнів після імплантації) показали, що індукція остеогенезу ГА покриття може призвести до постійної фіксації імплантату упродовж кількох днів – кількох тижнів. Однією з головних проблем впровадження протезів є

деградація покриттів через можливе переміщення частинок ГА у суглобний простір. Дослідження показали, що використання покриттів ГА не має істотного впливу на зношування поліетилену в порівнянні з імплантатами без ГА покриттів. 6-річне спостереження на 118 пацієнтах з імплантованими металевими протезами та ГА покриттям у віці до 66 років показало відмінне раннє полегшення болю та тривалу фіксацію швидкими темпами, кісткову інтеграцію імплантатів із застосуванням кісткової маси на покритті протягом 6 місяців. Використання ГА покриттів в колінній артропластиці товщиною 50 мкм, пористістю нижче 3%, чистотою ГА 97% і 65% кристалічністю показало кращу фіксацію у порівнянні з імплантатами без покриття.

Дослідження 20 жінок з остеопорозом та зламами зап'ястків показали покращену фіксацію при використанні протезу на основі штифтів з зовнішньою фіксацією та ГА покриттям [162].

Незважаючи на відмінні клінічні результати, які демонструють переваги ГА покриття перед ортопедичними цементними імплантатами, в деяких клінічних дослідженнях не виявлено переваг використання ГА покриття. В дослідженні [163] на 50 хворих (36 чоловіків та 14 жінок середнім віком від 45 років) було проведено 100 операцій на тазостегновому суглобі – в одне стегно було імплантовано титановий протез з ГА покриттям, а в інше стегно було імплантовано пористий титановий протез без покриття.

На основі клінічних та рентгенографічних досліджень було показано, що не було різниці між протезами з ГА покриттям і без нього. Були проведені дослідження на 19 хворих з 20 імплантатами Ti_6Al_4V на тазостегновому суглобі, які мали ГА-покриття. Результати досліджень вказали на можливість збільшення зносу поліетилену частинками ГА, утвореними від ГА покриття. Варто також відмітити, що було використано ГА-покриття товщиною (155×35 мкм), яке, можливо, погіршило механічні властивості покриттів.

1.6.7. Переваги використання ГА покриттів для біомедичного застосування

ГА та ФК можуть утворювати фази, які є стабільними при різних температурах та рН [160]. Частота біодеструкції ФК може варіюватися залежно від фазового складу та структури фази. Біоактивність та ступінь деградації ГА та ФК покриттів можна контролювати, змінюючи співвідношення Са/Р, ступінь кристалічності та фазовий склад зразків. Але, незалежно від цих параметрів, ГА та ФК погано розчиняються при рН, рівному 7. З іншого боку, ГА та ФК розчиняються краще у кислих середовищах, тобто при рН нижче 6 [164]. Серед різних ГА та ФК покриттів, ГА і ТКФ є найпоширенішими у різноманітних біомедичних застосуваннях (реконструкція та заміна кісток, заповнення кісткових дефектів та покриття металевих протезів) через їхні остеогенні властивості та здатність утворювати міцні зв'язки з кістковими тканинами. Як відомо, швидкість розчинення ГА є значно нижчою, ніж у ТКФ (α - і β -фази). Це обумовлює оптимальний вибір ГА для покриття матеріалів на металевих імплантатах.

Клінічний успіх на ранній стадії імплантації може бути досягнутий за допомогою застосування ГА покриттів на ортопедичних імплантатах. Причиною кращої остеointegraції ГА покриттів вважається поверхнева реакція ГА покриття, що призводить до формування апатиту зі структурою кістки. Таблиця. 1.5 показує мінімальні вимоги до ГА покриттів для їхнього використання у якості імплантатів.

Таблиця 1.5.

Вимоги до ГА покриттів, які використовуються у якості ортопедичних та стоматологічних імплантатів [160]

Характеристика	Оптимальні параметри
Вміст важких металів	50 ppm
Молярне співвідношення Са/Р	1.67–1.76
Кристалічність	мінімальна кристалічність 62%. Якщо покриття містить менш ніж 90% сполуки (наприклад, гідроксиапатиту), необхідно

	ідентифікувати всі основні фази (сполуки), які присутні в покритті
Густина	2,98 г/см ³
Міцність на розрив	мінімальна 50,8 МПа
Міцність на зсув	>22 МПа

Існують різні способи виробництва ГА покриттів на металевих імплантатах. Незалежно від застосованого методу, процес нанесення покриттів повинен мати мінімальний вплив на фізичні та структурні властивості ГА. Технологія нанесення покриття не повинна погіршувати механічні властивості металевого субстрату, повинна бути висока міжфазна міцність між покриттям ГА та субстратом імплантату, щоб уникнути відшаровування покриття.

1.7. Використання фосфатів кальцію у техніці.

Фосфати кальцію знаходять широке використання у техніці. Їхній представник – ГА, який проявляє сегнетоелектричні властивості та здатність накопичувати поверхневий заряд, може використовуватися у якості електрет (рис. 1.28) (генератора в електричній енергії), який являє альтернативу сучасним технологіям генерації електричної енергії [165, 166].

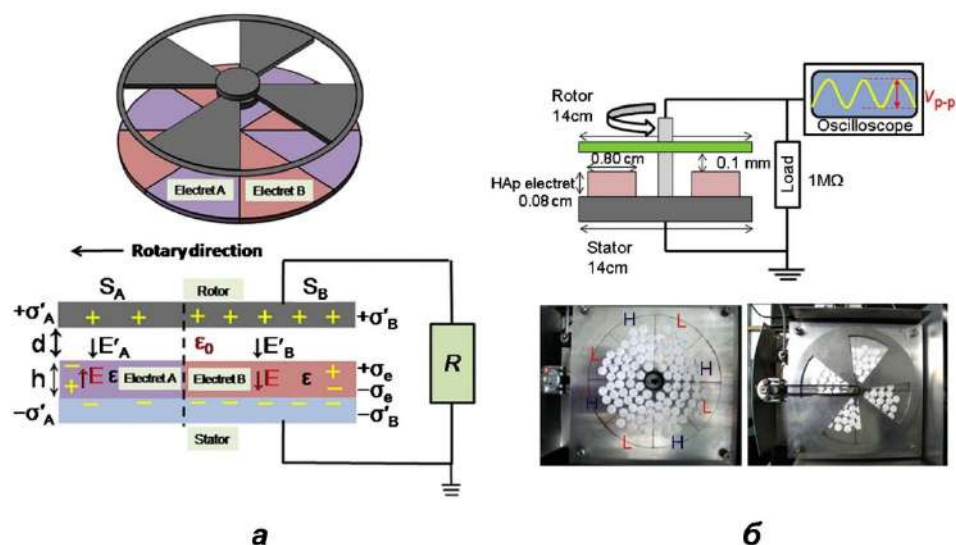


Рис. 1.28. Схема електрет генератора (а) та експериментальної установки (б) на основі ГА [166].

Цей фосфат кальцію через діелектричні властивості має також перспективи застосування у якості суперконденсатора (рис. 1.29) [167, 168]. Також ГА використовують у якості сенсора газів N_2 , NH_3 та пару C_2H_5OH , H_2O (рис. 1.30) [169, 170]. При використанні фосфатів кальцію у складі композитів було отримано низку нових матеріалів, які проявляють електроізоляційні (рис. 1.31) [171] та теплоізоляційні властивості (рис. 1.32)[172].

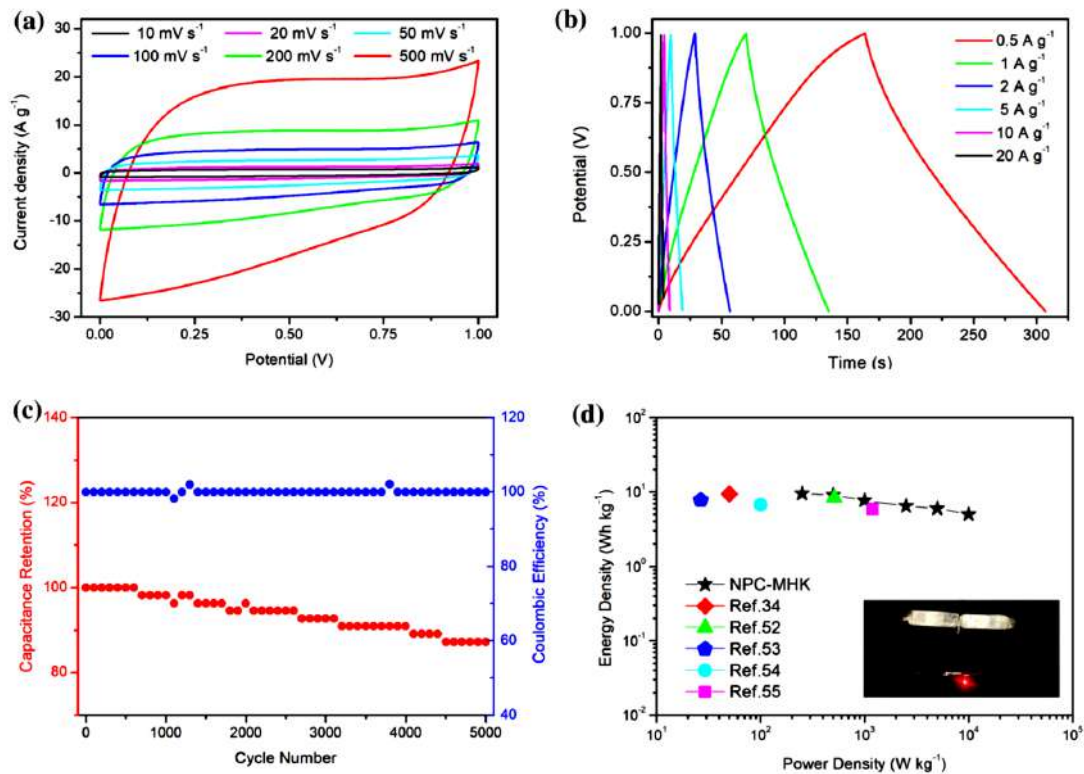


Рис. 1.29. Електричні характеристики суперконденсатора, виготовленого із композиту на основі ГА [168].

Ці матеріали є перспективними для виготовлення пожежобезпечних матеріалів, одягу, тканин, виробів фурнітури (рис. 1.33 [172] та інш. Завдяки технології синтезу золь-гель були отримані матеріали, які мають пористість близько 97% [173] та демонструють ефект пам'яті форми (рис. 1.34).

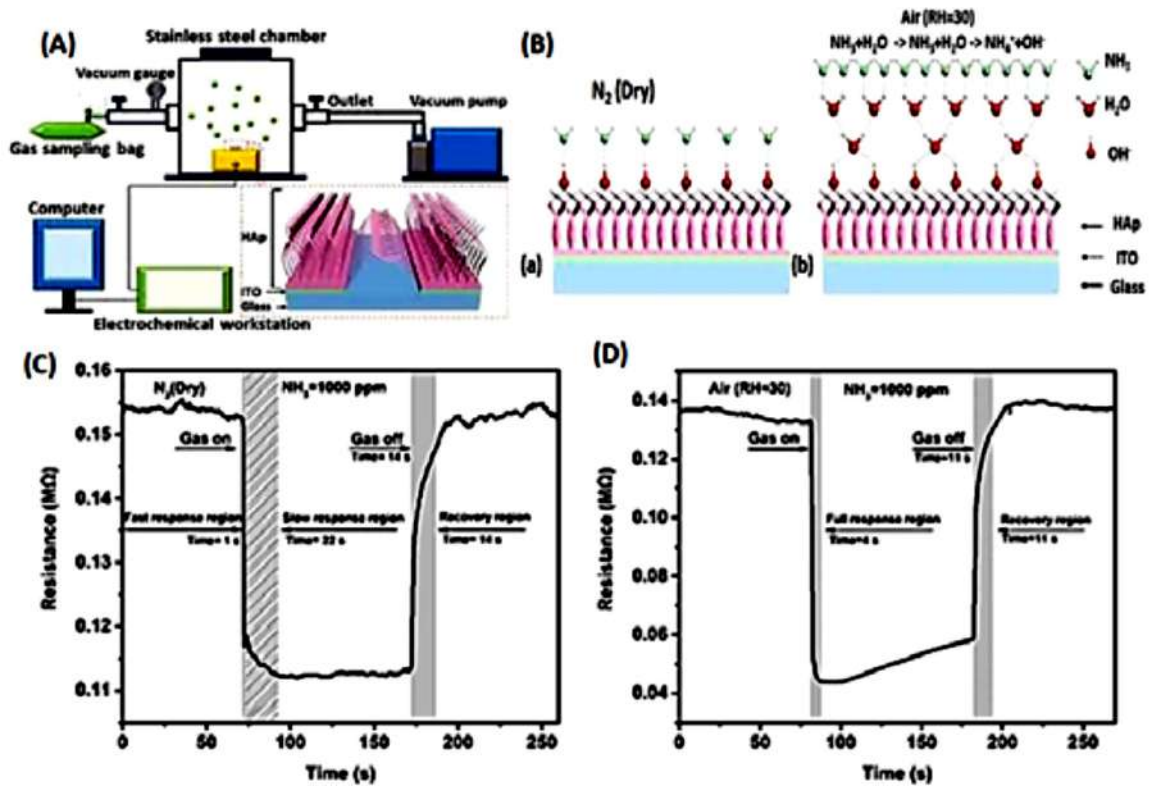


Рис. 1.30. Принципова схема та електричні характеристики сенсора на основі ГА для ідентифікації газів N_2 , NH_3 та пари $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, H_2O [170].

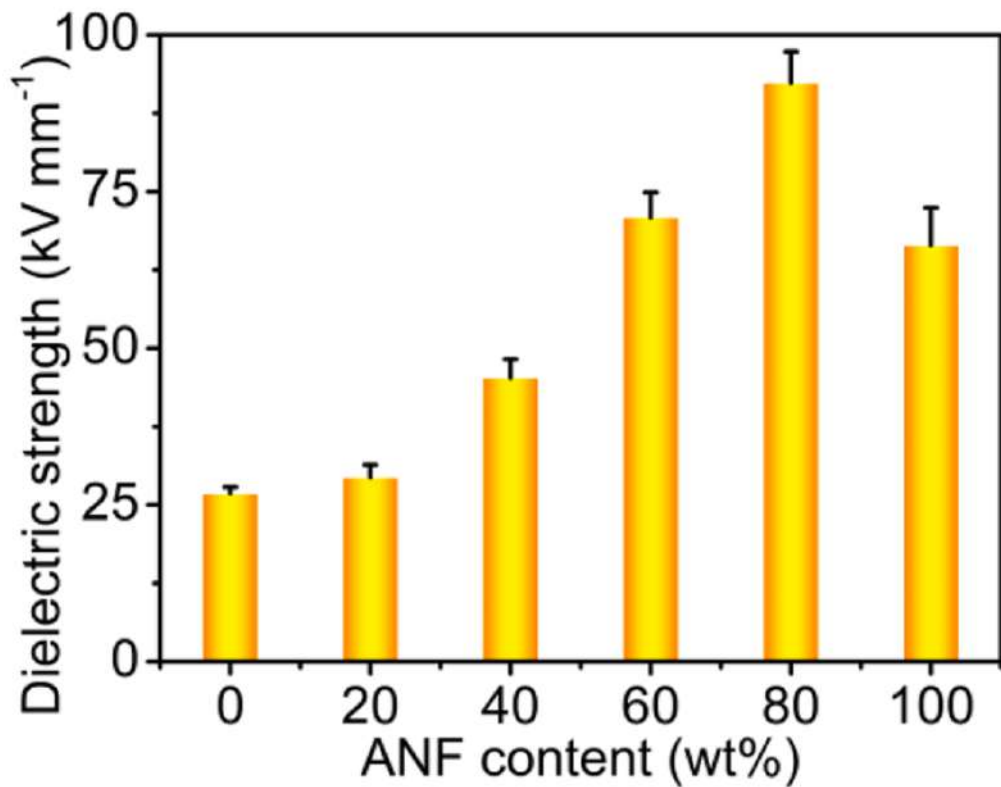


Рис. 1.31. Сила діелектричного пробую композитів на основі ГА [171].

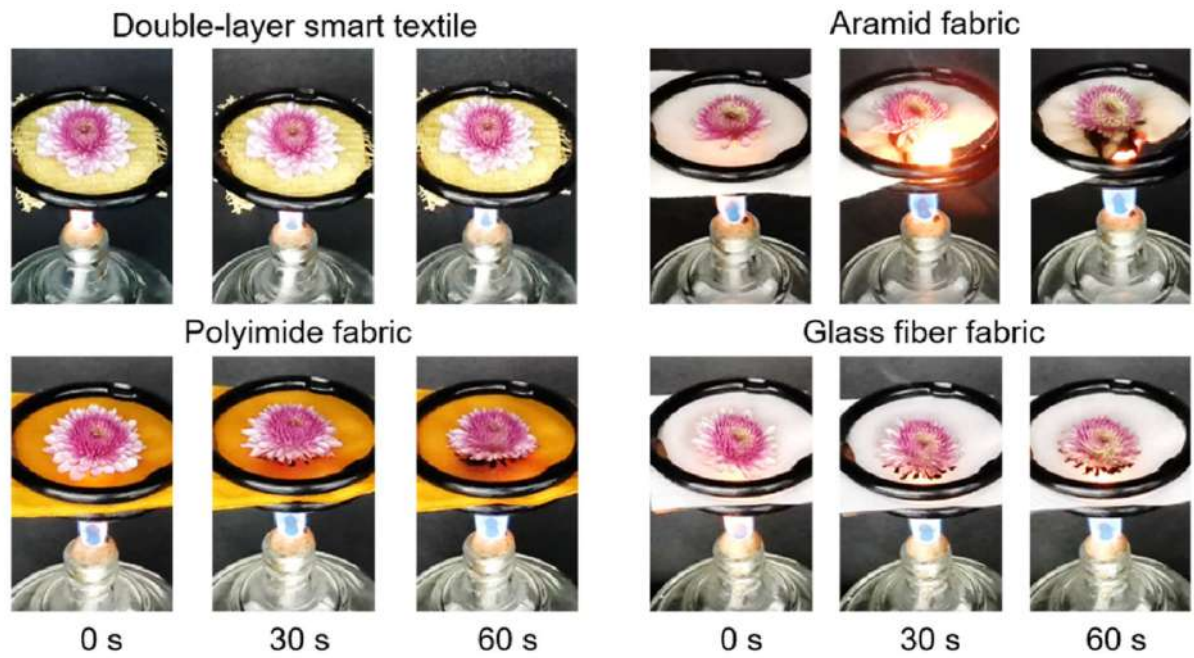


Рис. 1.32. Теплоізоляційні експерименти на композитах різного складу (композит на основі ГА Double-layer smart textile) із різним часом дії [172].

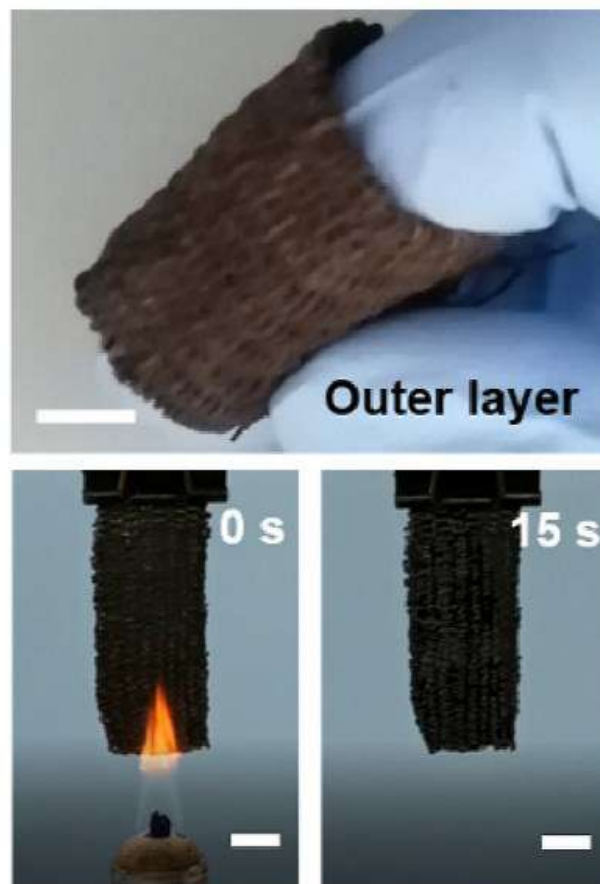


Рис. 1.33. Термостійка тканина із композиту на основі ГА для виробництва вогнезахисного одягу [172].

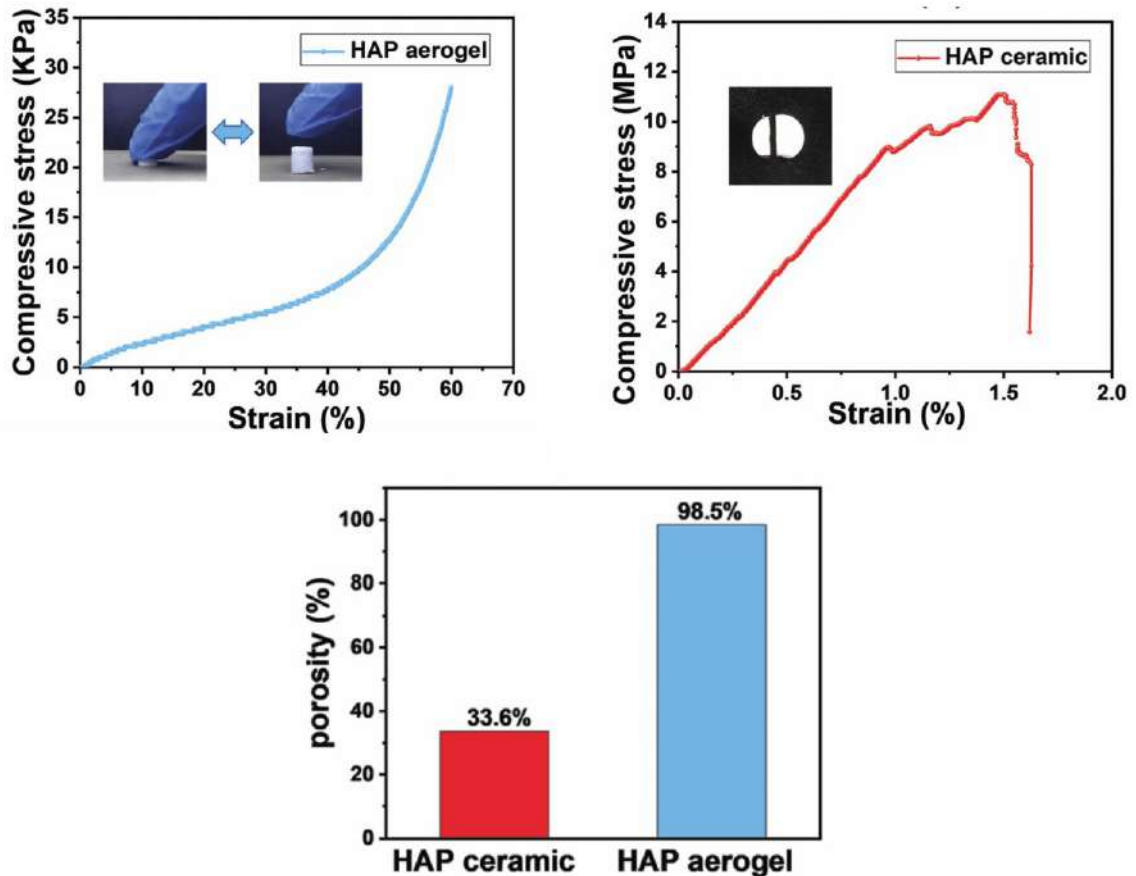


Рис. 1.34. Пружні властивості композиту на основі ГА (НА (Aerogel) [172].

Висновки до розділу 1.

1. Фосфати кальцію кристалізуються у гексагональній, ромбодрічній, моноклінній кристалічних системах.
2. Домішки у фосфатах кальцію у великих кількостях (більше 10 мас. %) можуть призводити до фазових перетворень зі зміною кристалічної ґратки.
3. Отримання фосфатів кальцію здійснюють в переважній більшості випадків методом осадження із водних розчинів, а також за технологію золь-гелю. Такі технології дозволяють отримати наноструктурні матеріали.
4. Утворення КФ покриттів на металевих підкладках проводяться методами осадження (золь-гель), конденсації із газової фази, плазмового (магнетронного) розпилення. Оптимальні параметри для створення КФ

покриттів визначаються розмірами частинок похідного порошку, фазовим складом покриттів, адгезією покриття, собівартістю метода формування покриттів.

5. Спінання фосфатів кальцію відбувається у три стадії (початкової, проміжної та фінальної).
6. Спінання фосфатів кальцію здійснюється механізмами меж зерен, поверхневої та об'ємної дифузії. Більшість статей, в яких обговорюються питання спінання, присвячені залежності механічних характеристик (густина, твердість, міцність та інш.). Механізм спінання фосфатів кальцію детально досліджений фактично тільки в одній роботі [127]. У всіх роботах, присвячених спінанню кераміки, незначна увага приділяється домішковому складу, а також його впливу на фазовий склад та структуру отриманих зразків.
7. Електропровідність фосфатів кальцію здійснюється переважно через рух одновалентних іонів (H^+ , OH^-) уздовж параметра ґратки c . У ГА електропровідність відбувається шляхом переміщення іонів OH^- . Значення енергії активації електропровідності у фосфатах кальцію лежать у широких межах, які досить часто протирічать один одному [131-140].
8. В дослідженнях електропровідності фосфатів кальцію мало уваги приділяється складу та впливу домішок. Ці домішки можуть істотно впливати на процеси електричної провідності через розпад домішок в інтервалі температур від кімнатної до $1400^\circ C$, приводячи до утворення іонів, які можуть забезпечувати протікання електричного струму.
9. Гідроксиапатит проявляє сегнетоелектричні властивості, накопичує значний поверхневий заряд, що дозволяє використовувати його у низці технічних пристроїв, а також у медичних застосуваннях для покращення вrostання кісток у кальцій–фосфатні імплантати.
10. Фосфати кальцію широко застосовують в техніці в якості сенсорів, джерел електричної енергії (електрет, акумулятори), конденсаторах,

матеріалів з електро- та термоізоляційними властивостями. Тому, вельми необхідними є дослідження електричних та механічних властивостей фосфатів кальцію, а також механізмів спікання, які приводять до формування пористих та щільних керамічних матеріалів. Розуміння цих питань відкриває перспективи для створення нових (унікальних) композитних матеріалів на основі фосфатів кальцію з прогнозованими фізичними властивостями для їхнього використання у різних галузях науки та техніки.

РОЗДІЛ 2

МАТЕРІАЛИ І МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

2.1. Одержання фосфатів кальцію

Фосфати кальцію, які використовувались в даних дослідженнях були отримані осадженням у водних розчинах [59]. Метод ґрунтується на хімічній реакції:



Розчин $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ додавали крапельним способом у розчин $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ протягом 40 хвилин при швидкості додавання 20мл/хв при ретельному перемішуванні реагуючої суміші. Рівень рН суміші підтримували на значенні 11 шляхом додавання NH_4OH . Після завершення додавання $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ отриманий розчин витримували протягом доби при постійному перемішуванні для формування фосфатів кальцію [38].

При виборі мас реагентів хімічної реакції виходили із розрахунку, що стехіометричне атомне відношення Ca/P для фосфатів кальцію лежить в інтервалі 1.5-1,67 (для ГА воно становить 1,67) [1-11]. Температура синтезу в більшості дослідів дорівнювала кімнатній (18-22°C). Такі температури хімічних реакцій умовно вважають низькими.

Осад у суміші з'являвся одразу після змішування розчинів вихідних реагентів. Відділення осаду від розчину виконували шляхом центрифугування суміші при 2800 об/хв протягом 20 хвилин. Очищення осаду від домішок, які виникають в результаті реакції синтезу, проводили шляхом його промивання в дистильованій воді. Для цього осад диспергували в дистильованій воді за допомогою механічної мішалки, а колоїдний розчин, що утворювався в такий спосіб, повторно центрифугували. Наступні цикли промивання та центрифугування осаду проводили аналогічним чином. Усього проводили 3 цикли очищення осаду від домішок. Після завершення процедури очищення, осад сушився при кімнатній температурі впродовж тижня. Для отримання

порошку після сушіння отриманий щільний продукт розтирали у ступці пестиком і просіювали через 100мкм сито.

Вибір такої методики синтезу дозволяє, по-перше, отримати продукт, який складається з наночастинок, по-друге, є простим з точки зору експериментальної процедури, а також собівартості. Дану технологію синтезу також відносять до методів золь-гель синтезу, які дозволяють отримувати низку КФМ з різними (унікальними) властивостями, а також отримувати кальцій-фосфатні покриття на металевих підкладках [174].

2.2.Методи дослідження

2.2.1. Рентгеноструктурний аналіз

Дослідження кристалічної структури отриманих зразків проводили за допомогою рентгенівського дифрактометра ДРОН-2.0 у режимі зйомки зразка на відбиття з фокусуванням пучка рентгенівських променів за методом Брегга-Брентано [175]. Використовували мідне $K\alpha$ випромінювання із середньою довжиною хвилі $\lambda=1.54178\text{\AA}$. $K\alpha$ випромінювання відфільтровували із характеристичного спектру випромінювання рентгенівської трубки за допомогою Ni фільтру. Прискорююча напруга в даних експериментах складала 30кВ, струм трубки 10мА. Використовували щілини первинного пучка 0.5мм, відбитого - 0.25мм та щілини Соллера з розбіжністю 0.25°. Кути дифракції 2θ вимірювали в інтервалі 5-90°, в залежності від поставленого завдання.

Для визначення фазового складу зразків та розрахунку параметрів кристалічної ґратки утворених фосфатів кальцію використовували безперервний режим зйомки дифрактограм. При цьому швидкості руху детектору рентгенівських променів становили 1/4°/хв і 1/32°/хв відповідно. Дослідження окремих профілів дифракційних ліній проводили з використанням дискретного режиму реєстрації дифракційної картини з

кроком сканування 2θ : 0.01° і часом експозиції 10 сек. Для корекції зміщення нуля дифрактометра зразки знімали з внутрішнім стандартом, в якості якого використовували хімічно чистий Al (99.99 %).

Контрольні дифрактограми від досліджених зразків отримували в Німеччині (університети Бохума та Дуйсбург-Ессена) на рентгенівському апараті Bruker AXS D8 Advance (Siemens, Germany) в режимі зйомки рентгенограм на відбиття (фокусування рентгенівського пучка по методу Брегга-Брентано). Для монохроматизації первинного рентгенівського пучка використовували графітовий монохроматор, який дозволяє отримувати мідне $K\alpha_1$ випромінювання з довжиною хвилі $\lambda=1.5056\text{\AA}$. Прискорююча напруга складала в експериментах 40кВ, струм трубки 30мА. Діапазон кутів дифракції $5-90^\circ$. Зйомку проводили у безперервному режимі сканування кутового діапазону з кроком 0.0143° та часом експозиції 2сек.

2.2.2. ІЧ-спектрометрія

Інфрачервоні (ІЧ) спектри зразків знімали на ІЧ-спектрометрі SPECORD 75IR (Germany) в інтервалі хвильових чисел K : $400-4000\text{cm}^{-1}$ в режимі просвічування (трансмісійна зйомка). Зразки для дослідження готували шляхом пресування суміші 1 мг досліджуваного порошку і 100 мг порошку KBr під тиском 1.6 ГПа протягом 1 хвилини в металевій прес-формі. В якості стандарту для порівняння при записі спектрів використовували полістирол з характеристичними смугами поглинання K : 1602 і 3028 cm^{-1} . Роздільна здатність спектрометра складала 4 cm^{-1} . Отримані ІЧ-спектри порівнювали зі стандартними спектрами для ФК [38].

2.2.3. Відпал зразків

Зразки ФК відпалювали в муфельній електропечі СУОЛ-044/12-М2-У4.2 з високоточним регулятором температури ДРТ-2, що дозволяє

контролювати нагрівання зразків та встановлювати температуру з точністю 0.5°. Максимальна температура відпалу зразків в даних експериментах становила 1400°C. Швидкість нагріву становила 5°/хв. Одиниці вимірювання температури - °C.

2.2.4. Спикання зразків

Зразки для досліджень готували з отриманих порошків шляхом пресування у сталевій пресформі під тиском 100 МПа. Вони мали циліндричну форму діаметром 7 мм та висотою 4 мм. Пресування відпалювали в атмосфері повітря в інтервалі температур від 600 до 1400°C протягом години при кожній заданій температурі. Охолодження зразків після відпалу виконувалось разом із піччю до досягнення нею кімнатної температури.

2.2.5. Дериватографія

Дослідження втрати маси зразків у процесі нагрівання (термогравіметрія, ТГ) та диференціальний термічний аналіз (ДТА) проводили на дериватографі Q-DERIVATOGRAPH (Hungary). Порошок у кількості 0,5 г поміщали в корундовий тигель. В якості стандартного зразку використовували кераміку ГА, спечену при 1150°C. Зразки нагрівали від кімнатної температури до 1000°C при швидкості нагрівання 5°/хв.

2.2.6. Мас-спектрометрія

Десорбцію газів із порошків в процесі нагрівання досліджували за допомогою мас-спектрометра MX-7304. Діапазон масових чисел складав M/Z: 1-200, поріг чутливості по Ar становить 10⁻⁹Па, найбільший робочий тиск в камері мас-спектрометра дорівнює 10⁻³Па. Зразок поміщали в ампулу із нержавіючої сталі, один кінець якої був пов'язаний із системою напуску СНА-2. Зразки нагрівали зі швидкістю 5°/хв від кімнатної температури до 1000°C.

Спектри реєстрували за допомогою електронної системи реєстрації пов'язаною ПК.

2.2.7. Растрова електронна мікроскопія

Морфологічні особливості частинок порошку та зламів кераміки вивчали за допомогою скануючого електронного мікроскопу LEO 1530 Gemini SEM (Germany). Для забезпечення стоку електронів з поверхні на зразки напиляли тонкі плівки золота з паладієм. Найбільше збільшення в експериментах становило $\times 200\,000$.

2.2.8. Рентгенівський фазовий аналіз

Якісний рентгенівський фазовий аналіз зразків виконували шляхом порівняння дифрактограми досліджуваного зразка зі стандартними рентгенограмами з міжнародної бази даних рентгенівської дифракції порошкових зразків ICDD [176]. Для ідентифікації чистих фаз ФК використовували стандарти: ГА – PDF № 9-432, β -ТКФ – № 9-169, α -ТКФ – № 9-348.

2.2.9. Визначення параметрів кристалічної ґратки

Параметри ґратки визначали за допомогою комп'ютерної програми DICVOL06 [177]. Точність визначення параметрів решітки складала $\Delta a = \pm 0.003 \text{ \AA}$, $\Delta c = \pm 0.003 \text{ \AA}$.

2.2.10. Визначення розмірів кристалітів

Розміри наночастинок похідних порошоків, а також частинок спечених зразків та кераміки вимірювали по мікрофотографіям, зробленим з

використанням електронної мікроскопії за допомогою комп'ютерної програми аналізу зображення ImageJ [178].

2.2.11. Визначення щільності

Густина зразків визначали методом гідростатичного зважування у дистильованій воді згідно формули:

$$\rho_{зр} = \frac{m_{зр} \cdot \rho_p}{m_{зр} - m_{зр.p}}, \quad (2.2)$$

де $m_{зр}$ - вага сухого зразку, $m_{зр.p}$ - вага зразку у рідині, ρ_p – густина рідини.

2.2.12. Визначення усадки

Лінійну усадку зразків після відпалу визначали за формулою:

$$\frac{\Delta d}{d} = \frac{d_{кінц}}{d_{поч}}, \quad (2.3)$$

де $d_{поч}$, $d_{кінц}$ - діаметри вихідного зразку та зразку після відпалу (спікання) при фіксованій температурі. Розміри зразків визначали штангенциркулем з точністю 0.05мм.

Об'ємну усадку визначали згідно формули:

$$\frac{V_{кінц}}{V_{поч}} = \frac{d_{кінц}^2 h_{кінц}}{d_{поч}^2 h_{поч}}, \quad (2.4)$$

де $d_{поч}$, $d_{кінц}$ - діаметри вихідного зразку та зразку після спікання при фіксованій температурі, $h_{поч}$, $h_{кінц}$ - висота вихідного зразку та зразку після спікання при фіксованій температурі.

2.2.13. Вимірювання твердості

Вимірювання твердості зразків здійснювались за допомогою мікротвердоміру ПМТ-3, з навантаженням на індентор 200г. В якості індентора використовувалася алмазна пірамідка з кутом 136° . Визначення твердості виконували за шкалою Віккерса відповідно до формули:

$$HV = \frac{2p \sin \frac{\alpha}{2}}{d^2}, \quad (2.5)$$

де p - навантаження на індентор в кг, α - кут алмазної пірамідки, d - діагональ відбитку індентора в мм. При $\alpha=136^\circ$, $p=0.2$ кг формула має наступний вигляд:

$$HV = 1.854 \frac{0.2}{(d \cdot 0.4187 \cdot 10^{-3})^2}, \quad (2.6)$$

Діагональ відбитка індентора вимірювалася за лімбаом. Ціна поділу лімба становила 0.4187 мкм. Перед виміром поверхня зразків шліфувалася, а потім полірувалася алмазною пастою. Значення твердості визначали усередненням величини за 10 вимірами.

2.2.14. Вимірювання електричної ємності, електричного опору та електропровідності

Електричну ємність, електричний опір і відносну діелектричну проникність зразків вимірювали на частотах від 10 до 100 кГц, а також на частоті 2,54 ГГц за допомогою моста Уїтстона. Також проводили вимірювання електричного опору при постійному струмі. Для вимірювання електричного опору електричні контакти, виготовлені з нікелевого дроту, запресовували у зразки. Зразки з'єднували електричними контактами з джерелом напруги 30 В постійного струму. Струм, що проходить по електричному ланцюгу, вимірювали вольтметром В7-27. Електричний опір визначали за формулою:

$$R = \frac{U}{I}, \quad (2.7)$$

де U – напруга, I – струм.

Зразки нагрівали в муфельній печі в інтервалі температур від кімнатної до 1200°C. Швидкість нагрівання зразків становила 1°/хв.

Висновки до розділу 2

Методи досліджень, які наведені у даному розділі є сучасними методами фізики конденсованого стану. Вони дозволяють вирішити наукові задачі, які сформульовані у даній дисертаційної роботи та досягти поставленої мети дослідження. Ці методи дозволяють проводити вимірювання фізичних властивостей та характеристик (механічні, електричні, дослідження морфології та фазового складу частинок, з яких складаються зразки) кальцій-фосфатних матеріалів, а також склад домішок та динаміку їх взаємодії при відпалі зразків, які обумовлюють зміни відповідних характеристик на сучасному світовому рівні.

РОЗДІЛ 3

СКЛАД І СТРУКТУРА КАЛЬЦІЙ-ФОСФАТНИХ ПОКРИТТІВ НА ПІДКЛАДКАХ Ti_3AlC_2 , ОТРИМАНИХ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ СИНТЕЗОМ

3.1. Вступ

Як вже було сказано у розділі 1, ФК широко використовуються в медичній практиці в якості біоматеріалів. Вони мають чудову біоактивність і біосумісність [150]. Імпланти на основі ФК виробляють у вигляді щільних та пористих гранул, зразків циліндричної, прямокутної та сферичної форми шляхом спікання кераміки при температурах 1000-1300°C [114]. Ці матеріали мають, як правило, високу твердість, міцність на стиск. Водночас спечені ФК демонструють високу крихкість і низьку ударну в'язкість (тріщиностійкість) [108]. Остання обставина обмежує області застосування таких матеріалів у медичній практиці кістками та зубами, які мають низькі механічні навантаження [150].

Використання імплантатів, які витримують високі механічні навантаження, вимагає застосування металів та сплавів. Для таких цілей використовують сплави Ті, такі як Ті-6Al-4V, які є найпоширенішими металевими імплантатами для ортопедичних і стоматологічних застосувань [160]. Ці матеріали мають високі механічні характеристики та біосумісні з твердими тканинами та рідинами організму. На їхній поверхні формують КФ-покриття для задовільної фіксації з кістками [161].

Останнім часом для виробництва біоматеріалів були застосовані МАХ фази [179]. Вони мають відмінні механічні властивості, зносостійкість і стійкість до високих температур. Дослідження з використанням МАХ фаз проводились для зміцнення ГА на основі Ti_3SiC_2 [180-182]. Однак дослідження КФ покриттів на МАХ-фазах, які використовувались в якості підкладок, ще не опубліковані в літературі.

В даному розділі представлено результати дослідження структури та складу КФ покриттів на підкладках Ti_3AlC_2 , отриманих золь-гель синтезом.

3.2. Методика формування ГА покриттів на підкладках Ti_3AlC_2 у КФ розчинах

В експериментах використовували зразки МАХ фази Ti_3AlC_2 в якості підкладок. КФ розчин готували методом осадження з водних розчинів. Згідно процедури, описаної у розділі 2. Співвідношення компонентів хімічної реакції підбирали таким чином, щоб отримати на виході реакції ГА ($Ca/P = 1,67$).

Підкладки із Ti_3AlC_2 , які мали розміри 10x10 мм поміщали у КФ розчин на 10 годин, 1 та 3 доби. Після витримки у розчині підкладки виймали та сушили при 60°C протягом 3 діб. Дослідження фазового складу та структури отриманих покриттів виконували після відпалу зразків при температурах 300, 500, 700, 800, 1000 та 1200°C у муфельній печі упродовж 1 години. На отриманих зразках після відпалу проводили дослідження фазового складу за методикою, описаною у розділі 2.

3.3. Результати експериментів із сформованими КФ покриттями на підкладках Ti_3AlC_2

На рис. 3.1 представлено рентгенограми зразків після нанесення КФ покриттів на підкладки Ti_3AlC_2 у КФ розчині упродовж різного часу. Видно, що зразок, який був занурений у КФ розчин упродовж 10 годин демонструє слабкі дифракційні лінії на дифрактограмах, які є характерними для КФ фаз. Зразок, який знаходився у розчині протягом 1 доби показав на рентгенограмах дифракційні лінії в інтервалі кутів 30-33°, характерні для нанокристалічного КДГА. Подальше збільшення часу перебування зразків у розчині до 3 діб має результатом збільшення інтенсивності дифракційних ліній КДГА, що свідчить про збільшення товщини КФ покриття. Крім того, збільшення часу занурення підкладки у КФ розчин не призводить до істотних якісних та кількісних змін згідно даних рентгенографічних досліджень.

Для дослідження фазового складу та формування міцного контакту між підкладкою та КФ покриттям зразки були відпалені в інтервалі температур 300

–1200°C. На рис. 3.2 приведені рентгенограми зразків з КФ покриттями після відпалу при температурах 300-1200°C упродовж 1 години.

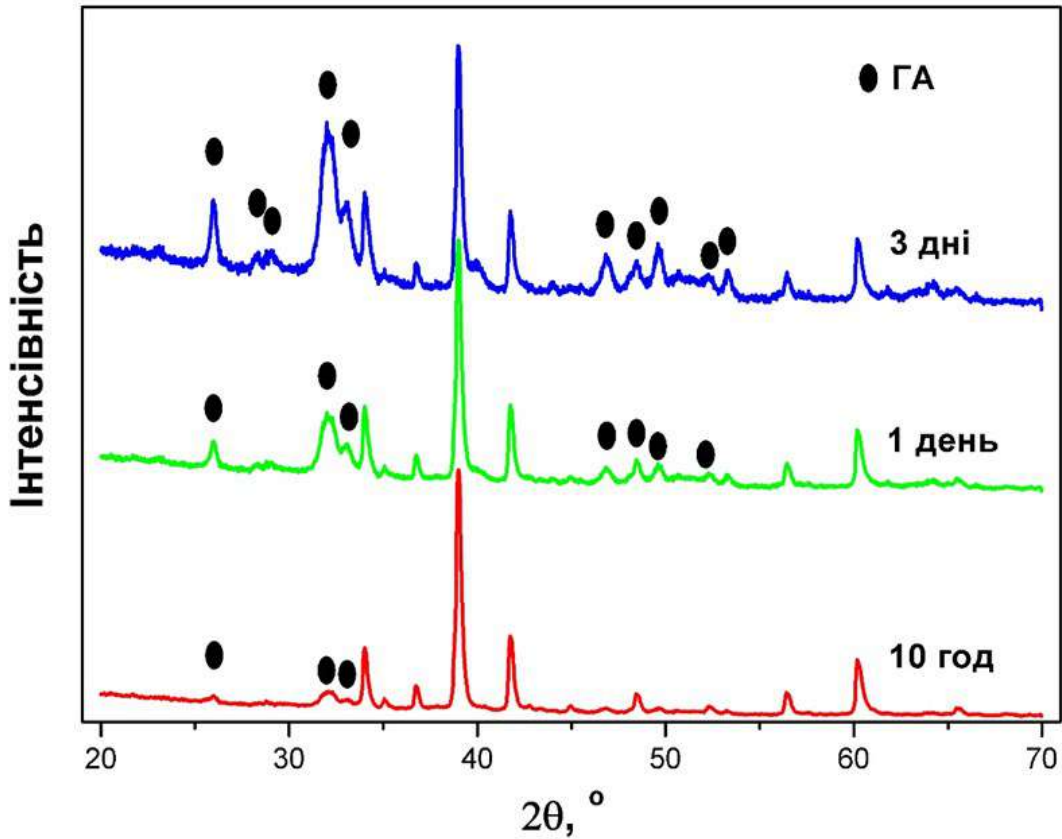


Рис. 3.1. Рентгенограми зразків після нанесення КФ покриттів на підкладках Ti_3AlC_2 у КФ розчинах протягом різного часу.

Вони показали, що КФ покриття містять одну фазу – ГА (PDF № 9-432). Крім того, дані покриття при температурах відпалу до 500°C мають дифракційну картину, характерну для нанокристалічних матеріалів. При температурах більше 700°C, коли активізуються дифузійні процеси масопереносу, дифракційні лінії на рентгенограмах починають зменшуватись за шириною, що дозволяє точно визначити фазовий склад зразків. Збільшення температури відпалу до 1200°C призводить до збільшення інтенсивності відбиття рентгенівських променів від площин у структурі ГА.

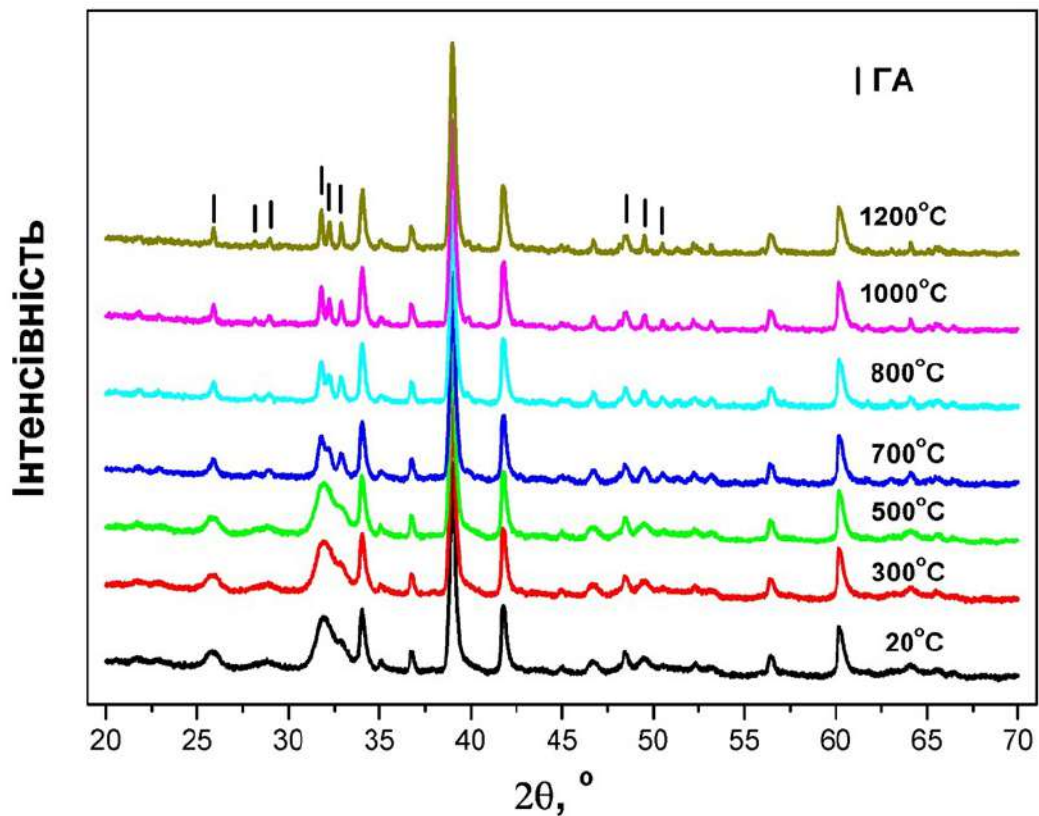


Рис. 3.2. Рентгенограми зразків з нанесеними КФ покриттями після відпалу в інтервалі температур 300 – 1200°C.

3.4. Експериментальні процедури отримання КФ покриттів на підкладках Ti_3AlC_2 у КФ розчинах

Зразки Ti_3AlC_2 виготовляли з порошків TiC та Al при 1350°C і тиску 10МПа протягом 10 хв [183]. КФ покриття наносили на підкладки Ti_3AlC_2 методом золь-гель синтезу. Методика приготування розчину реагентів, який використовували для формування ФК детально описана у розділі 2. Вибір даної реакції синтезу пов'язаний з тим, що синтез осадженням у водних розчинах на основі $Ca(NO_3)_2$ та $(NH_4)_2HPO_4$ дозволяє отримати колоїдні розчини необхідного складу, є простим та економічним, а також розглядається в літературі як метод золь-гель синтезу, придатний до формування КФ покриттів при кімнатних температурах. Компоненти хімічної реакції вибирали

таким чином, щоб отриманий продукт мав стехіометричне відношення Ca/P в інтервалі від 1 до 1,67.

Процес створення покриття КФ на поверхні підкладки Ti_3AlC_2 проводили у ємності з розчином ФК при $19^\circ C$. Підкладки Ti_3AlC_2 мали прямокутну форму довжиною 6 мм і 4 мм заввишки. Підкладки поміщали у ємність з розчином ФК на 3 години, 24 години та 72 години. Після формування покриття зразки доставали із розчинів ФК і сушили при $60^\circ C$ протягом 3 діб. Мікроструктуру КФ покриттів досліджували за допомогою світлового мікроскопу МБС-9. Фазовий склад КФ покриттів досліджено методами рентгенофазового аналізу. Для цього зразки відпалювали при $1000^\circ C$ протягом 1 год в атмосфері повітря. Рентгенограми зразків знімали на дифрактометрі ДРОН-2.0 у мідному $K\alpha$ випромінюванні з $U=30kV$, $I=10mA$ в діапазоні кутів дифракції 2θ : $25 - 55^\circ$. Рентгенофазову ідентифікацію зразків проводили шляхом порівняння рентгенограм зразків із стандартними даними рентгенівської дифракції з бази даних PDF-2 ICDD [176]. Мікроструктуру зразків після нагрівання досліджували за допомогою PEM VEGA 3TESCAM. Елементний аналіз зразків проводили за допомогою методики визначення характеристичних втрат енергії електронів (EDX) в тому ж приладі.

3.5. Результати досліджень КФ покриттів і обговорення

Мікроструктуру покриттів після різного часу формування у розчині ФК показано на рис. 3.3. Покриття, яке утворилося протягом 3 год у розчині (рис. 3.3а), складається з окремих частинок розміром до 100 мкм. Збільшення часу перебування підкладки Ti_3AlC_2 у розчині ФК до 24 год призвело до утворення однорідного покриття (рис. 3.3б) товщиною близько 50-100 мкм. Подальше збільшення часу формування покриття на підкладці Ti_3AlC_2 у розчині має протилежний ефект (рис. 3.3с).

Витримка підкладки Ti_3AlC_2 в розчині ФК впродовж 3 діб приводить до збільшення густини покриття при одночасному відшаровуванні (механічного відділення від покриття) від підкладки. Для дослідження

фазового складу покриттів зразки відпалювали при 1000°C протягом 1 год. в атмосфері повітря. Рентгенограми зразків, записані після відпалу, показані на рис. 3.4.

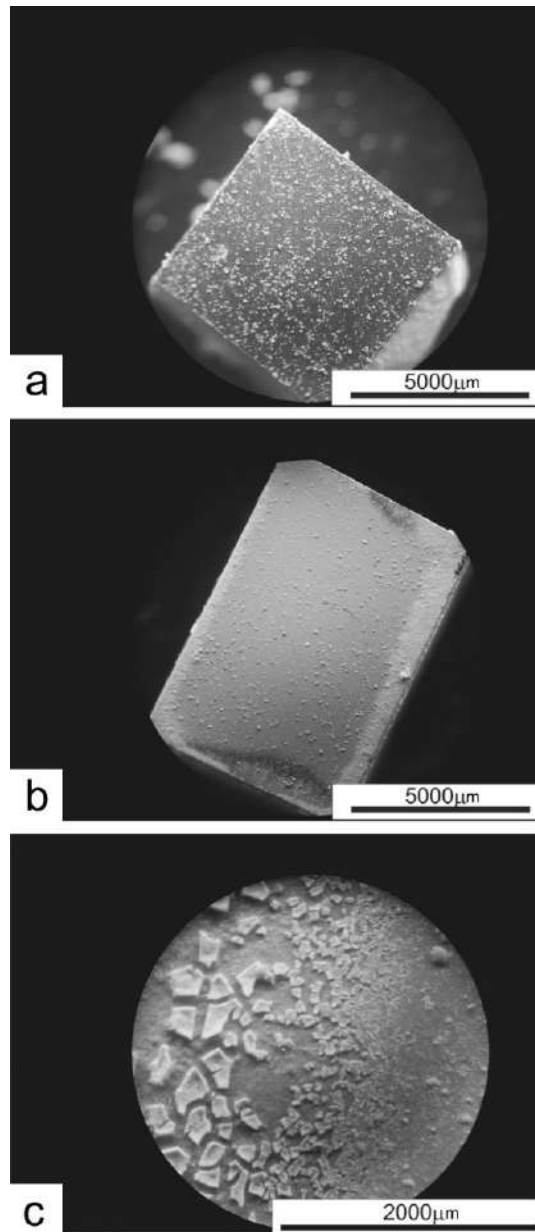


Рис. 3.3. Оптична мікроскопія покриттів ФК на підкладці Ti_3AlC_2 після 3 год (a), 24 год (b) і 72 год (c) осадження в розчині ФК [183].

Покриття, утворене впродовж 3 годин у розчині ФК (рис. 3.4), містить три фази: $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ (PDF № 41-0489), Ti_3AlC_2 (PDF № 52-0875) і TiO_2 (PDF № 21-1272). Поява $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ пов'язана з утворенням CaHPO_4 у вихідному покритті, який потім перетворюється на $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ при високій температурі, відповідно до реакції:



Поява TiO_2 у зразках відбувається за рахунок окислення Ti при відпалі. Збільшення часу утворення покриття в розчині ФК призводить до збільшення співвідношення Ca/P покриття. На рентгенограмі зразка після 24 годин витримки в розчині ФК (рис. 3.4) виявлено чотири фази: $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ (PDF № 41-0489), $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ (PDF № 9-0169), Ti_3AlC_2 (PDF № 52-0875) і TiO_2 (PDF № 21-1272).

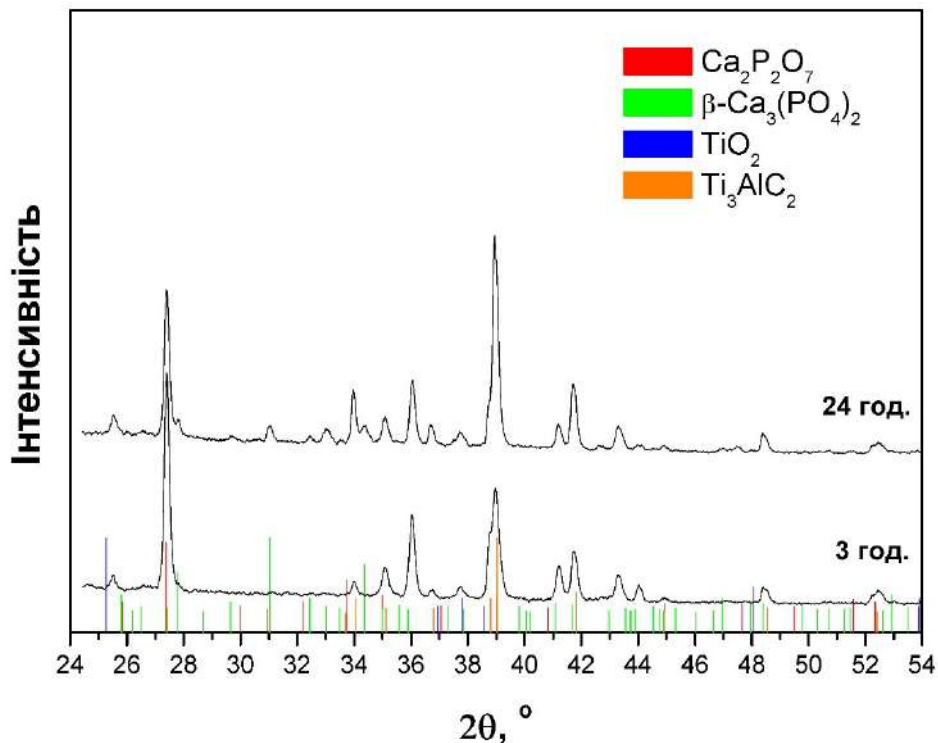


Рис. 3.4. Рентгенограми покриттів ФК на підкладках Ti_3AlC_2 після 3 і 24 годин осадження в розчині ФК [183].

Ця тенденція вказує на те, що співвідношення Ca/P покриття підвищується від 1 (CaHPO_4) до 1,5 ($\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$) зі збільшенням часу витримки зразків у розчині ФК від 4 год до 24 год. Ці дані добре узгоджуються з результатами елементного аналізу, отриманими за допомогою EDX аналізів (табл. 3.1, 3.2). Співвідношення Ca/P покриття після витримки зразка в розчині ФК протягом 3 годин (табл. 3.1) дає значення близько 1,0, що відповідає

CaHPO_4 , у якого цей коефіцієнт дорівнює 1,0. Співвідношення Ca/P покриття після витримки зразка в розчині ФК протягом 24 годин (табл. 3.2) дає значення близько 1,71, що відповідає наявності $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$. Для останнього це співвідношення дорівнює 1,5.

Мікроструктуру покриття після витримки в розчині ФК упродовж 24 годин та подальшого відпалу при 1000°C показано на рис. 3.5.

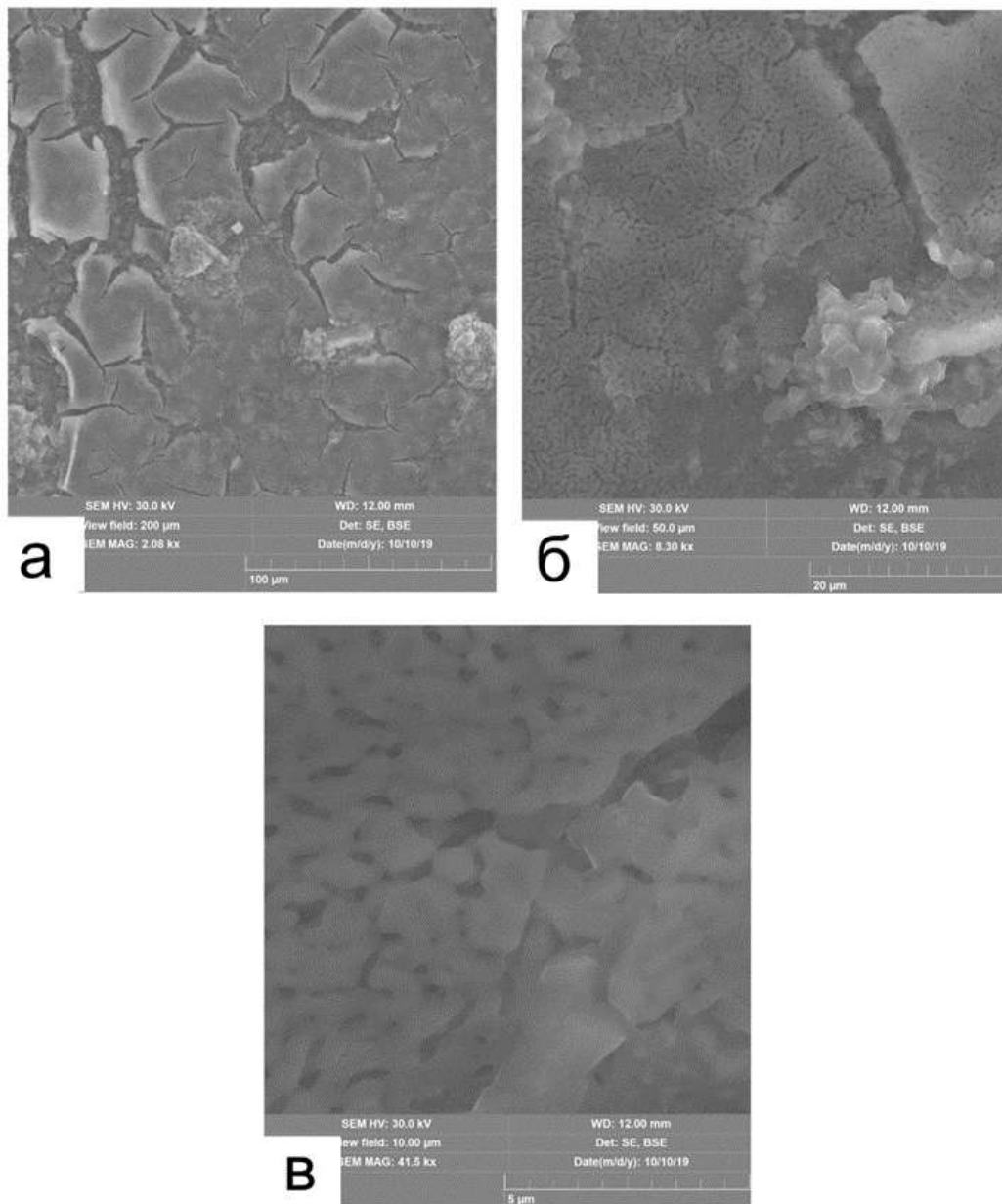


Рис. 3.5. Зображення СЕМ покриття на підкладках Ti_3AlC_2 після 24 годин осадження в розчині ФК. Збільшення відповідає шкалі 100 (а), 20 (б) і 5 мкм (в) [183].

Видно, що покриття містить тріщини та має пористу структуру (мікро- та нанопори). Розміри частинок після відпалу покриття лежить у межах від 0,1 до 1 мкм.

Таблиця 3.1

Елементний склад покриттів на підкладках Ti_3AlC_2 , отриманих після 3 годин осадження в розчині ФК, розрахований за даними EDX аналізу [183]

Елемент	Атомний номер	Масова концентрація, мас. %	Атомна концентрація, ат. %	Похибка, %
O	8	44,15	63,45	5,57
Al	13	8,18	6,97	0,45
P	15	8,89	6,60	0,40
Ca	20	17,11	9,81	0,54
Ti	22	11,53	5,54	0,35

Таблиця 3.2

Елементний склад покриттів на підкладках Ti_3AlC_2 , отриманих після 24 годин осадження в розчині ФК, розрахований за даними EDX аналізу [183]

Елемент	Атомний номер	Масова концентрація, мас. %	Атомна концентрація, ат. %	Похибка, %
C	6	2,20	4,33	0,50
O	8	42,35	62,52	5,26
Al	13	7,45	6,52	0,40
P	15	6,13	4,67	0,27
Ca	20	13,58	8,00	0,42
Ti	22	28,30	13,96	0,80

Враховуючи біоактивність та біосумісність отриманого покриття, присутність обох фаз ФК (β -ТСР і CaHPO_4) є задовільним результатом, оскільки ці сполуки мають біоактивні властивості, широко використовуються для виробництва КФ цементів і біокераміки. Для покращення фіксації КФ покриттів на підкладках Ti_3AlC_2 передбачається створювати жорстку поверхню за допомогою хімічного правління або використання абразивних матеріалів. Для майбутніх досліджень також можна рекомендувати спробувати виконати нанесення покриттів ФК на підкладки Ti_3AlC_2 за технологією магнетронного напилення.

Висновки до розділу 3

1. Вперше золь-гель методом отримано кальцій-фосфатні покриття на підкладках Ti_3AlC_2 .
2. Показано, що фазовий склад покриття залежить від часу витримки зразків у розчині фосфату кальцію. Фазовий склад покриттів змінюється від CaHPO_4 після 3 год витримки в розчині до $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ через 24 год.
3. Час витримки зразків у розчині фосфату кальцію впливає на товщину покриття. Встановлено, що оптимальним є 24 год утворення покриття в розчині фосфату кальцію.
4. Покриття мають пористу структуру, яка повинна сприяти утворенню щільного контакту металевих імплантатів з кісткою.
5. Вперше отримано ГА покриття на підкладках Ti_3AlC_2 . Показано, що найбільш оптимальною товщиною для КФ покриття є 50 мкм, а структура покриття повинна відповідати ГА та (або) β -ТКФ.
6. Вперше показано, що найбільш оптимальним методом одержання ГА покриттів на МАХ фазах типу Ti_3AlC_2 є одержання покриття методом

осадження з водних розчинів шляхом поміщення підкладки у розчин (золь-гель метод) на час до 3 діб.

7. Вперше показано, що отримані в результаті експериментів покриття мають структуру нанокристалічного ГА, ступінь кристалічності якого збільшується з температурою відпалу до 1200°C.

РОЗДІЛ 4

ЕЛЕКТРИЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ КАЛЬЦІЙ-ФОСФАТНОЇ КЕРАМІКИ З ДОМІШКАМИ

4.1. Вступ

Даний розділ присвячений дослідженням електричних характеристик КФМ. Останнім часом збільшився інтерес до дослідження електричних характеристик ГА [165-167]. Було показано, що ГА має сегнетоелектричні властивості і може використовуватися як електретний елемент (накопичення заряду на поверхні) [141-144]. Електричні властивості також важливі для підвищення біоактивності КФ біоматеріалів, оскільки вони сприяють більш надійному та ефективному вrostанню кісткової тканини в імплантат [147].

Більшість цитованих у літературі робіт присвячена електричним властивостям стехіометричного ГА. У той же час інформації про вплив стехіометрії складу зразка на електричні характеристики недостатньо. У даній роботі досліджено електричні характеристики кальцій-фосфатних матеріалів після відпалу в інтервалі температур від кімнатної до 1200°C.

4.2. Матеріали та методи підготовки зразків.

Синтез кальцій-фосфатних матеріалів проводили на основі хімічної реакції, описаної у розділі 2. Концентрацію реагентів реакції обирали такою, щоб отримати стехіометричне співвідношення Ca/P рівним 1,67. З отриманого висушеного продукту синтезу виготовляли порошок шляхом подрібнення. З порошку пресували циліндричні таблетки діаметром 7 мм і висотою 5 мм.

Досліджувані зразки відпалювали в муфельній печі в інтервалі температур від кімнатної до 1200°C протягом 1 години. Після кожної температури відпалу зразки досліджували методами XRD, ІЧ-спектроскопії, мас-спектрометрії.

Ємність, електричний опір і відносну діелектричну проникність зразків вимірювали за допомогою моста Уїтстона.

Ці вимірювання проводилися на частотах від 10 до 100 кГц, а також на частоті 2,54 ГГц.

Рентгеноструктурний аналіз проводили на рентгенівському дифрактометрі ДРОН-2 у $K\alpha$ -випромінюванні (прискорювальна напруга 30 кВ, анодний струм 10 мА). Рентгенограми досліджуваних зразків для ідентифікації фаз порівнювали з дифрактограмами еталонів бази даних PDF [176].

Мас-спектрометрію продуктів розкладу домішок при нагріванні проводили на мас-спектрометрі МХ-7304. ІЧ-спектроскопію зразків проводили на ІЧ-спектрометрі Specord 75 IR (Німеччина).

4.3. Результати і обговорення.

На рисунку 4.1 приведено рентгенограми зразків після відпалу при різних температурах [184].

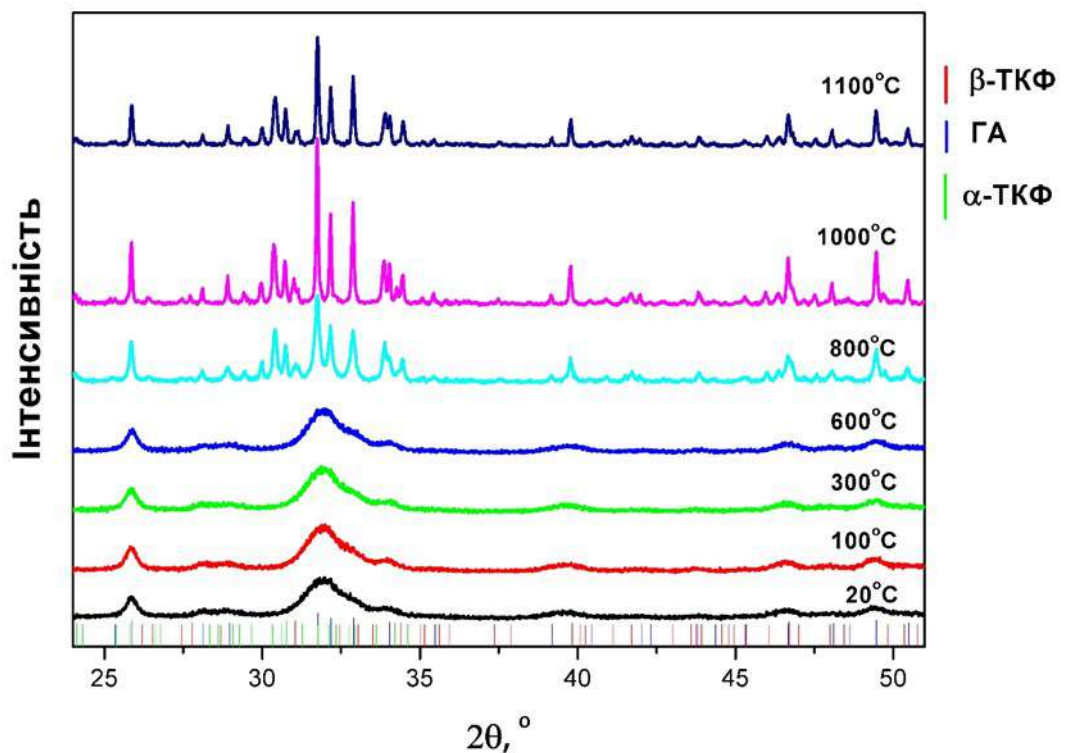


Рис. 4.1. Рентгенограми зразків після відпалу при різних температурах [184].

Вони показують, що вихідний зразок є нанорозмірним матеріалом фосфату кальцію. Дифракційні лінії в інтервалі кутів дифракції 30-35° практично не розділяються, що є характерною особливістю нанокристалічних кальцій-фосфатних матеріалів [26]. Такі рентгенограми спостерігалися до температури відпалу 800°C, коли в зразках відбуваються активні дифузійні процеси масопереносу та росту частинок. При температурі 800°C рентгенограми показують дифракційні лінії, що належать ГА та α -трикальційфосфату (α -ТКФ). Зразки зберігають таку структуру до температури відпалу 1200°C. Ці результати вказують на те, що вихідні кальцій-фосфатні матеріали є нестехіометричними за складом. Під час відпалу при температурах понад 800°C КДГА розкладається на ГА та α -ТКФ.

Дані ІЧ-спектроскопії (рис. 4.2) показують, що вихідні зразки фосфату кальцію містять велику кількість води, адсорбованої на поверхні наночастинок, хімічно зв'язаної з поверхнею та розташованої всередині кристалічної решітки НА.

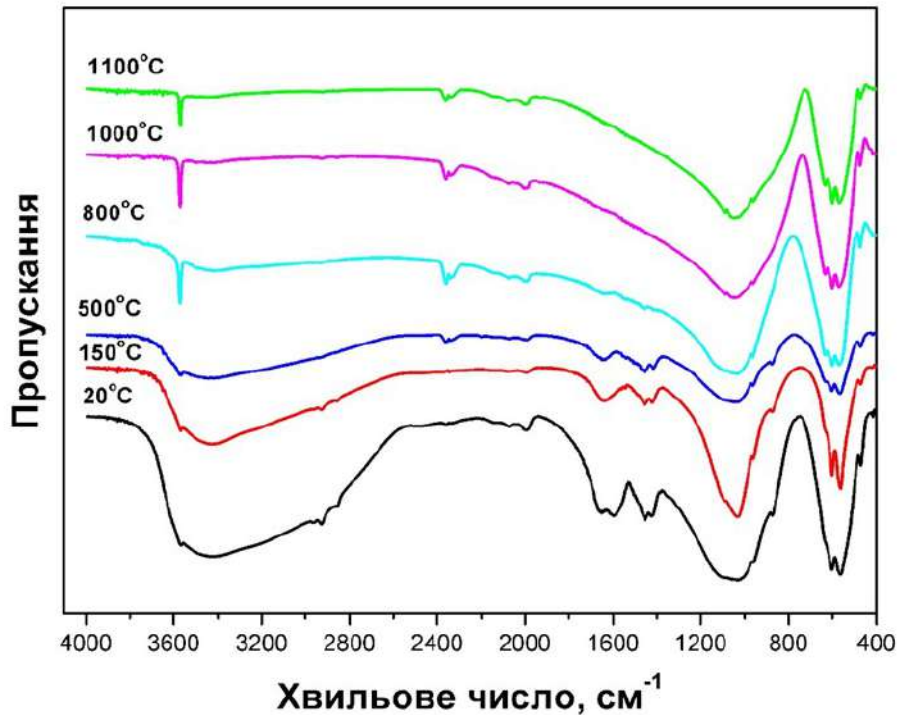


Рис. 4.2. ІЧ-спектроскопія зразків після відпалу при різних температурах [184].

Крім того, спектри також містять смуги поглинання в інтервалі 1400-1465 см^{-1} , а також 1500-1550 см^{-1} , які належать іону CO_3^{2-} , який також заміщує як групи PO_4^{3-} , так і групи OH^- в середині кристалічної ґратки ГА [74]. Ці смуги поглинання присутні на ІЧ-спектрах до температури відпалу 800 $^{\circ}\text{C}$. Ці результати добре корелюють з даними про десорбцію газоподібних продуктів під час відпалу досліджуваних зразків (рис. 4.3).

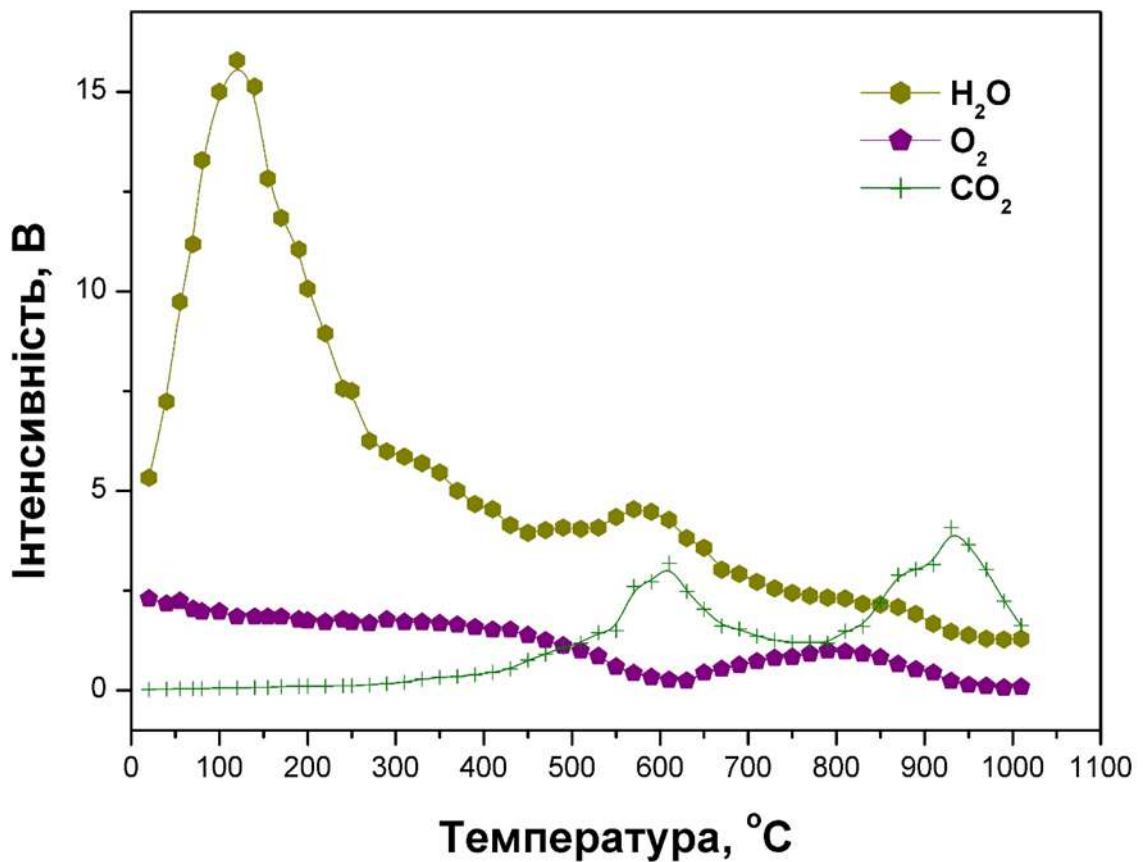


Рис. 4.3. Мас-спектри десорбції газоподібних продуктів під час відпалу досліджуваних зразків [184].

Мас-спектри показують інтенсивний максимум в інтервалі температур від 40 до 300 $^{\circ}\text{C}$, пов'язаний з виділенням води з поверхні частинок ФК. Крім того, також реєструється виділення води в інтервалі температур від 250 до 450 $^{\circ}\text{C}$, а також в інтервалі від 450 до 650 $^{\circ}\text{C}$. Останні два піки пов'язані з розкладанням гідрофосфату кальцію (CaHPO_4) з утворенням молекул води в

зазначеному інтервалі, а також з розкладанням нітратних домішок, що залишилися в результаті хімічної реакції синтезу ГА.

Також на Мас-спектрах спостерігаються піки виділення вуглекислого газу в інтервалі від 400 до 700°C, а також в інтервалі від 800 до 1000°C. Перший пік виділення пов'язаний із ґратковими реакціями взаємодії молекул H_2O та $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ [93]. Другий пік емісії CO_2 пов'язаний з розкладанням іонів CO_3^{2-} при температурах від 800 до 1000°C. Внаслідок останнього процесу кристалічна решітка ГА звільняється від іонів CO_3^{2-} [93].

Описані вище процеси відображаються на залежності електричних властивостей від температури відпалу. Зокрема, залежність відносної діелектричної проникності від температури відпалу (рис. 4.4) також є немонотонною.

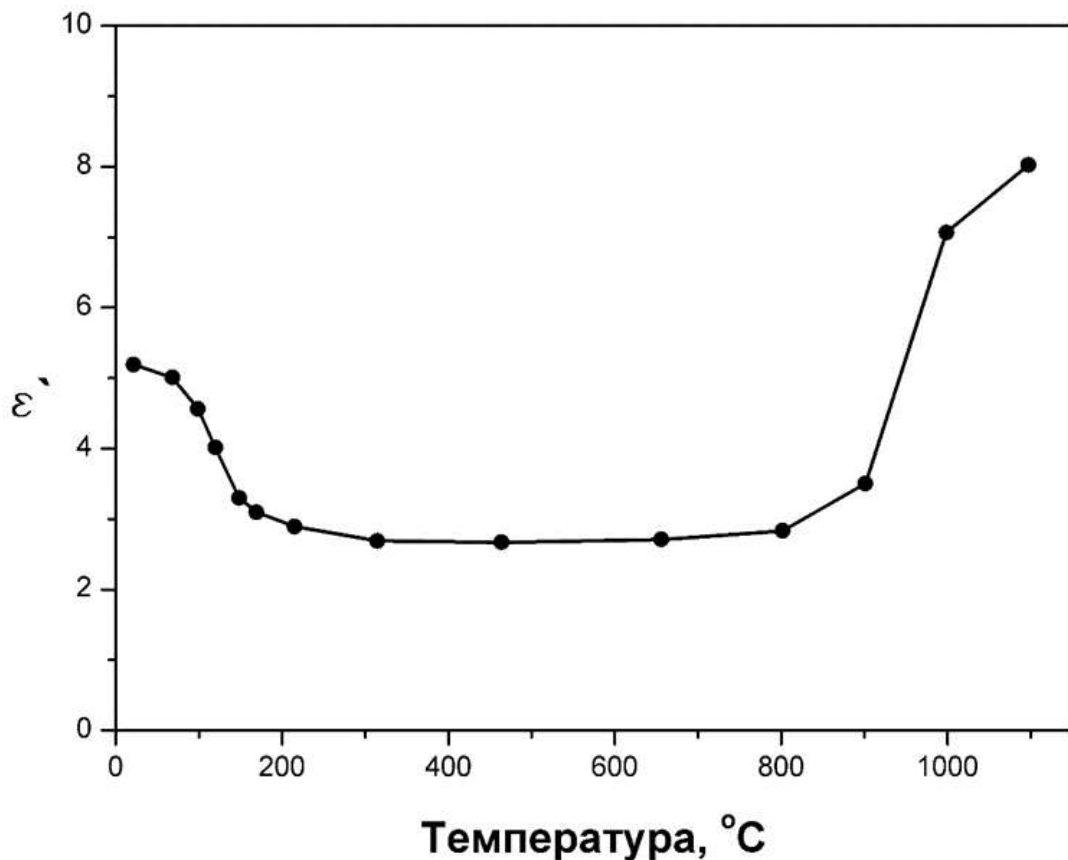


Рис. 4.4. Залежність відносної діелектричної проникності від температури відпалу [184].

Зменшення діелектричної проникності в інтервалі температур від кімнатної до 200°C пов'язане з вивільненням молекул H_2O з поверхні наночастинок [93], а також із кристалічної решітки ГА [93]. У цьому інтервалі температур також спостерігається зменшення електричної ємності зразків (рис. 4.5).

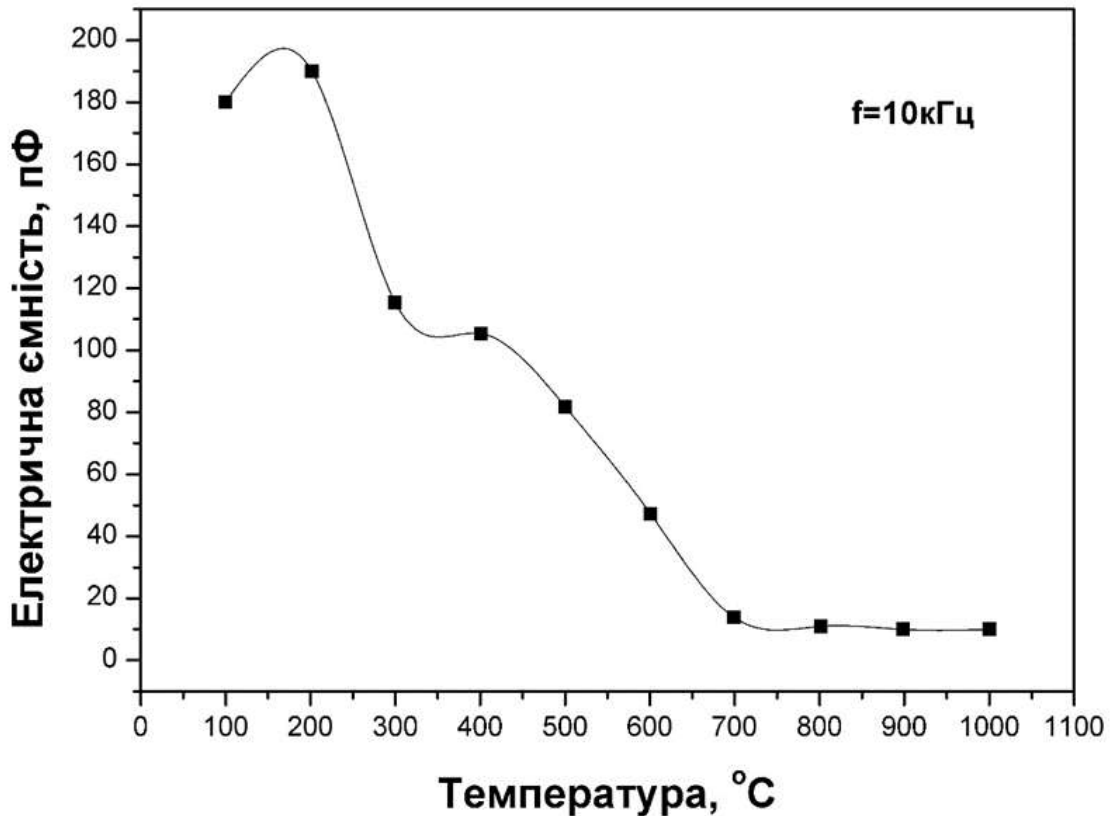


Рис. 4.5. Електрична ємність зразків після нагрівання при різних температурах [184].

Крім того, дана залежність не є монотонною в інтервалі температур від 300 до 700°C, що можна пов'язати з розпадом іонів HPO_4^{2-} , які присутні в структурі КДГА [2]. Таку ж тенденцію можна спостерігати на залежності електричного опору зразків від температури відпалу, знятих на різних частотах (рис. 4.6) [184].

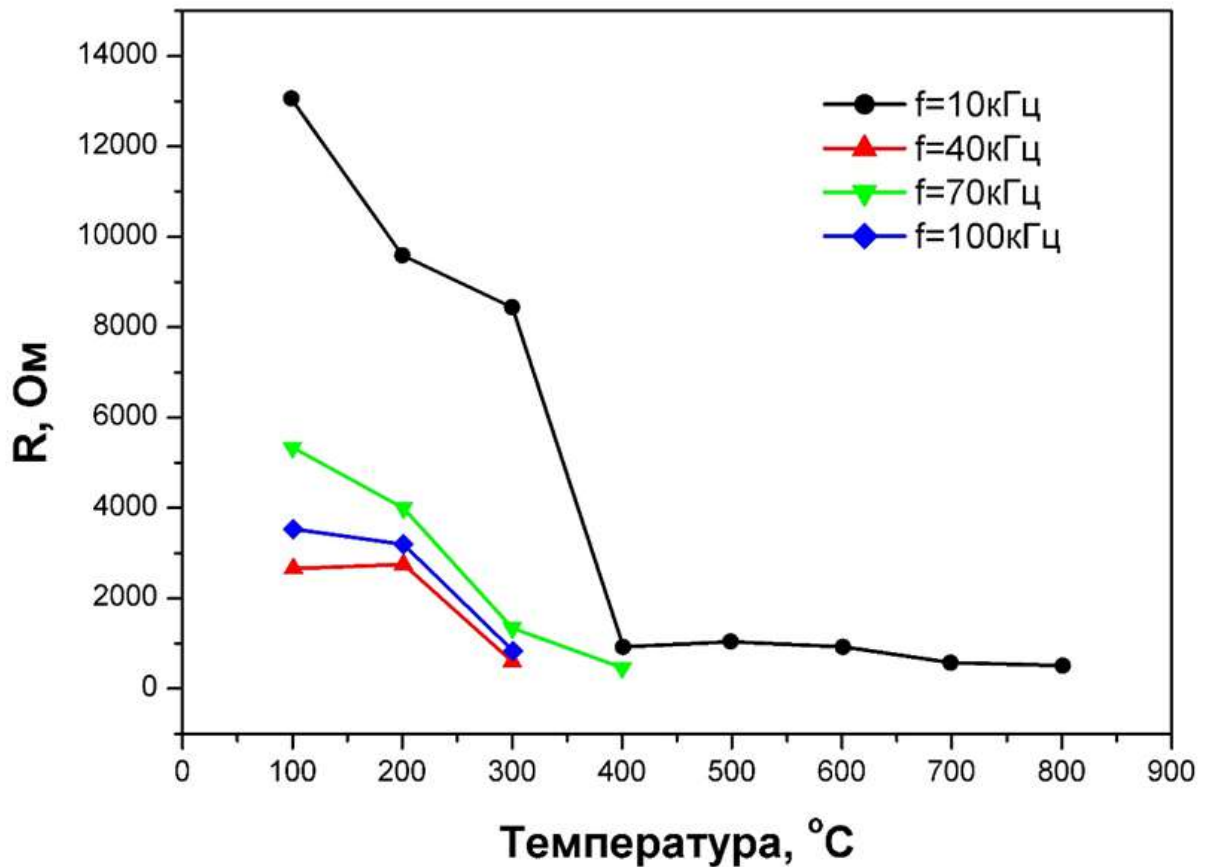


Рис. 4.6. Залежність електричного опору зразків від температури відпалу, знята на різних частотах [184].

В інтервалі температур від 800 до 1100°C зміни електричної ємності та електричного опору закінчуються (рис. 4.5, рис. 4.6). У цьому інтервалі температур відбувається спікання пресувань і утворення щільної кераміки ФК [111].

Ущільнення зразків під час спікання супроводжується підвищенням відносної діелектричної проникності (рис. 4.4), оскільки утворюється структура з задовільними фізико-хімічними властивостями по відношенню до вихідних пресувань.

4.4. Дослідження електричного опору фосфатів кальцію при постійному струмі

Як було показано вище, найбільш вагомими параметрами, що впливають на структуру ФК, є стехіометрія, наявність домішок, а також термічна стабільність [114]. Синтезований ГА дуже часто має структуру кальцій-дефіцитного гідроксиапатиту (КДГА). Внаслідок цього при нагріванні від кімнатної температури до 1000°C він розкладається з утворенням кальцій-фосфатних фаз [22].

За своїми електричними властивостями ГА є діелектриком [131]. Він також має потенціал для застосування в якості газового сенсору та електретних матеріалів [166, 169, 170].

Електричні властивості біоматеріалів відіграють ключову роль у формуванні нової кісткової тканини після імплантації [152]. Відомо, що електричні властивості апатитів є важливим параметром у зв'язку з наявністю домішок у зразках. В літературі наведені залежності електропровідності ГА на різних частотах [135].

Водночас недостатньо відомостей про залежність електричного опору ГА від температури при проходженні через зразки постійного струму. Тому наступний крок досліджень було присвячено вивченню електричного опору ГА постійному струму в інтервалі температур від кімнатної до 1200°C за рахунок наявності домішок.

Зразки для дослідження були отримані за технологією, описаною у главі 2 та пункті 4.2. Компоненти хімічної реакції підбирали в кількостях, необхідних для отримання стехіометричних зразків ГА (Ca/P=1,67).

Для вимірювання електричного опору, електричні контакти, виготовлені з нікелевого дроту, запресовували у зразки. Електричні контакти зразків з'єднували з джерелом постійного струму при напрузі 30 В [185]. Струм, що проходить по електричному ланцюгу, вимірювали вольтметром В7-27.

Зразки нагрівали в муфельній печі в інтервалі температур від кімнатної до 1200°C. Швидкість нагрівання зразків становила 1°/хв. Дослідження фазового складу зразків проводили після відпалювання в інтервалі температур від кімнатної до 1200°C.

Рентгенографічні дослідження, ІЧ-спектроскопію, мас-спектрометрію зразків виконували згідно методик, описаних у розділі 2.

4.5. Результати і обговорення

На рис. 4.7 наведено залежності електричного опору від температури відпалу в інтервалі температур від кімнатної до 1200°C [185].

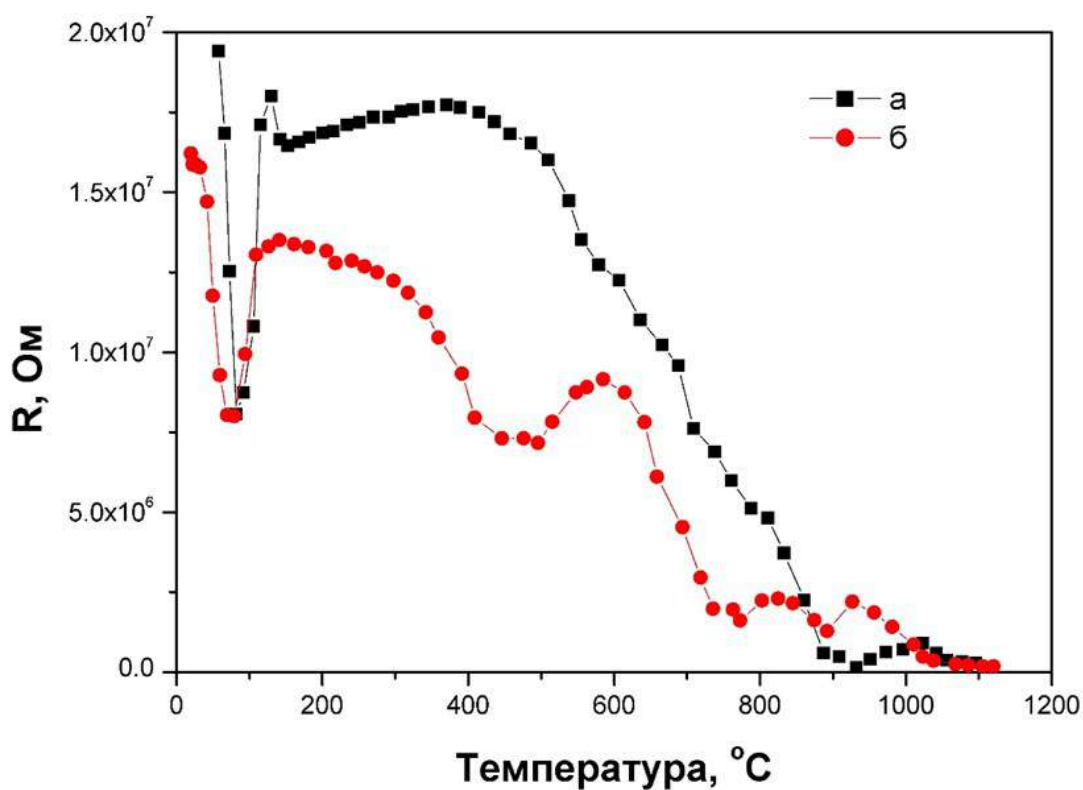


Рис. 4.7. Залежності електричного опору від температури відпалу в інтервалі температур від кімнатної до 1200°C [185].

Дослідження проводили на двох типах зразків. Перший (рис. 4.7а) очищали від домішок чотири рази, другий (рис. 4.7б) - двічі. Вони

демонструють, що криві опору є немонотонними і мають мінімуми в діапазоні температур від 60 до 160°C (рис. 4.7а, б). Другий зразок (рис. 4.7б) також має додаткові мінімуми в діапазоні температур від 400 до 600°C, а також в діапазоні 700-850°C.

Така поведінка кривих електроопору, очевидно, пов'язана з наявністю домішок у досліджуваних зразках ГА. Це припущення підтверджено результатами мас-спектрометричних досліджень газоподібних продуктів, які утворюються при розкладанні домішок у зразках, очищених від домішок протягом двох циклів (рис. 4.8).

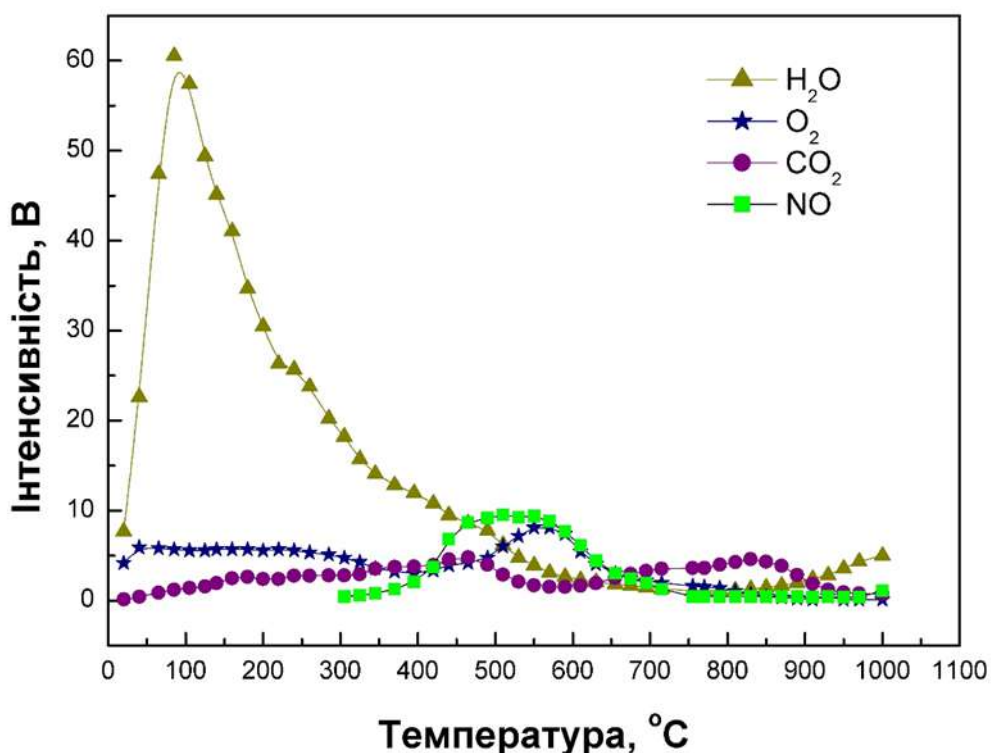


Рис. 4.8. Мас-спектрометрія газоподібних продуктів із зразка ГА, очищеного від домішок в діапазоні температур від кімнатної до 1000°C [185].

Мас-спектри досліджуваного зразка демонструють найбільш інтенсивний пік виділення води в діапазоні температур від кімнатної до 200°C.

В діапазоні температур від 400 до 600°C на мас-спектрах спостерігаються піки виділення NO та O₂, які пов'язані з розкладанням

$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, який присутній у зразках в якості домішок. Ця сполука є одним із компонентів хімічної реакції синтезу ГА [60]. Його наявність означає, що реакція хімічного синтезу не пройшла повністю. Тому в цьому діапазоні температур на мас-спектрах присутні продукти його термічного розкладання.

Крім того, в діапазоні температур від 700 до 900°C мас-спектри зразків містять піки емісії CO_2 , пов'язані з розпадом іонів CO_3^{2-} , що входять до кристалічної ґратки ГА [93]. Ці піки також можна спостерігати на кривих електричного опору зразків (рис. 4.7 а, б) у тому ж діапазоні температур.

Незважаючи на наявність домішок у досліджуваних зразках, рентгенограми зразків (рис. 4.9) демонструють наявність однофазного ГА. Це свідчить про те, що досліджувані зразки є стехіометричними за фазовим складом.

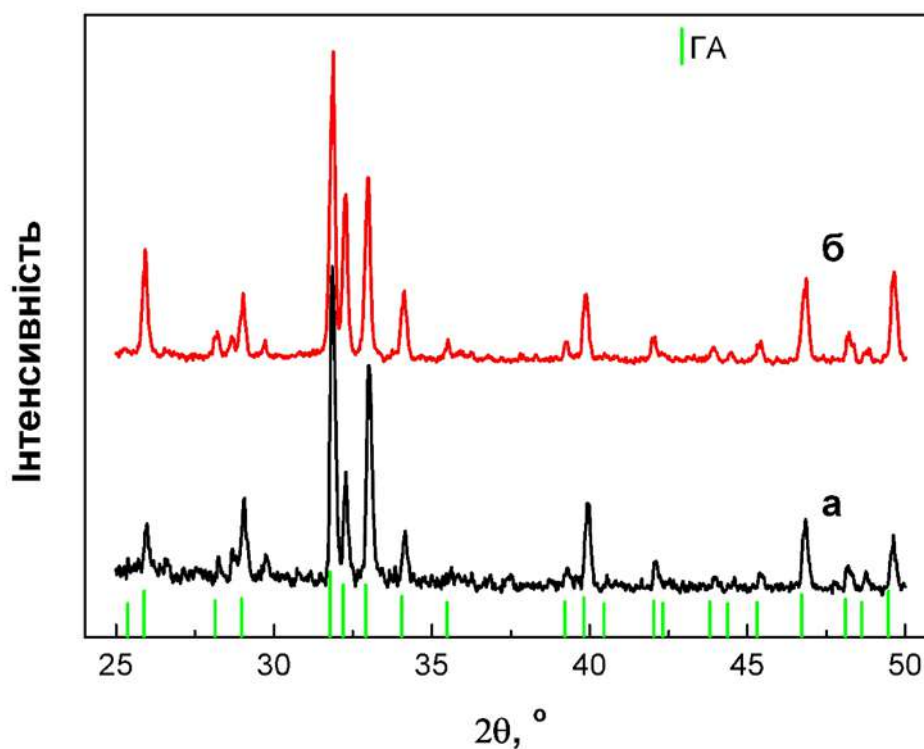


Рис. 4.9. Рентгенограми зразків після відпалу при 1100°C протягом 1 години [185].

Наявність домішок у зразках також підтверджено результатами ІЧ-спектроскопії зразків (рис. 4.10). Вони мають смуги поглинання в діапазоні хвильових чисел: 1410-1465 і 1500-1550 см^{-1} , що пояснюється присутністю іонів CO_3^{2-} в кристалічній структурі ГА.

ІЧ-спектри також мають смугу поглинання при 1385 см^{-1} , пов'язану з присутністю груп NO_3^- , які утворюють структури $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ і NH_4NO_3 [60]. Ця смуга присутня лише для зразків, які пройшли два цикли очищення від домішок (спектри на рисунках позначені літерою «б»).

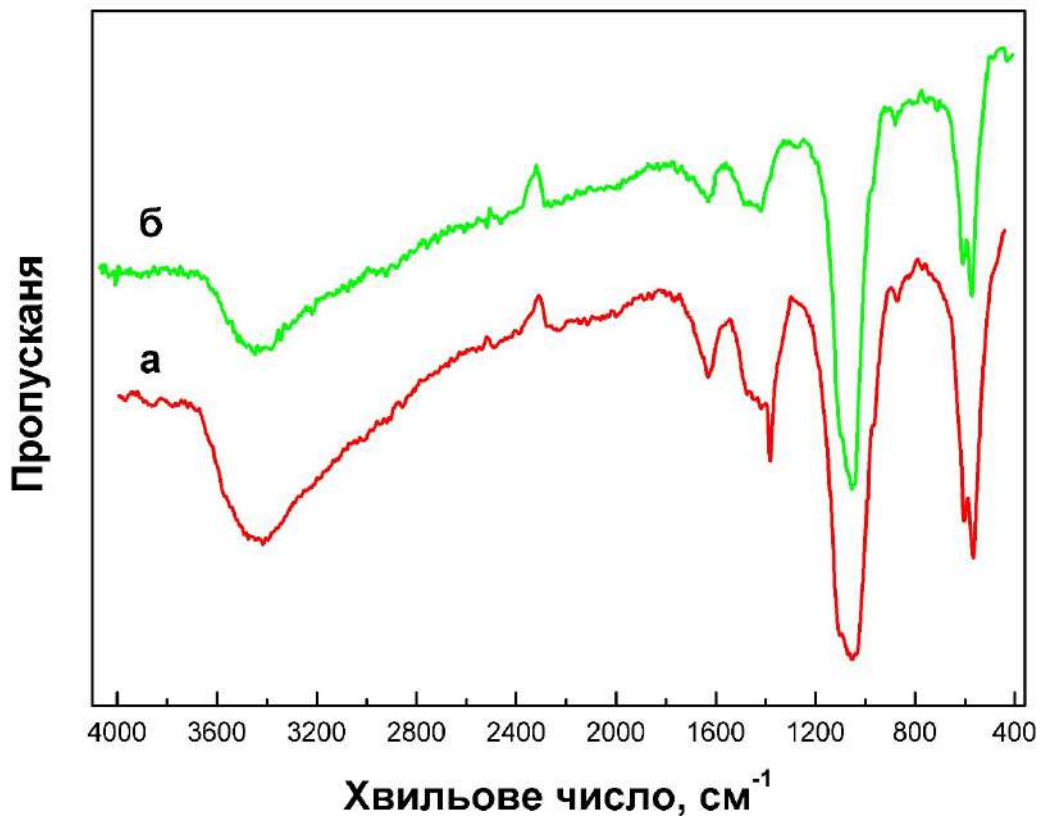


Рис. 4.10. ІЧ-спектри зразків з домішками (а) та очищеного від домішок (б) [185].

Для перевірки припущення про вплив домішок на температурну залежність електричного опору були проведені повторні вимірювання

залежності електричного опору від температури відпалу на тих же зразках і в тих же діапазонах температур.

Результати показали, що на кривих електричного опору (рис. 4.11) відсутні ознаки домішок (рис. 4.10 а, б). Це свідчить про те, що досліджувані зразки були очищені від домішок під час відпалу у першому експерименті.

Оскільки ГА має діелектричні властивості [132], а для діелектриків залежність опору від температури описується експоненціальним законом [136], розраховано енергії активації дифузійних процесів переносу іонів, відповідальних за процеси електропровідності в таких зразках:

$$R = R_0 e^{\frac{E}{k_B T}} \quad (1)$$

де – R_0 – електричний опір при 0°C , E – енергія активації, k_B – стала Больцмана. Результати розрахунку представлені у вигляді графіка Арреніуса (рис. 4.12) [185].

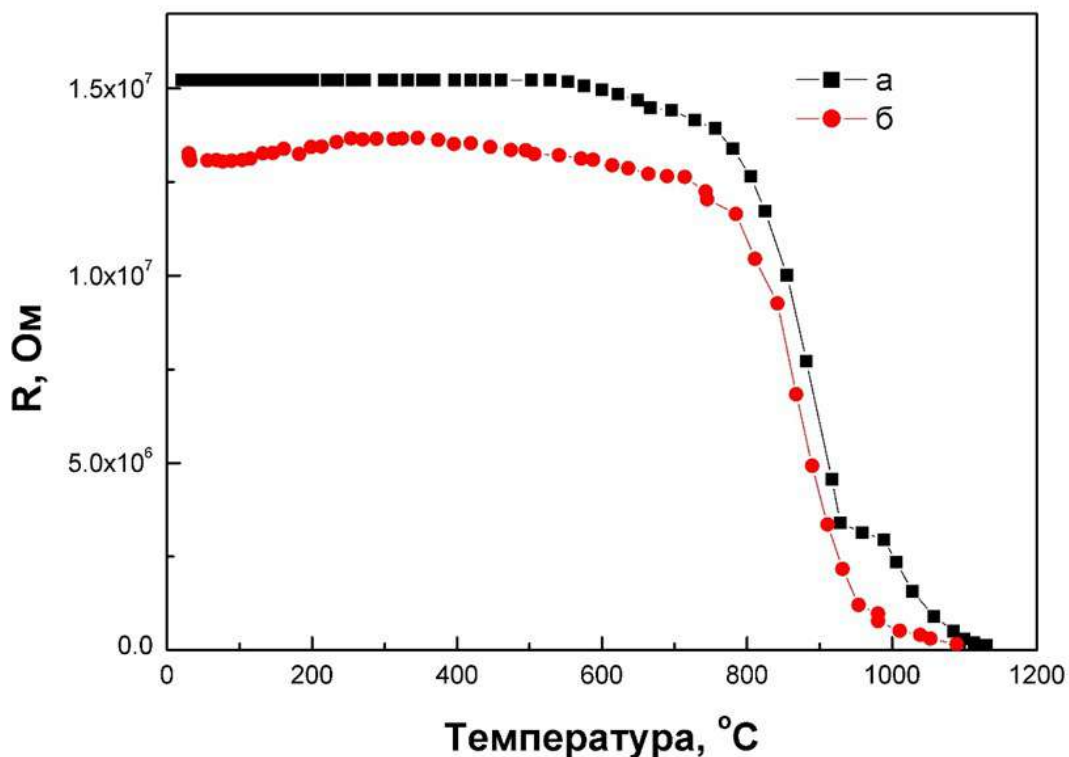


Рис. 4.11. Повторні дослідження залежності електроопору від температури відпалу в інтервалі температур від кімнатної до 1200°C [185].

У цих експериментах енергія активації процесів переносу іонів становила 2,95 і 3,84 еВ для обох зразків відповідно. Ці дані відповідають значенням, наведеним у літературі [131].

Основний механізм електропровідності ГА пов'язаний з рухом OH^- груп вздовж осі c кристалічної ґратки ГА [131,132]. Передбачається що, дана модель справедлива і для цих зразків.

Однак дане дослідження показує значний вплив домішок, таких як нітратні сполуки та карбонатні іони в середині кристалічної решітки ГА, на залежність електричного опору від температури відпалу.

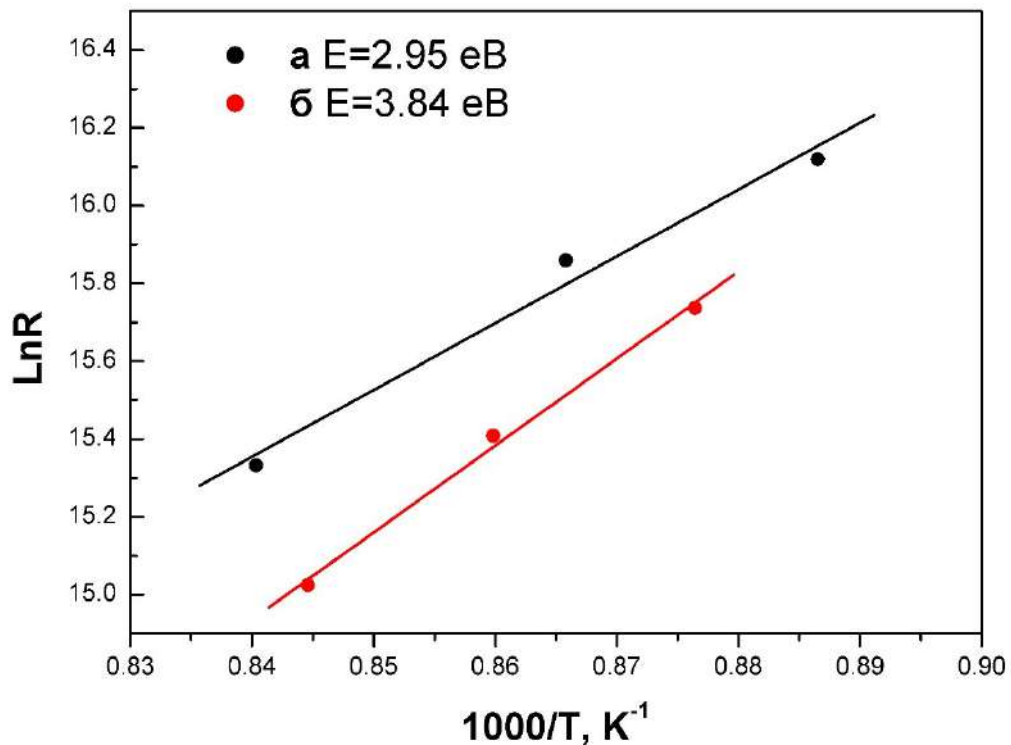


Рис. 4.12. Графік Арреніуса для розрахунку енергетичної активації дифузійних процесів переносу іонів, відповідальних за процеси електропровідності в досліджуваних зразках [185].

Висновки до розділу 4.

На підставі проведених вимірювань можна зробити наступні висновки.

1. Проведено дослідження електричних характеристик кальцій-фосфатних матеріалів в інтервалі температур від кімнатної до 1200°C.
2. Встановлено, що вихідні зразки мають структуру КДГА, який розкладається з утворенням ГА та α -ТКФ при температурах понад 800°C.
3. Показано, що електрична ємність, електричний опір, а також відносна діелектрична проникність зразків змінюються відповідно до десорбції води з поверхні наночастинок кальцій-фосфатних матеріалів, а також із кристалічної решітки, розкладання гідрофосфату кальцію та взаємодії отриманих продуктів з CO₂, а також у результаті вивільнення іонів CO₃²⁻ з кристалічної ґратки ГА.
4. Спінання кальцій-фосфатної кераміки супроводжується підвищенням відносної діелектричної проникності.
5. Проведено дослідження залежності електричного опору зразків гідроксиapatиту від величини постійного струму в діапазоні температур від кімнатної до 1200°C. Показано, що на електричний опір суттєво впливає наявність у зразках домішок, які призводять до появи мінімумів.
6. Встановлена наявність у досліджуваних зразках нітратних домішок, пов'язаних із наявністю залишкових продуктів хімічної реакції синтезу гідроксиapatиту, а також карбонатних іонів у кристалічній ґратці ГА.
7. Визначено енергію активації процесів переносу іонів у зразках гідроксиapatиту при високих температурах. Знайдені значення 2,95 і 3,84 eВ відповідають літературним даним.
8. Чутливим методом визначення домішок у зразках є вимірювання електричного опору гідроксиapatиту від температури відпалу.

РОЗДІЛ 5

ФУНКЦІОНАЛЬНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ ГІДРОКСИПАТИТУ, СПЕЧЕНОГО ПРИ ВИСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

5.1. Вступ

Як було показано у розділах 1 та 2, щільні зразки ГА одержують, як правило, пресуванням синтезованих порошків після очищення їх від домішок і нагрівання (спікання) при високих температурах і витримці при заданій температурі. Крім температури на функціональні характеристики також впливають швидкість нагрівання та охолодження.

В літературі присутні відомості щодо залежності таких функціональних характеристик, як густина, лінійна та об'ємна усадки, мікротвердість за Віккерсом, міцність на стиск, тріщиностійкість та в'язкість руйнування зразків ГА від температури спікання [109-117]. Більшість цих робіт зосереджена на покращенні кількісних характеристик за допомогою різних технологій спікання, попередньої термообробки та тривалості спікання. Водночас у цих роботах мало уваги приділяється домішкам у зразках.

Крім того, недостатньо вивчено механізми спікання ГА кераміки та фосфатів кальцію. Тим не менш, цей аспект дуже важливий з точки зору розуміння фундаментальних фізичних принципів ущільнення та спікання біоматеріалів, які використовуються в медицині.

Метою даної роботи було дослідження функціональних характеристик зразків ГА з домішками після нагрівання в інтервалі температур від кімнатної до 1400°C, а також механізмів дифузії під час масопереносу та спікання кераміки ГА.

5.2. Підготовка зразків для досліджень

ГА, який використовували в даній роботі синтезували методом осадження з водного розчину за хімічною реакцією наведеною у розділі 2.

Співвідношення хімічних реагентів для реакції синтезу вибрано так, щоб отримати стехіометричне співвідношення Ca/P рівним 1,67.

Синтез ГА проводили при 20°C протягом 24 годин. Отриманий осад очищали в дистильованій воді чотири рази для видалення нітратних домішок. Отриманий продукт сушили при кімнатній температурі протягом трьох діб. Висушені зразки подрібнювали в порошок і просіювали через 100 мкм сито.

З отриманих порошків виготовляли циліндричні зразки діаметром 7 і висотою 4 мм шляхом пресування порошку у сталевій прес-формі під тиском 100 МПа. Отримані пресування нагрівали в муфельній печі в інтервалі температур від кімнатної до 1400°C з витримкою при певній температурі протягом 1 год.

Рентгенографічні дослідження, ІЧ-спектроскопію та мас-спектрометрію зразків проводили за методиками описаними у розділі 2. На зразках отриманих після спікання при різних температурах вимірювали густину, лінійну та об'ємну усадку та мікротвердість за Віккерсом.

Для дослідження дифузійних процесів, що відбуваються під час спікання зразків, визначали лінійну та об'ємну усадку після спікання зразків при 1150 °C з різним часом витримки.

5.3. Обговорення результатів

На рис. 5.1 показано рентгенограми зразків, спечених при різних температурах [186].

Вони демонструють, що отримані зразки мають розширені дифракційні лінії в інтервалі кутів дифракції 2θ : 30 – 35°. Такі рентгенограми є характерною ознакою для нанокристалічних КФ матеріалів [33].

У той час як температура нагрівання зростає, повна ширина лінії на половині максимуму (FWHM) на рентгенограмах зменшується. Це дає можливість визначити фазовий склад зразків. Згідно з отриманими результатами зразки містять одну фазу - ГА (PDF № 9-432) [176].

Фазовий склад спечених зразків суттєво не змінюється з підвищенням температури нагрівання. На рис. 5.2 [186] показані ІЧ-спектри зразків після відпалу при різних температурах.

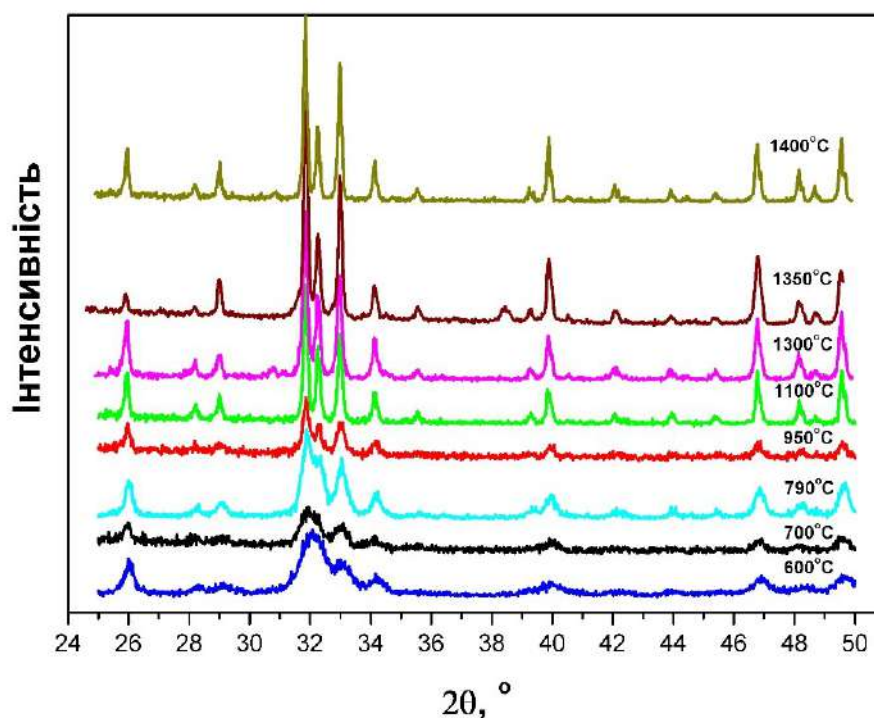


Рис. 5.1. Рентгенограми зразків, спечених при різних температурах [186].

Спектр вихідного зразка (20°C) містить смуги поглинання іонів NO_3^- при 1385 см^{-1} , а також смуги поглинання в інтервалі хвильових чисел К: $1400 - 1550\text{ см}^{-1}$, що відповідають іонам CO_3^{2-} , розташованим в кристалічній ґратці ГА в А – та В – позиціях [74].

Присутність смуг поглинання NO_3^- на ІЧ-спектрах є результатом наявності нітратних домішок у вихідних (синтезованих) зразках ГА. Ці домішки виникають при синтезі ГА та інших ФК [93]. Вони розкладаються під час нагрівання зразків понад 400 °C .

Іони CO_3^{2-} (рис. 5.2) присутні в кристалічній ґратці ГА до 1000 °C . Ці дані також підтверджуються результатами мас-спектрометрії газоподібних продуктів, що виділяються із вихідних зразків ГА при нагріванні в інтервалі

температур від кімнатної до 1000 °С (рис. 5.3)[186].

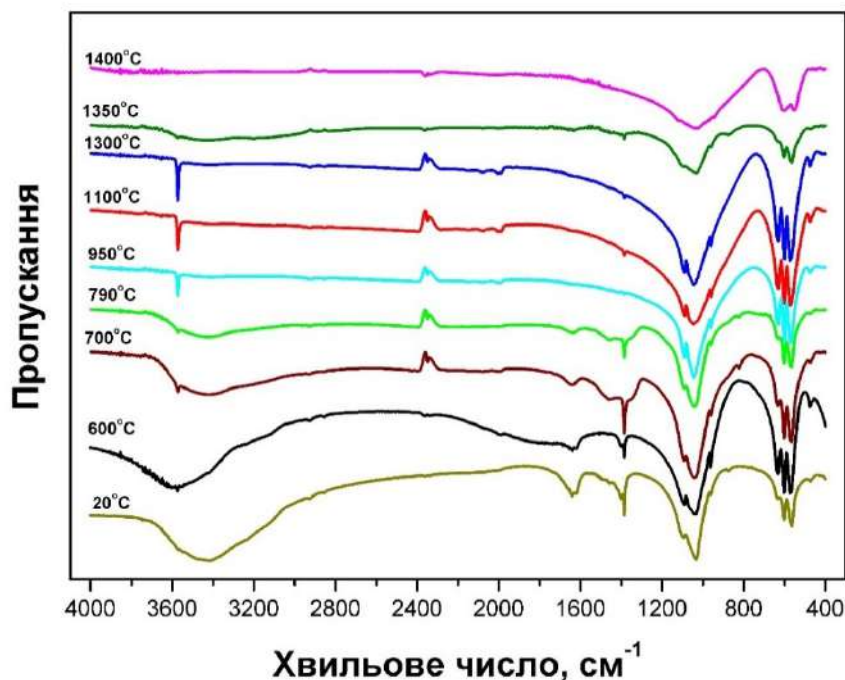


Рис. 5.2. ІЧ-спектри зразків після відпалу при різних температурах [186].

Спектри містять піки виділення газоподібних продуктів з масовими числами $M/Z = 18(\text{H}_2\text{O})$, $30(\text{NO})$ і $44(\text{CO}_2)$. Інтенсивне виділення води (H_2O) із зразків в інтервалі температур від кімнатної до 400°C пов'язане з десорбцією молекул H_2O з поверхні наночастинок ГА, а також води, хімічно зв'язаної з поверхнею частинок ГА, і молекул води, розташованих в кристалічній ґратці ГА.

В інтервалі температур $400 - 600^\circ\text{C}$ спостерігається інтенсивний пік виділення NO ($M/Z = 30$), що пов'язаний з наявністю нітратних домішок у зразках ГА. Цими домішками є NH_4NO_3 (побічний продукт реакції синтезу ГА) і $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, який не вступив в хімічну реакцію під час синтезу ГА.

Виділення CO_2 ($M/Z = 44$) відбувається в трьох температурних інтервалах: 1) від кімнатної до 400 , 2) $400 - 550$ і 3) $700 - 1000^\circ\text{C}$. Перші два максимуми пов'язані з десорбцією CO_2 , адсорбованого на поверхні наночастинок ГА.

Пік виділення CO_2 в інтервалі температур від 700 до 1000°C пов'язаний з розпадом іонів CO_3^{2-} і виділенням CO_2 із кристалічної ґратки ГА. Процеси розкладання домішок під час відпалу зразків ГА призводять до немонотонних залежностей лінійної та об'ємної усадки, а також густини та мікротвердості зразків за Віккерсом від температури спікання (рис. 5.4 – 5.7)[186].

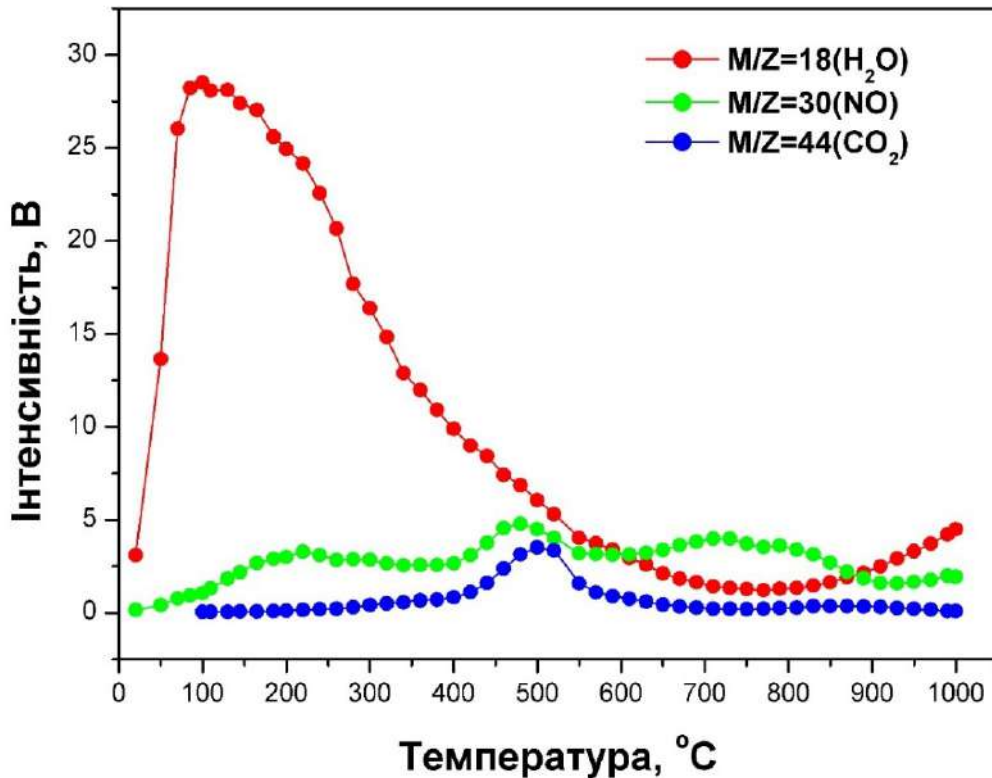


Рис. 5.3. Мас-спектрометрія виділення газоподібних продуктів із вихідних зразків ГА при нагріванні в інтервалі температур від кімнатної до 1000°C [186].

Густина досліджуваних зразків (рис. 5.6) досягає найбільшого значення $3,05 \text{ г/см}^3$ при 1300°C . У цьому випадку мікротвердість зразків за Віккерсом (рис. 5.7) досягає максимуму $5,50 \text{ ГПа}$ при 1100°C .

Зниження щільності та мікротвердості зразків за Віккерсом (рис. 5.6, рис. 5.7) можна пояснити утворенням вторинних фаз α - та β -ТКФ внаслідок термічного розкладання ГА за високих температур відпалу [10].

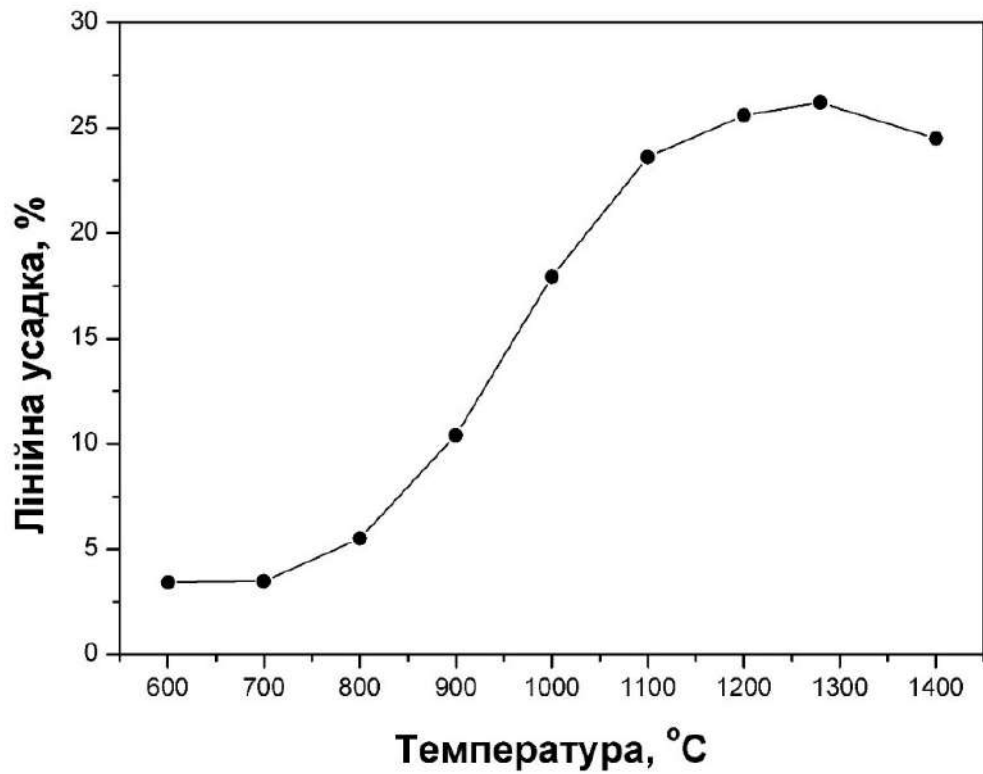


Рис. 5.4. Лінійна усадка зразків після спікання при різних температурах [186].

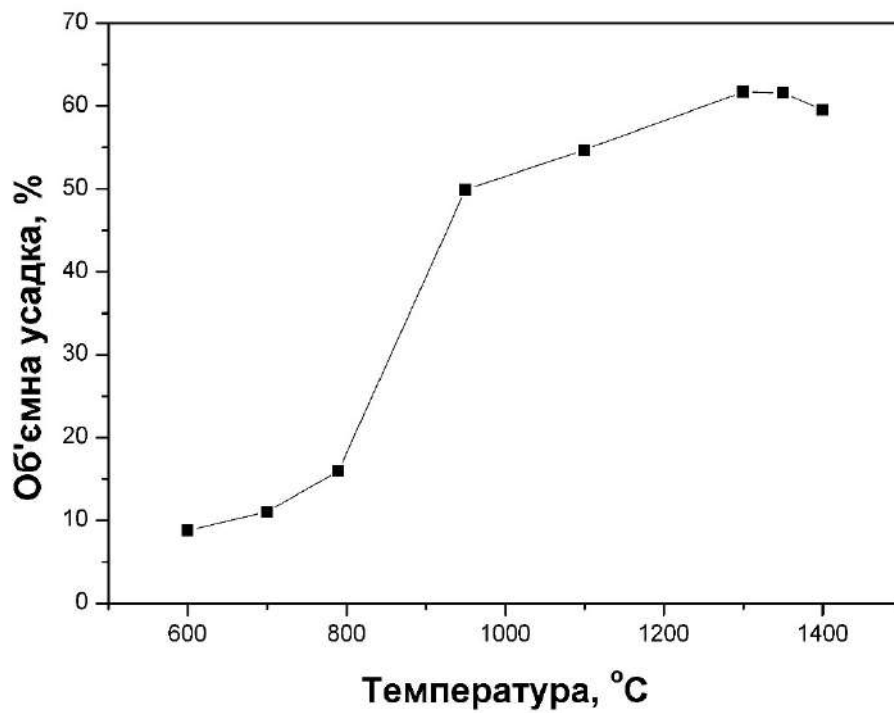


Рис. 5. 5. Об'ємна усадка зразків після спікання при різних температурах [186].

Кількість вторинних фаз, що утворюється, знаходиться за межами чутливості рентгенівської методики ідентифікації фаз, тому на рентгенограмах відсутні дифракційні лінії відповідних фаз (рис. 5.1).

Для з'ясування механізмів дифузії, відповідальних за ущільнення та спікання зразків ГА, було проведено спікання зразків ГА при 1150 °С з різною тривалістю спікання. Результати показано на рис. 5.8 і 5.9.

Для аналізу результатів криві усадки були апроксимовані (підгонка кривої) функцією:

$$y = a + bx^c, \quad (5.2)$$

де y – лінійна усадка, x – час спікання при постійній температурі, a , b , c – постійні параметри.

Результати показали, що залежності лінійної усадки зразків добре апроксимуються одночасно функціями \sqrt{t} і $\sqrt[3]{t}$, де t – час нагрівання.

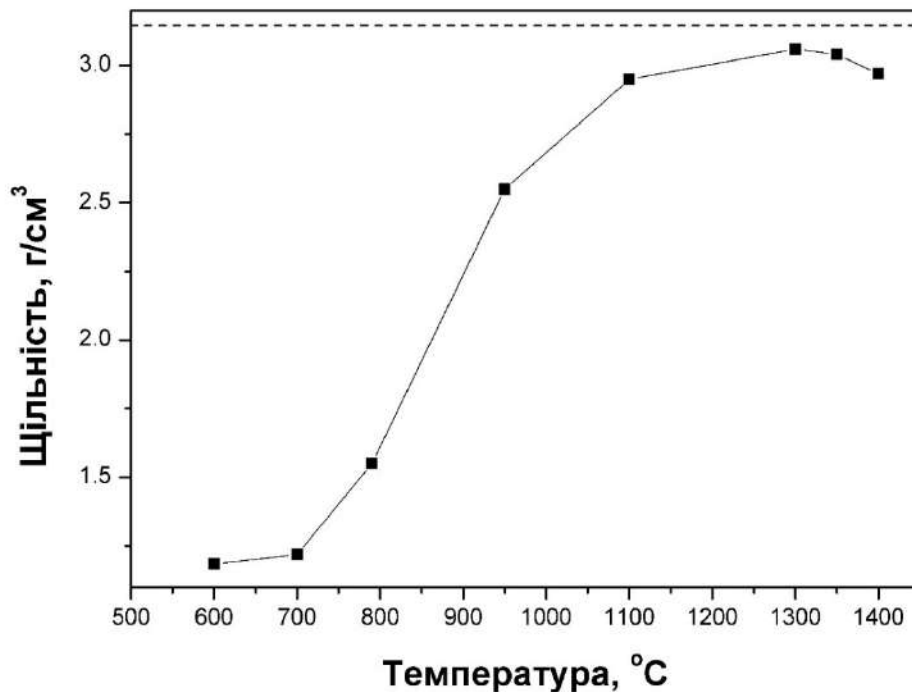


Рис. 5.6. Густина зразків після спікання при різних температурах [186].

Це вказує на те, що спікання зразків ГА відбувалося за механізмами граткової дифузії з поверхні та дифузії межами зерен [121].

На рис. 5.10 показано зображення зразків, які отримані за допомогою скануючого електронного мікроскопа (СЕМ), отриманих після спікання при різних температурах.

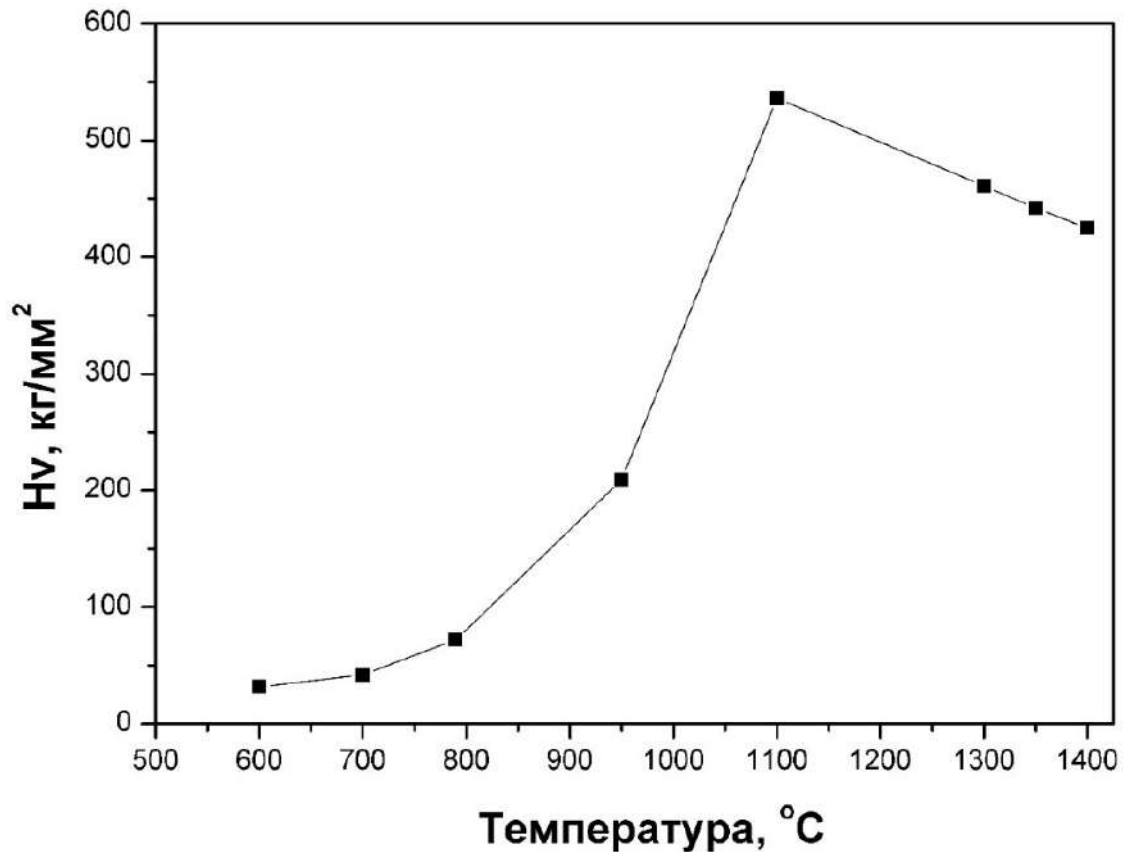


Рис. 5.7. Мікротвердість за Віккерсом зразків після спікання при різних температурах [186].

Видно, що вихідний порошок складається із наночастинок розміром від 10 до 50 нм. При збільшенні температури спікання до 600 – 700 °C (рис. 5.10a) у зразках зростає перенос маси, який приводить до ущільнення.

Спікання зразків починається при температурах близько 800 °C (рис. 5.10b), а при 950 °C (рис. 5.10c) утворюються контакти між частинками. Спечена кераміка ГА формується в інтервалі температур від 1000 до 1300 °C (рис. 5.10d-g) з утворенням закритих ізольованих пор.

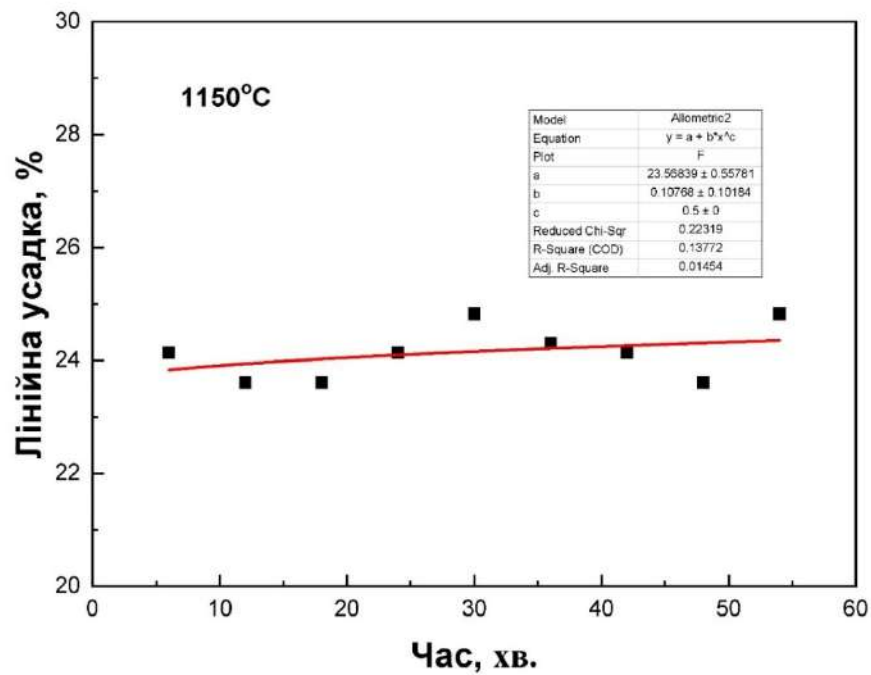


Рис. 5.8. Залежність лінійної усадки зразків ГА від часу спікання при 1150 °С (апроксимація функцією \sqrt{t}) [186].

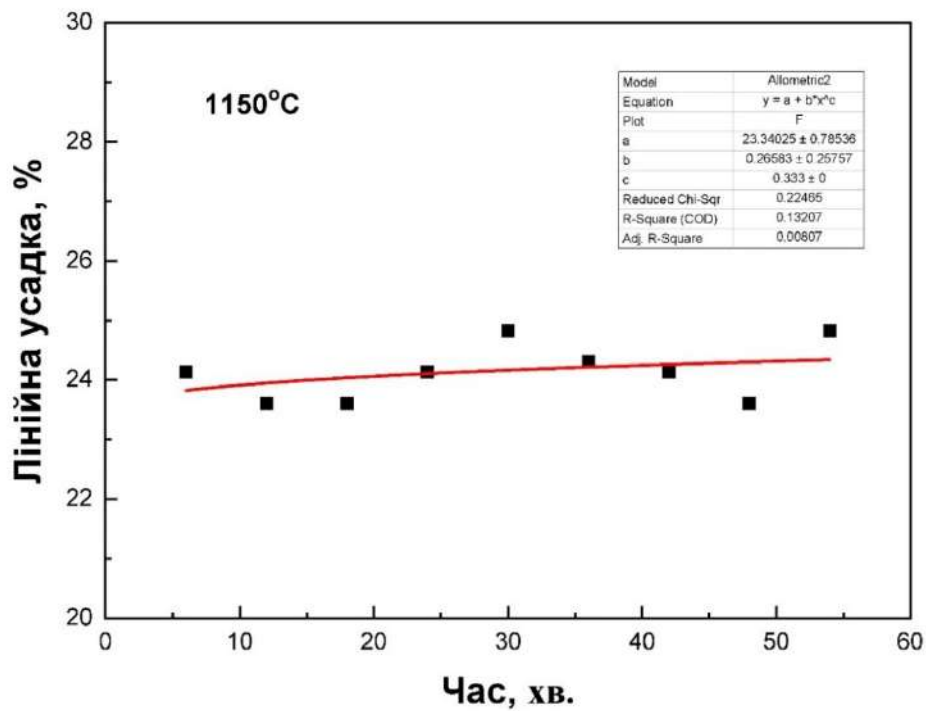


Рис. 5.9. Залежність лінійної усадки зразків від часу спікання при 1150 °С (апроксимація функцією $\sqrt[3]{t}$) [186].

Підвищення температури нагріву призводить до збільшення розмірів кристалітів у зразках (рис. 5.11). Це дає можливість побудувати графік Арреніуса, який представляє залежність логарифму розміру кристаліту від зворотної температури відпалу (рис. 5.12).

Енергію активації процесу спікання в зразках розраховували за допомогою кривої Арреніуса.

Отримані значення можна розділити на три діапазони температур: а) 600 – 790 °С, б) 790 – 1100 °С, в) 1100 – 1400 °С.

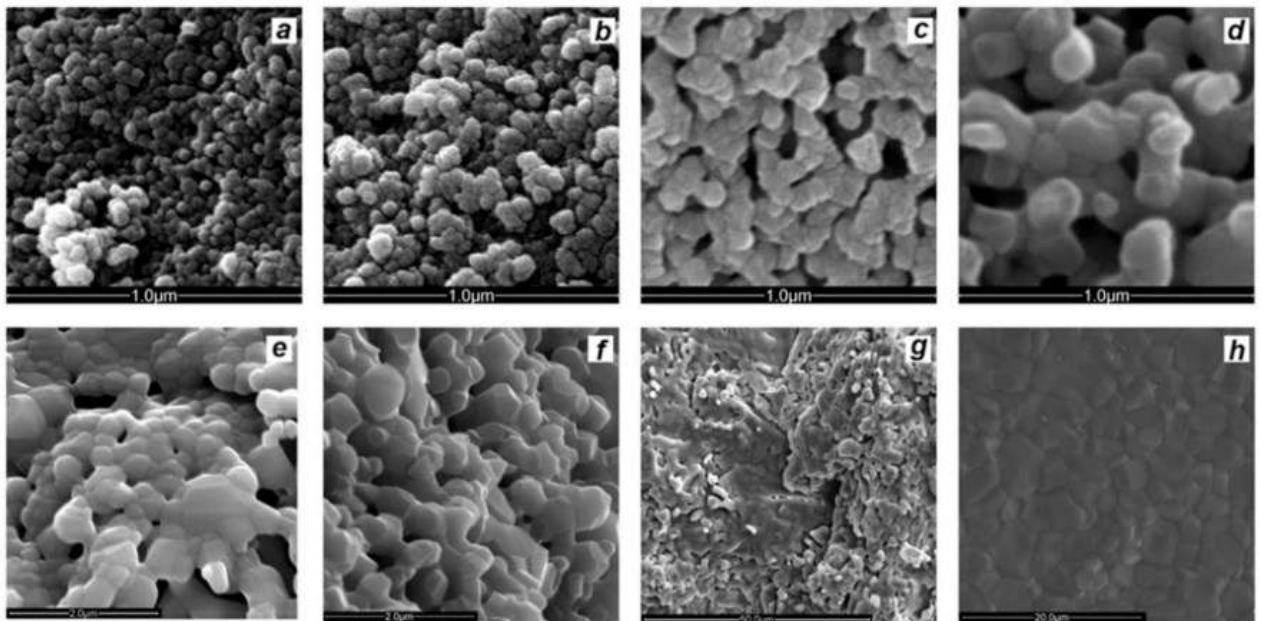


Рис. 5.10. СЕМ зображення поверхні зразків, отримане після нагрівання при різних температурах. а) 600, б) 700, с) 790, д) 950, е) 1100, ф) 1300, г) 1350, h) 1400°С [186].

Розраховані значення енергії активації в цих інтервалах становили: 11,28; 5,11 та 36,83 ккал/моль. Ці значення добре узгоджуються з аналогічними результатами, наведеними в літературі [131-136].

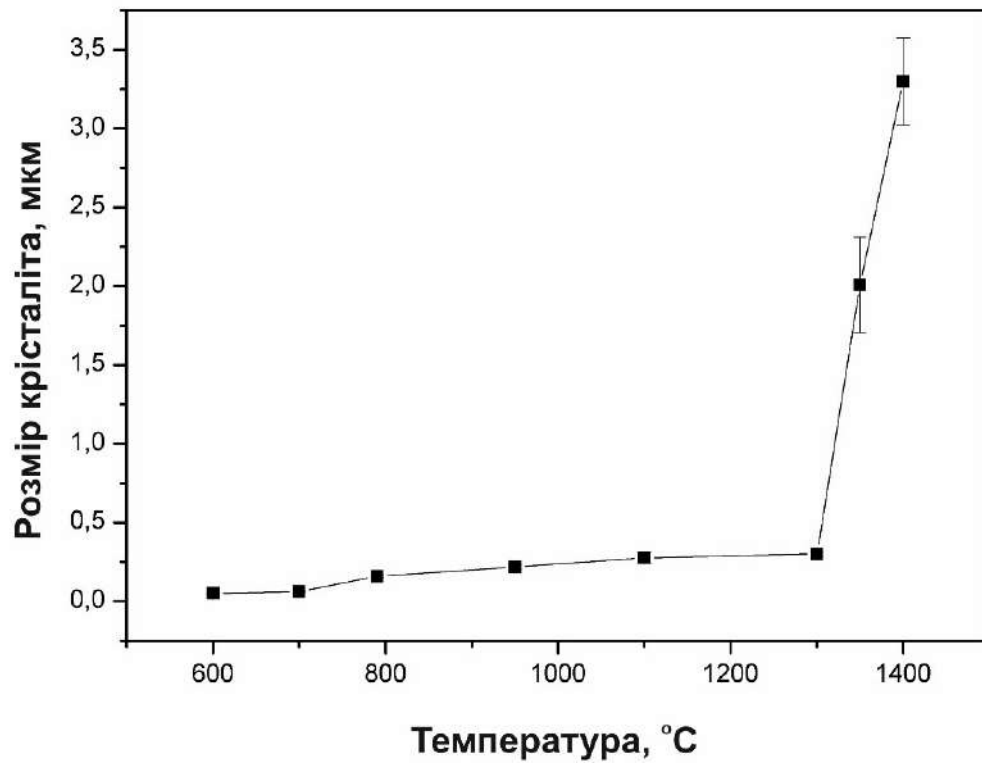


Рис. 5.11. Залежність розмірів кристалітів у зразках після нагрівання при різних температурах [186].

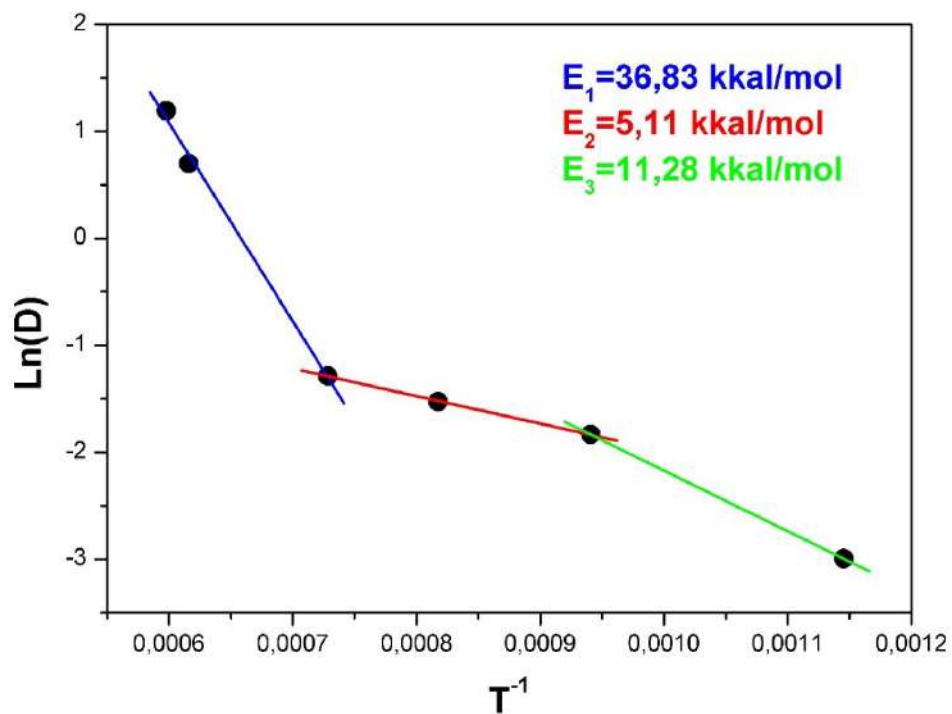


Рис. 5.12. Графік Арреніуса залежності логарифму розміру кристалітів у зразках від оберненої температури нагрівання [186].

Висновки до розділу 5

1. Проведено дослідження функціональних характеристик зразків гідроксиapatиту з домішками після нагрівання в інтервалі температур від кімнатної до 1400 °С.
2. Синтезовані зразки являють собою нанокристалічний однофазний гідроксиapatит.
3. Показано, що в зразках присутні домішки NH_4NO_3 і $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, а також іони CO_3^{2-} , розташовані в кристалічній ґратці ГА. Ці домішки утворюються на стадії синтезу гідроксиapatиту в маточному розчині.
3. Нітратні домішки виділяються із зразків в інтервалі температур від кімнатної до 600 °С. Іони CO_3^{2-} присутні в кристалічній ґратці ГА до температури нагріву 1000 °С.
4. Показано, що немонотонні залежності лінійної та об'ємної усадки, густини та мікротвердості за Віккерсом пов'язані з наявністю домішок як у вигляді окремих фаз, так і у вигляді іонів, розташованих у кристалічній ґратці ГА.
5. Показано, що спікання зразків гідроксиapatиту відбувається за механізмом ґраткової дифузії з поверхні та дифузії межами зерен.
6. Розраховано енергії активації росту кристалітів гідроксиapatиту під час спікання 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 кальцій-фосфатних матеріалів.

ВИСНОВКИ

У результаті проведення досліджень досягнута поставлена мета та встановлені механізми, які визначають фізичні властивості та характеристики кальцій-фосфатних матеріалів, які мають домішки, після відпалу в інтервалі температур від 20 до 1400°C. Було отримано низку нових наукових та практичних результатів:

1. Вперше отримано кальцій-фосфатні покриття на підкладках Ti_3AlC_2 золь-гель методом.
2. Показано, що фазовий склад покриттів залежить від часу витримки зразків у розчині фосфату кальцію. Фазовий склад покриттів змінюється від $CaHPO_4$ після 3 год витримки в розчині до $\beta-Ca_3(PO_4)_2$ через 24 год.
3. Час витримки зразків у розчині фосфату кальцію впливає на товщину покриття. Встановлено, що оптимальним є утворення покриття в розчині фосфату кальцію протягом 24 год. Покриття мають пористу структуру, яка повинна сприяти утворенню щільного контакту металевих імплантатів з кісткою.
4. Вперше отримано ГА покриття на підкладках Ti_3AlC_2 . Показано, що найбільш оптимальною товщиною для КФ покриття є 50 мкм, а структура покриття повинна відповідати ГА та (або) β -ТКФ.
5. Вперше показано, що найбільш оптимальним методом одержання ГА покриттів на МАХ фазах типу Ti_3AlC_2 є одержання покриття методом осадження з водних розчинів шляхом поміщення підкладки у розчин (золь-гель метод) на час до 3 діб.
6. Встановлено механізми, які визначають електричні характеристики кальцій-фосфатних матеріалів при змінному струмі в інтервалі температур від кімнатної до 1200°C.
7. Показано, що зміни електричної ємності, електричного опору, а також діелектричної проникності зразків в залежності від температури відпалу відповідають десорбції води з поверхні наночастинок КФМ, а також із

кристалічної решітки, розкладанню CaHPO_4 та взаємодії отриманих продуктів з CO_2 , а також відбуваються в наслідок вивільнення іонів CO_3^{2-} з кристалічної ґратки ГА. Спінання КФ кераміки супроводжується підвищенням відносної діелектричної проникності.

8. Встановлено механізми, які визначають залежності електричного опору зразків ГА при постійному струмі в діапазоні температур від кімнатної до 1200°C . Показано, що на електричний опір зразків суттєво впливає наявність у зразках домішок, які призводять до появи мінімумів. 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 ФК.
9. Встановлено наявність у досліджених зразках нітратних домішок, пов'язаних із залишковими продуктами хімічної реакції синтезу ГА, а також карбонатними іонами у кристалічній ґратці ГА.
10. Визначено енергію активації процесів переносу іонів у зразках ГА при високих температурах. Знайдені значення 2,95 і 3,84 еВ відповідають літературним даним.
11. Залежність електричного опору ГА від температури відпалу є чутливим методом визначення домішок у зразках.
12. Встановлено механізми, які визначають функціональні характеристики зразків ГА з домішками після нагрівання в інтервалі температур від кімнатної до 1400°C .
13. Синтезовані зразки являють собою нанокристалічний однофазний ГА.
14. Показано, що домішками, які присутні в зразках, є NH_4NO_3 і $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, а також іони CO_3^{2-} , в кристалічній ґратці ГА. Ці домішки утворюються на стадії синтезу ГА в розчині.
15. Нітратні домішки виділяються із зразків в інтервалі температур від кімнатної до 600°C . Іони CO_3^{2-} присутні в кристалічній ґратці ГА до температури нагріву 1000°C .
16. 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.

17. Показано, що спікання зразків ГА відбувається за механізмом ґраткової дифузії з поверхні та дифузії межами зерен.

18. Розраховано енергії активації росту кристалітів ГА під час спікання 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.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. T.I. Ivanova, O.V. Frank-Kamenetskaya, A. B. Kol'tsov and V. L. Ugolkov, Crystal Structure of Calcium-Deficient Carbonated Hydroxyapatite. Thermal Decomposition. *Journal of Solid State Chemistry*. **160**, 340-349 (2001).
2. Soumya S. Bhat, Umesh V. Waghmare and Upadrasta Ramamurty, First-Principles Study of Structure, Vibrational, and Elastic Properties of Stoichiometric and Calcium-Deficient Hydroxyapatite. *Cryst. Growth Des.* **14**(6), 3131–3141 (2014).
3. G. MacLennan and C.A. Beevers, The crystal structure of monocalcium phosphate monohydrate, $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)\cdot 2\text{H}_2\text{O}$. *Acta Cryst.* **9**(2), 187-190 (1956).
4. G. MacLennan and C.A. Beevers, The crystal structure of dicalcium phosphate, CaHPO_4 . *Acta Cryst.* **8**, 579-583 (1955).
5. N.A. Curry and D.W. Jones, Crystal structure of brushite, calcium hydrogen orthophosphate dihydrate: a neutron-diffraction investigation. *J. Chem. Soc. A*. 3725-3729 (1971).
6. C.A. Beevers, The crystal structure of dicalcium phosphate dihydrate, $\text{CaHPO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$. *Acta Cryst.* **11**(4), 273-277 (1958).
7. M.I. Kay, R.A. Young and A.S. Posner, Crystal Structure of Hydroxyapatite. *Nature*. **204**, 1050–1052 (1964).
8. A.S. Posner, A. Perloff and A.F. Diorio, Refinement of the hydroxyapatite structure. *Acta Cryst.* **11**, 308-309 (1958).
9. M. Mathew, L.W. Schroeder, B. Dickens and W.E. Brown, The crystal structure of $\alpha\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$. *Acta Cryst. B*. **33**, 1325-1333 (1977).
10. B. Dickens, L.W. Schroeder, W.E. Brown, Crystallographic studies of the role of Mg as a stabilizing impurity in $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$. The crystal structure of pure $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$. *J. Solid State Chem.* **10**(3), 232-248 (1974).
11. S.V. Dorozhkin, Calcium orthophosphates. *J Mater Sci.* **42**(4), 1061–1095 (2007).

12. E.D. Eanes, I.H. Gillessen and A.S. Posner, Intermediate states in the precipitation of hydroxyapatite. *Nature*. **208**, 365-367 (1965).
13. K. Onuma and A. Ito, Cluster Growth Model for Hydroxyapatite. *Chem. Mater.* **10**(11), 3346–3351 (1998).
14. Y. Li and W. Weng, In vitro synthesis and characterization of amorphous calcium phosphates with various Ca/P atomic ratios. *J Mater Sci Mater Med.* **18**(12), 2303–2308 (2007).
15. З. З. Зиман, Кальцій-фосфатні біоматеріали (ХНУ імені В. Н. Каразіна, Харків, 2018), 288 с.
16. M. Supova, Substituted hydroxyapatites for biomedical applications: A review. *Ceramics International.* **41**(8), 9203–9231 (2015).
17. A.S. Khan and A.A. Chaudhry, *Handbook of Ionic Substituted Hydroxyapatites* (Woodhead Publishing, 2019), 428 p.
18. J.C. Elliott, *Structure and Chemistry of the Apatites and Other Calcium Orthophosphates* (Elsevier, 1994), 404 p.
19. T.S.B Narasaraju and D.E. Phebe, Some physico-chemical aspects of hydroxylapatite. *Journal of Materials Science.* **31**, 1–21 (1996).
20. R.A. Young. Implications of Atomic Substitutions and Other Structural Details in Apatites. *Journal of Dental Research.* **53**(2), 193-203 (1974).
21. I.R. Gibson, I. Rehman, S.M. Best and W. Bonfield, Characterization of the transformation from calcium-deficient apatite to beta-tricalcium phosphate. *Journal of Materials Science Materials in Medicine.* **11**, 799–804 (2000).
22. M. Vallet-Regi, L.M. Rodriguez-Lorenzo and A.J. Salinas, Synthesis and characterisation of calcium deficient apatite, *Solid State Ionics.* **101–103**(2), 1279-1285 (1997).
23. P.D.S. St. Pierre, The Preparation of Dicalcium Phosphate Dihydrate and Calcium Pyrophosphate, *J. Am. Chem. Soc.* **77**(8), 2197–2198 (1955).
24. H.E Romeo and M.A. Fanovich, Synthesis of tetracalcium phosphate from mechanochemically activated reactants and assessment as a component of bone cements. *J Mater Sci Mater Med.* **19**(7), 2751–2760 (2008).

25. C. Moseke and U. Gbureck, Tetracalcium phosphate: Synthesis, properties and biomedical applications. *Acta Biomaterialia*. **6**(10), 3815-3823 (2010).
26. I. Mobasherpour, M. Soulati Heshajin, A. Kazemzadeh and M. Zakeri, Synthesis of nanocrystalline hydroxyapatite by using precipitation method. *Journal of Alloys and Compounds*. **430**(1-2), 330-333 (2007).
27. M. Sadat-Shojai, M.-T. Khorasani, E. Dinpanah-Khoshdargi, A. Jamshidi, Synthesis methods for nanosized hydroxyapatite with diverse structures. *Acta Biomaterialia*. **9**(8), 7591-7621 (2013).
28. N.I. Agbeboh, I.O. Oladele, O.O. Daramola, A.A. Adediran, O.O. Olasukanmi and M.O. Tanimola, Environmentally sustainable processes for the synthesis of hydroxyapatite. *Heliyon*, **6**(4), e03765 (2020).
29. A. Szczes, L. Holysz and E. Chibowski, Synthesis of hydroxyapatite for biomedical applications. *Advances in Colloid and Interface Science*. **249**, 321–330 (2017).
30. V. Saxena and L.M. Pandey, Synthesis and Sintering of Calcium Hydroxyapatite for Biomedical Applications. *Encyclopedia of Materials Plastics and Polymers*. **4**, 859-870 (2022).
31. A.Y. Yilmaz and S. Yilmaz, Wet chemical precipitation synthesis of hydroxyapatite (HA) powders. *Ceramics International*. **44**(8), 9703–9710 (2018).
32. N.A.S. Mohd Pu'ad, R.H. Abdul Haq, H. Mohd Noh, H.Z. Abdullah, M.I. Idris and T.C. Lee, Synthesis method of hydroxyapatite: A review. *Materials Today: Proceedings*, **29**(1), 233-239 (2020).
33. S.C. Cox, K.K. Mallick and R.I. Walton, Comparison of techniques for the synthesis of hydroxyapatite. *Bioinspired, Biomimetic and Nanobiomaterials*. **4**(1), 37–47 (2014).
34. S. Mondal, S. Park, J. Choi, T.T.H. Vu, V.H.M. Doan, T.T. Vo, B. Lee and J. Oh, Hydroxyapatite: A journey from biomaterials to advanced functional materials. *Advances in Colloid and Interface Science*. **321**, (2023).

35. S. Paia, M.S. Kinia, R. Selvaraja, A. Pugazhendhi, A review on the synthesis of hydroxyapatite, its composites and adsorptive removal of pollutants from wastewater. *Journal of Water Process Engineering*. **38**, (2020).
36. P. Arokiasamy, M.M.A.B. Abdullah, S.Z.A. Rahim, S. Luhar, A.V. Sandu, N.H. Jamil and M. Nabialek, Synthesis methods of hydroxyapatite from natural sources: A review. *Ceramics International*. **48**(4), 14959-14979 (2022).
37. N. Mendez-Lozano, M. Apatiga-Castro, K. M. Soto, A. Manzano-Ramrez, M.A. Zamora-Antunano and C. Gonzalez-Gutierrez, Effect of temperature on crystallite size of hydroxyapatite powders obtained by wet precipitation process. *Journal of Saudi Chemical Society*. **26**(10), (2022).
38. C. Liu, Y. Huang, W. Shen and J. Cui, Kinetics of hydroxyapatite precipitation at pH 10 to 11. *Biomaterials*, **22**(4), 301-306 (2001).
39. G. Cicek, E.A. Aksoy, C. Durucan and N. Hasirci, Alpha-tricalcium phosphate (α -TCP): solid state synthesis from different calcium precursors and the hydraulic reactivity. *J Mater Sci Mater Med*. **22**(4), 809–817 (2011).
40. S. Pramanik, A. K. Agarwal, K.N. Rai and A. Garg, Development of High Strength Hydroxyapatite by Solid-State-Sintering Process. *Ceramics International*. **33**(3), 419–426 (2007).
41. R.R Rao, H.N. Roopa and T.S. Kannan, Solid state synthesis and thermal stability of HAP and HAP - β -TCP composite ceramic powders. *J Mater Sci Mater Med*. **8**, 511-518 (1997).
42. S. Swain, R. Bhaskar, M. K. Gupta, S. Sharma, S. Dasgupta, A. Kumar and P. Kumar, Mechanical, Electrical, and Biological Properties of Mechanochemically Processed Hydroxyapatite Ceramics. *Nanomaterials*. **11**(9), 2216 (2021).
43. B. Yeong, X. Junmin, and J.Wang, Mechanochemical Synthesis of Hydroxyapatite from Calcium Oxide and Brushite. *J. Am. Ceram. Soc.* **84** (2) 465–67 (2001).

44. M. Yoshimura, H. Suda, K. Okamoto and K. Ioku, Hydrothermal synthesis of biocompatible whiskers. *Journal of Materials Science*. **29**, 3399–3402 (1994).
45. S. Jinawath, D. Pongkao, W. Suchanek and M. Yoshimura, Hydrothermal synthesis of monetite and hydroxyapatite from monocalcium phosphate monohydrate. *International Journal of Inorganic Materials*. **3**(7), 997-1001 (2001).
46. X. Zhang and K.S. Vecchio, Hydrothermal synthesis of hydroxyapatite rods. *Journal of Crystal Growth*. **308**(1), 133–140 (2007).
47. H. Zhang and B.W. Darvell, Synthesis and characterization of hydroxyapatite whiskers by hydrothermal homogeneous precipitation using acetamide. *Acta Biomaterialia*. **6**(8), 3216-3222 (2010).
48. S.K. Padmanabhan, A. Balakrishnan, M.-C. Chu, Y.J. Lee, T.N. Kim and S.-J. Cho, Sol–gel synthesis and characterization of hydroxyapatite nanorods. *Particuology*. **7**(6), 466-470 (2009).
49. S.R. Ramanan and R. Venkatesh, A study of hydroxyapatite fibers prepared via sol–gel route. *Materials Letters*. **58**(26), 3320-3323 (2004).
50. K.P. Sanosh, M.C. Chu, A. Balakrishnan, Preparation and characterization of nano-hydroxyapatite powder using sol-gel technique. *Bull Mater Sci*. **32**(5), 465–470 (2009).
51. A. Bigi, E. Boanini and K. Rubini, Hydroxyapatite gels and nanocrystals prepared through a sol–gel process. *Journal of Solid State Chemistry*. **177**(9), 3092-3098 (2004).
52. D. Bokov, A.T. Jalil, S. Chupradit, W. Suksatan, M. J. Ansari, I. H. Shewael, G. H. Valiev and E. Kianfar, Nanomaterial by Sol-Gel Method: Synthesis and Application. *Hindawi Advances in Materials Science and Engineering*. 1-21 (2021).
53. J. Fu, F. Yang, F. Cheng and Z. Guo, Preparation of an electrically conductive, flame-retardant, and superhydrophobic recycled paper. *Colloids and Surfaces A Physicochemical and Engineering Aspects*. **642**(4), (2022).

54. L. Chen, J.X. Wang, C.Y. Tang, D. Z. Chen and W. Cheung Law, Shape memory effect of thermal-responsive nano-hydroxyapatite reinforced poly-D-L-lactide composites with porous structure. *Composites Part B*. **107**, (2016).
55. D.M. Liu, Q. Yang and T. Troczynski, Sol–gel hydroxyapatite coatings on stainless steel substrates. *Biomaterials*. **23**(3), 691–698 (2002).
56. C.S. Chai and B. Ben-Nissan, Bioactive nanocrystalline sol-gel hydroxyapatite coatings. *Journal of Materials Science Materials in Medicine*, **10**, 465–469 (1999).
57. N.F. Mohammad, R.N. Ahmad, N.L.M. Rosli, M.S. A. Manan, M. Marzuki and A. Wahid, Sol gel deposited hydroxyapatite-based coating technique on porous titanium niobium for biomedical applications: A mini review. *Materials Today: Proceedings*. **41**(5), 127–135 (2021).
58. P. Choudhury and D.C. Agrawal, Sol–gel derived hydroxyapatite coatings on titanium substrates. *Surface and Coatings Technology*. **206**(2), 360–365 (2011).
59. M. Jarcho, C.H. Bolen, M.B. Thomas, J. Bobick, J. F. Kay and R. H. Doremus. Hydroxylapatite synthesis and characterization in dense polycrystalline form. *Journal of Materials Science*. **11**, 2027–2035 (1976).
60. Z. Zyman, M. Epple, D. Rokhmistrov, V. Glushko, On impurities and the internal structure in precipitates occurring during the precipitation of nanocrystalline calcium phosphate. *Mat.-wiss. u. Werkstofftech.* **40**, 297–301 (2009).
61. C.G. Vazquez, M.C. Pina Barba, and N. Munguia, Stoichiometric hydroxyapatite obtained by precipitation and sol gel processes. *Revista Mexicana de Física*. **51**(003), 284–293 (2005).
62. S. Kannan, F. Goetz-Neunhoffer, J. Neubauer and J.M.F. Ferreira, Ionic Substitutions in Biphasic Hydroxyapatite and β -Tricalcium Phosphate Mixtures: Structural Analysis by Rietveld Refinement. *J. Am. Ceram. Soc.* **91**(1), 1–12 (2008).

63. Y. Zheng, G. Dong and C. Deng, Effect of silicon content on the surface morphology of silicon-substituted hydroxyapatite bio-ceramics treated by a hydrothermal vapor method. *Ceramics International*. **40**(9), 14661-14667 (2014).
64. J. Elliott and R. Young, Conversion of Single Crystals of Chlorapatite into Single Crystals of Hydroxyapatite. *Nature*. **214**, 904–906 (1967).
65. H.-Z. Shen, N. Guo, L. Zhao and P. Shen, Role of ion substitution and lattice water in the densification of cold-sintered hydroxyapatite. *Scripta Materialia*. **177**, 141–145 (2020).
66. I. Cacciotti, Cationic and Anionic Substitutions in Hydroxyapatite. *Handbook of Bioceramics and Biocomposites*. Springer, Cham. 1-68 (2015).
67. A. Ressler, A. Zuzic, I. Ivanisevic, N. Kamboj and H. Ivankovic, Ionic substituted hydroxyapatite for bone regeneration applications: A review. *Open Ceramics*. **6** (2021).
68. D. McConnell, The crystal chemistry of apatite. *Bull. Soc. Fr. Mineral. Cristallogr.* **97**, 237-240 (1974).
69. R. Z. LeGeros, Apatites in biological systems, *Prog. Crystal Growth Charact.* **4**, 1-45 (1981).
70. J. Barralet, S. Best and W. Bonfield, Carbonate substitution in precipitated hydroxyapatite: An investigation into the effects of reaction temperature and bicarbonate ion concentration. *Journal of Biomedical Materials Research*. **41**(1), 79-86 (1998).
71. M.E. Fleet, *Carbonated Hydroxyapatite: Materials, Synthesis, and Applications* (Jenny Stanford Publishing, New York, 2014), 278 p.
72. R.Z. LeGeros, Effect of Carbonate on the Lattice Parameters of Apatite. *Nature*. **206**, 403–404 (1965).
73. N.S. Chickerur, M.S. Tung, and W.E. Brown, A Mechanism for Incorporation of Carbonate into Apatite. *Calcif Tissue Int.* **32**(1), 55-62 (1980).

74. R.Z. LeGeros, O.R. Trautz, E. Klein and J.P. LeGeros, Two types of carbonate substitution in the apatite structure. *Experientia*. **25**(1), 5–7 (1969).
75. N. Rameshbabu, T.S. Sampath Kumar, T.G. Prabhakar, V.S. Sastry, K.V.G.K. Murty and K. Prasad Rao, Antibacterial nanosized silver substituted hydroxyapatite: Synthesis and characterization. *Journal of Biomedical Materials Research A*. **80**(3), 581-591 (2007).
76. A. Bigi, A. Ripamonti, S. Bruckner, M. Gazzano, N. Roveri and S. A. Thomas, Structure refinements of lead-substituted calcium hydroxyapatite by X-ray powder fitting. *Acta Cryst. B*. **45**(3), 247-251 (1989).
77. M.A. El-Aal, H.M. Ali and S.M. Ibrahim, Cu-Doped 1D Hydroxyapatite as a Highly Active Catalyst for the Removal of 4-Nitrophenol and Dyes from Water. *ACS Omega*. **7**(30), 26777–26787 (2022).
78. L. Stipniece, S. Wilson, J.M. Curran, R. Chen, K. Salma-Ancane, P. Sharma, B.J. Meenan and A.R. Boyd, Strontium substituted hydroxyapatite promotes direct primary human osteoblast maturation. *Ceramics International*. **47**(3), 3368-3379 (2021).
79. L. Veselinovic, L. Karanovic, Z. S. Stojanovic, I. Bracko, S. Markovic, N.L. Ignjatovic, D. Uskokovi and C.J. Stefan, Crystal structure of cobalt-substituted calcium hydroxyapatite nanopowders prepared by hydrothermal processing. *J. Appl. Cryst.* **43**(43), 320-327 (2010).
80. F. Ren, R. Xin, X. Ge and Y. Leng, Characterization and structural analysis of zinc-substituted hydroxyapatites, *Acta Biomaterialia*. **5**(8), 3141–3149 (2009).
81. S. Kannan, J.M.G. Ventura and J. Ferreira, Synthesis and thermal stability of potassium substituted hydroxyapatites and hydroxyapatite/ β -tricalciumphosphate mixtures, *Ceramics International*. **33**(8), 1489–1494 (2007).
82. J.S. Cho, S.-H. Um, D.S. Yoo, Y.-C. Chung, S.H. Chung, J.-C. Lee and S.-H. Rhee, Enhanced osteoconductivity of sodium-substituted hydroxyapatite

- by system instability. *J Biomed Mater Res B Appl Biomater.* **102**(5), 1046-1062 (2014).
83. D.B. Adamu, E.A. Zereffa, T.A. Segne, M.H. Razali and B.R. Lemu, Synthesis of iron-substituted hydroxyapatite nanomaterials by co-precipitation method for defluoridation. *Mater. Res. Express.* **10**(4), 45006 (2023).
84. M. Wang, L. Wang, C. Shi, T. Sun, Y. Zeng and Y. Zhu, The crystal structure and chemical state of aluminum-doped hydroxyapatite by experimental and first principles calculation studies. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **18**, 21789-21796 (2016).
85. B. Moreno-Perez, Z. Matamoros-Veloza, J.C. Rendon-Angeles, K. Yanagisawa, A. Onda, J.E. Perez-Terrazas, Epsilon E. Mejia-Martinez, O. Burciaga Diaz and M. Rodriguez-Reyes, Synthesis of silicon-substituted hydroxyapatite using hydrothermal process. *Boletin de la Sociedad Espanola de Ceramica y Vidrio*, **59**(2), 50-64 (2020).
86. A.Z. Alshemary, Y.F. Goh, M. Akram, I.R. Razali, M.R.A. Kadir and R. Hussain, Microwave assisted synthesis of nano sized sulphate doped hydroxyapatite. *Materials Research Bulletin.* **48**(6), 2106-2110 (2013).
87. Y. Zhu, X. Zhang, F. Long, H. Liu, M. Qian and N. He, Synthesis and characterization of arsenate/phosphate hydroxyapatite solid solution. *Materials Letters.* **63**(13), 1185–1188 (2009).
88. Y. Suetsugu, Y. Takahashi, F. P. Okamura and J. Tanaka, Structure Analysis of A-Type Carbonate Apatite by a Single-Crystal X-Ray Diffraction Method. *Journal of Solid State Chemistry.* **155**(2), 292-297 (2000).
89. M.E. Fleet and X. Liu, Coupled substitution of type A and B carbonate in sodium-bearing apatite. *Biomaterials.* **28**(6), 916–926 (2007).
90. A. Bianco, I. Cacciotti, M. Lombardi, L. Montanaro, E. Bemporad and M. Sebastiani, F-substituted hydroxyapatite nanopowders: Thermal stability, sintering behaviour and mechanical properties. *Ceramics International.* **36** 313–322 (2010).

91. G.C. Maiti and F. Freund, Incorporation of chlorine into hydroxy-apatite, *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*. **43**(11), 2633-2637 (1981).
92. D.S. Yoo, J.S. Cho, Y.C. Chung and S.H. Rhee, Defect structures of sodium and chloride co-substituted hydroxyapatite and its osseointegration capacity. *J Mater Sci*. **56**, 5493–5508 (2021).
93. Z. Z. Zyman, D. V. Rokhmistrov, V. I. Glushko, I. G. Ivanov, Thermal impurity reactions and structural changes in slightly carbonated hydroxyapatite, *J Mater Sci: Mater Med* (2009) **20**:1389–1399.
94. Z. Zyman, I. Ivanov, D. Rochmistrov, V. Glushko, N. Tkachenko, S. Kijko, Sintering peculiarities for hydroxyapatite with different degrees of crystallinity. *J Biomed Mater Res*. **54**(2), 256-63 (2001).
95. R.Z. LeGeros, O.R. Trautz, J.P. LeGeros, E.Klein and W.P. Shirra, Apatite Crystallites: Effects of Carbonate on Morphology. *Science*. **155**(3768), 1409-1411 (1967).
96. C.C. Kee, H. Ismail and A.F. Mohd Noor, Effect of Synthesis Technique and Carbonate Content on the Crystallinity and Morphology of Carbonated Hydroxyapatite. *J. Mater. Sci. Technol*. **29**(8), 761-764 (2013).
97. M. Safarzadeh, S. Ramesh, C.Y. Tan, H. Chandran, Y.C. Ching, A.F. Mohd Noor, S. Krishnasamy and W.D. Teng, Sintering behaviour of carbonated hydroxyapatite prepared at different carbonate and phosphate ratios. *Boletin de la Sociedad Espanola de Ceramica y Vidrio*. **59**(2), 73–80 (2020).
98. L.W. Schroeder, B. Dickens and W.E. Brown, Crystallographic Studies of the Role of Mg as a Stabilizing Impurity in β - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$.II. Refinement of Mg-Containing β - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$. *Journal of Solid State Chemistry*. **22**(3), 253-262 (1977).
99. U. Klammert, T. Reuther, M. Blank, I. Reske, J.E. Barralet, L.M. Grover, A. C. Kubler and U. Gbureck, Phase composition, mechanical performance and in vitro biocompatibility of hydraulic setting calcium magnesium phosphate cement. *Acta Biomaterialia*. **6**(4), 1529-1535 (2010).

100. S. Jiang, Y. Cao, Chenxi Zong, Y. Pang and Z. Sun, Appropriate regulation of magnesium on hydroxyapatite crystallization in simulated body fluids. *CrystEngComm*. **23**, 678–683 (2021).
101. M. Frasnelli and V.M. Sglavo, Effect of Mg (2^+) doping on beta–alpha phase transition in tricalcium phosphate (TCP) bioceramics. *Acta Biomaterialia*. **33**, 283–289 (2016).
102. H. Qu and M. Wei, Effect of fluorine content on mechanical properties of sintered fluoridated hydroxyapatite. *Materials Science and Engineering C*. **26**(1), 46 – 53 (2006).
103. K.A. Gross and L.M. Rodriguez-Lorenzo, Sintered hydroxyfluorapatites. Part I: Sintering ability of precipitated solid solution powders. *Biomaterials* **25**(7-8), 1375-1384 (2004).
104. P. Nasker, A. Samanta, S. Rudra, A. Sinha, A.K. Mukhopadhyay and M. Das, Effect of fluorine substitution on sintering behaviour, mechanical and bioactivity of hydroxyapatite. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*. **95**, 136–142 (2019).
105. I. Cacciotti, A. Bianco, M. Lombardi and L. Montanaro, Mg-substituted hydroxyapatite nanopowders: Synthesis, thermal stability and sintering behavior. *Journal of the European Ceramic Society*. **29**(14), 2969-2978 (2009).
106. T.K. Chaki and P.E. Wang, Densification and strengthening of silver-reinforced hydroxyapatite-matrix composite prepared by sintering. *J Mater Sci Mater Med*. **5**, 533–542 (1994).
107. S.M.F. Asmus, S. Sakakura and G. Pezzotti, Hydroxyapatite Toughened by Silver Inclusions. *Journal of Composite Materials*. **37**(23), (2003).
108. X. Zhang, G.H.M. Gubbels and R.A. Terpstra, Toughening of calcium hydroxyapatite with silver particles. *Journal of Materials Science*. **32**, 235–243 (1997).
109. E. Champion, Sintering of calcium phosphate bioceramics. *Acta Biomaterialia*. **9**(4), 5855–5875 (2013).

110. W.D. Kingery, B.H. Kent and D.R. Uhlmann, *Introduction to Ceramics* (John Wiley and Sons., 1976), 522 p.
111. A.J. Buys, C.C. Sorrell, A. Brandwood and B.K. Milthorpe, Hydroxyapatite sintering characteristics: correlation with powder morphology by high-resolution microscopy. *J Mater Sci Lett.* **14**, 744–747 (1995).
112. A. Indra, A.B. Putra, N. Handra, H. Fahmi, Nurzal, Asfarizal, M. Perdana, Anrinal, A. Subardi, J. Affi and Gunawarman. Behavior of sintered body properties of hydroxyapatite ceramics: effect of uniaxial pressure on green body fabrication. *Materials Today Sustainability.* **17** (2022).
113. W. Suchanek, M. Yashima, M. Kakihana and M. Yoshimura, Hydroxyapatite ceramics with selected sintering additives. *Biomaterials.* **18**(13), 923-933 (1997).
114. P. Van Landuyt, F. Li, J.P. Keustermans, J.-M. Streydio, F. Delannay and E. Munting, The influence of high sintering temperatures on the mechanical properties of hydroxylapatite. *J Mater Sci Mater Med.* **6**, 8–13 (1995).
115. W. Akram, R. Khan, M. Amjad, R. Muhammad and M. Yasir, Densification of nanocrystalline hydroxyapatite powder via sintering: enhancing mechanical properties for biomedical applications. *Mater. Res. Express.* **10**(7) (2023).
116. M.J. Lukic, L. Veselinovic, Z.S. Stojanovic, M.M. Krzmann, I. Bracko, S.D. Skapin, S. Markovic and D.P. Uskokovic, Peculiarities in sintering behavior of Ca-deficient hydroxyapatite nanopowders. *Materials Letters.* **68**, 331–335 (2012).
117. H.Y. Juang and M.H. Hon, Effect of calcination on sintering of hydroxyapatite. *Biomaterials.* **17**(21), 2059-2064 (1996).
118. A.R. Indurkar, R. Choudhary, K. Rubenis and J. Loes, Advances in Sintering Techniques for Calcium Phosphates Ceramics. *Materials.* **14**(20), (2021).

119. T. Goto, N. Wakamatsu, H. Kamemizu, M. Iijima, Y. Doi and Y. Moriwaki
Sintering mechanism of hydroxyapatite by addition of lithium phosphate. *J Mater Sci Mater Med.* **2**, 149–152 (1991).
120. B.J. Babalola, O.O. Ayodele and P.A. Olubambi, Sintering of nanocrystalline materials: Sintering parameters. *Heliyon.* **9**(3), e14070 (2023).
121. S.-J. L. Kang, *Sintering: Densification, Grain Growth and Microstructure* (Butterworth-Heinemann, UK, 2005) 280p.
122. W.D. Kingery, *Introduction to Ceramics* (John Willey and Sons., 1976), 1056 p.
123. F. Thummler and W. Thomma, The sintering process. *Metallurgical Reviews.* **12**(1), 69-108 (1967).
124. G.C. Kuczynski, in: *Sintering'85*, edited by G.C. Kuczynski, D.P. Uskokovic, H. Palmour, Ristic M.M. (Springer, Boston, MA. 1987), p. 3.
125. W. D. Kingery and M. Berg, Study of the Initial Stages of Sintering Solids by Viscous Flow, Evaporation-Condensation, and Self-Diffusion. *J. Appl. Phys.* **26**(10), 1205–1212 (1955).
126. G. Muralithran and S. Ramesh, The effects of sintering temperature on the properties of hydroxyapatite. *Ceramics International.* **26**(2), 221–230 (2000).
127. E. Landi, A. Tampieri, G. Celotti and S. Sprio, Densification behaviour and mechanisms of synthetic hydroxyapatites. *Journal of the European Ceramic Society.* **20**(14-15), 2377–2387 (2000).
128. S. Raynaud, E. Champion and D. Bernache-Assollant, Calcium phosphate apatites with variable Ca/P atomic ratio II. Calcination and sintering. *Biomaterials* **23**(4), 1073–1080 (2002).
129. V. Jokanovic, B. Jokanovic, D. Markovic, V. Zivojinovic, S. Pasalic, D. Izvonar and M. Plavsic, Kinetics and sintering mechanisms of hydrothermally obtained hydroxyapatite. *Materials Chemistry and Physics.* **111**(1), 180–185 (2008).

130. S. Bailliez and A. Nzihou. The kinetics of surface area reduction during isothermal sintering of hydroxyapatite adsorbent. *Chemical Engineering Journal*. **98**(1-2), 141-152 (2004).
131. T. Takahashi, S. Tanase and O. Yamamoto, Electrical conductivity of some hydroxyapatites, *Electrochimica Acta*, **23**(4), 369-373 (1978).
132. M. Yashima, N. Kubo, K. Omoto, H. Fujimori, K. Fujii and K. Ohoyama, Diffusion Path and Conduction Mechanism of Protons in Hydroxyapatite. *J. Phys. Chem. C.*, **118**(10), 5180-5187 (2014).
133. M. Quilitz, K. Steingrover and M. Veith, Effect of the Ca/P ratio on the dielectric properties of nanoscaled substoichiometric hydroxyapatite, *J Mater Sci Mater Med*. **21**(2), 399-405 (2010).
134. T.P. Hoepfner and E.D. Case, The porosity dependence of the dielectric constant for sintered hydroxyapatite. *J Biomed Mater Res*. **60**(4), 643-650 (2002).
135. M. Ibrahim and A. Dawood, Influence of doping chromium ions on the electrical properties of hydroxyapatite. *Egyptian Journal of Basic and Applied Sciences*. **7**(1), 35-46 (2020).
136. G.C. Maiti and F. Freund, Influence of fluorine substitution on the proton conductivity of hydroxyapatite, *J. Chem. Soc., Dalton Trans*. **4**, 949-955 (1981).
137. L. Sundarabharathi, D. Ponnamma, H. Parangusan, M. Chinnaswamy and M. Al Ali Al-Maadeed, Effect of anions on the structural, morphological and dielectric properties of hydrothermally synthesized hydroxyapatite nanoparticles. *SN Appl. Sci*. **2**(94), (2020).
138. J. Arends, B.S.H. Royce, J. Siegel and R. Smoluchowski, Dielectric relaxation in hydroxy apatite. *Physics Letters A*. **27**(10), 720-721 (1968).
139. A. Das and D. Pamu, A comprehensive review on electrical properties of hydroxyapatite based ceramic composites. *Materials Science and Engineering C*. **101**, 539–563 (2019).

140. I.M. Kalogeras, A. Vassilikou-Dova and A. Katerinopoulou, Axially dependent dielectric relaxation response of natural hydroxyapatite single crystals. *J. Appl. Phys.* **92**, 406-414 (2002).
141. S. Hu, F. Jia, C. Marinescu, F. Cimpoesu, Y. Qi, Y. Tao, A. Stroppa and W. Ren, Ferroelectric polarization of hydroxyapatite from density functional theory. *RSC Adv.* **7**(35), 21375–21379 (2017).
142. S.B. Lang, S.A.M. Tofail, A.L. Kholkin, M. Wojtas, M. Gregor, A.A. Gandhi, Y. Wang, S. Bauer, M. Krause and A. Plecenik, Ferroelectric Polarization in Nanocrystalline Hydroxyapatite thin Films on Silicon. *Scientific Reports.* **3**, 2215 (2013).
143. J.P. Gittings, C.R. Bowen, I.G. Turner, F. Baxter and J. Chaudhuri, Characterisation of ferroelectric-calcium phosphate composites and ceramics. *Journal of the European Ceramic Society.* **27**(13-15), 4187–4190 (2007).
144. S.B. Lang, Review of ferroelectric hydroxyapatite and its application to biomedicine. *Phase Transitions.* **89**(7-8), 678-694 (2016).
145. N. Horiuchi, K. Madokoro, K. Nozaki, M. Nakamura, K. Katayama, A. Nagai and K. Yamashita, Electrical conductivity of polycrystalline hydroxyapatite and its application to electret formation. *Solid State Ionics.* **315**, 19–25 (2018).
146. K. Yamashita, N. Oikawa and T. Umegaki, Acceleration and Deceleration of Bone-Like Crystal Growth on Ceramic Hydroxyapatite by Electric Poling. *Chem. Mater.* **8**, 2697-2700 (1996).
147. T. Kobayashi, S. Nakamura and K. Yamashita, Enhanced osteobonding by negative surface charges of electrically polarized hydroxyapatite. *J. Biomed. Mater. Res.* **57**(4), 477–484 (2001).
148. S. Itoh, S. Nakamura, T. Kobayashi, K. Shinomiya and K. Yamashita, Effect of electrical polarization of hydroxyapatite ceramics on new bone formation. *Calcif. Tissue Int.* **78**(3), 133–142 (2006).

- 149.P. Choudhury and D. C. Agrawal, in *Nanomedicine*, 1th ed. (Woodhead Publishing Ltd, Cambridge (UK), 2012). p. 84-127.
- 150.L.L. Hench, *Bioceramics*. *J. Am. Ceram. Soc.* **81**(7), 1705–1728 (1998).
- 151.S.D. Cook, K.A. Thomas J.E. Dalton, T.K. Volkman III, T.S. Whitecloud and J.F. Kay, Hydroxylapatite coating of porous implant improves bone ingrowth and interface attachment strength. *J Biomed Mater Res.* **26**(8), 989–1001 (1992).
- 152.R. Godley, D. Starosvetsky and I. Gotman, Bonelike apatite formation on niobium metal treated in aqueous NaOH. *J Mater Sci Mater in Med.* **15**, 1073–1077 (2004).
- 153.K. Yamashita, T. Arashi, K. Kitagaki, S. Yamasa, T. Umegaki and K. Ogawa, Preparation of Apatite Thin Films through rf-Sputtering from Calcium Phosphate Glasses. *J. Am. Ceram. Soc.* **77**(9), 2401–2407 (2005).
- 154.R. A. Surmenev A review of plasma-assisted methods for calcium phosphate-based coatings fabrication. *Surface and Coatings Technology.* **206**(8-9), 2035–2056 (2012).
- 155.Z. Hong, A. Mello, T. Yoshida, L. Luan, P.H. Stern, A. Rossi, D.E. Ellis and J.B. Ketterson, Osteoblast proliferation on hydroxyapatite coated substrates prepared by right angle magnetron sputtering. *J. Biomed. Mater. Res.* **93**(3), 878–885 (2010).
- 156.A. Balamurugan, S. Kannan and S. Rajeswari, Bioactive sol-gel hydroxyapatite surface for Biomedical applications – in-vitro study. *Trends in Biomaterials and Artificial Organs.* **16**, 18–20 (2002).
- 157.M.-F. Hsieh, L.-H. Perng and T.-S. Chin, Hydroxyapatite coating on Ti6Al4V alloy using a sol–gel derived precursor. *Materials Chemistry and Physics.* **74**(3), 245–250 (2002).
- 158.L. Gan, J. Wang and R.M. Pillar, Evaluating interface strength of calcium phosphate sol-gel derived thin films to Ti6Al4V substrates. *Biomaterials.* **26**(2), 189–196 (2005).

159. H.W. Kim, Y.H. Koh, L.H. Li, S. Lee and H.E. Kim, Hydroxyapatite coating on titanium substrate with titania buffer layer processed by sol-gel method. *Biomaterials*. **25**(13), 2533–2538 (2004).
160. S. Bose, S. Tarafder and A. Bandyopadhyay, Hydroxyapatite coatings for metallic implants. *Hydroxyapatite (HAp) for Biomedical Applications*. Hydroxyapatite (Hap) for Biomedical Applications. 143-157 (2015).
161. S.A. McNally, J.A.N. Shepperd, C.V. Mann and J.P. Walczak, The results at nine to twelve years of the use of a hydroxyapatite-coated femoral stem. *J. Bone Joint Surg. Br.* **82**(3), 378–382 (2000).
162. A. Moroni, C. Faldini, S. Marchetti, M. Manca, V. Consoli and S. Giannini Improvement of the bone-pin interface strength in osteoporotic bone with use of hydroxyapatite-coated tapered external-fixation pins. *J. Bone Joint Surg.* **83**(5), 717–721(2001).
163. Y.H. Kim, J.S. Kim, S.H. Oh and J.M. Kim Comparison of porous-coated titanium femoral stems with and without hydroxyapatite coating. *J. Bone Joint Surg.* **85**(9), 1682–1688 (2003).
164. A. Maitra, Calcium phosphate nanoparticles: second-generation nonviral vectors in gene therapy. *Expert Rev. Mol. Diagn.* **5**(6), 893–905 (2005).
165. K. Yamashita, Basics of Ceramic Hydroxyapatite Electrets. *Electrically Active Materials for Medical Devices*. 91-102 (2016).
166. N. Wada, N. Horiuchi, K. Mukougawa, K. Nozaki, M. Nakamura, A. Nagai, T. Okura and K. Yamashita, Electrostatic induction power generator using hydroxyapatite ceramic electrets. *Materials Research Bulletin*. **74**, 50–56 (2016).
167. M. Chu, Y. Zhai, N. Shang, X. Zhang, C. Wang, Y. Zhang, H. Wang and Y. Gao, Functions of Hydroxyapatite in Fabricating N-doped Carbon for Excellent Catalyst and Supercapacitor. *Catal. Sci. Technol.* **9**, 4952-4960 (2019).

168. S. Lv, L. Ma, Q. Zhou, X. Shen and H. Tong, One-step pyrolysis toward nitrogen-doped hierarchical porous carbons for supercapacitors. *J Mater Sci.* **55**(26), 12191–12202 (2020).
169. M. Nagai, T. Nishino and T. Saeki, A new type of CO₂ gas sensor comprising porous hydroxyapatite ceramic. *Sensors and Actuators.* **15**(2), 145 - 151(1988).
170. N. Manjubaashini, G. Radha and S. Balakumar, A comprehensive review on functionalized Hydroxyapatite nanostructures based gas sensors for environmental pollutant monitoring. *J. Mater. NanoSci.* **9**(1), 47-60 (2022).
171. Z.-Y. Wang, Y.-J. Zhu, Y.-Q. Chen, H.-P. Yu and Z.-C. Xiong, Flexible nanocomposite paper with superior fire retardance, mechanical properties and electrical insulation by engineering ultralong hydroxyapatite nanowires and aramid nanofibers. *Chemical Engineering Journal.* **444**(4), (2022).
172. Q. Zhang, L. Ma, T. Xue, J. Tian, W. Fan and T. Liu, Flame-retardant and thermal-protective polyimide-hydroxyapatite aerogel fiber-based composite textile for firefighting clothing. *Composites Part B.* 248 (2023).
173. G.-J. Huang, H.-P. Yu, X.-L. Wang, B.-B. Ning, J. Gao, Y.-Q. Shi, Y.-J. Zhu and J.-L. Duan, Highly porous and elastic aerogel based on ultralong hydroxyapatite nanowires for high-performance bone regeneration and neovascularization. *J. Mater. Chem. B.* **9**, 1277-1287 (2021).
174. K. Sokol, R. Vovk, D. Rokhmistrov, Y. Boyko, E. Gevorkyan, D. Sherban, S. Petrushenko, Composition and structure of calcium-phosphate coatings on Ti₃AlC₂ produced by sol-gel synthesis. *Journal of V.N. Karazin Kharkiv National University, Series «Physics».* **36**, 25-30 (2022).
175. R. E. Dinnebier and S. J. L. Billinge, *Powder Diffraction: Theory and Practice* (The Royal Society of Chemistry, 2008) p. 604.
176. S. Gates-Rectorand and T. Blanton, The powder diffraction file: a quality materials characterization database. *Powder Diffraction.* **34**(4), 352-360 (2019).

177. A. Boultif and D. Louër, Powder pattern indexing with the dichotomy method. *J. Appl. Cryst.* **37**, 724-731 (2004).
178. M.D. Abramoff, P.J. Magalhaes and S. J. Ram, Image Processing with ImageJ. *Biophotonics International.* **11**, 36–42 (2004).
179. N.F. Gao, Y. Miyamoto, H. Oonishi, D. Zhang. Investigation on the application of Ti_3SiC_2 ceramics for biomaterials *J. Mater. Sci. Lett.* **21**, 783 (2002).
180. T. L. Ngai, L. Lua, J. Chen, Junhong Zhang, Yuanyuan Li. Preparation of SiC reinforced Ti_3SiC_2 -base composite and its biocompatibility evaluation. *Ceram. Int.* **40**, 5343 (2014).
181. K. Chen, N. Qiu, Q. Deng, M.-H. Kang, H. Yang, J.-U. Baek, Y.-H. Koh, S. Du, Q. Huang, H.-E. Kim, Cytocompatibility of Ti_3AlC_2 , Ti_3SiC_2 , and Ti_2AlN : In vitro Tests and Firstprinciples Calculations. *ACS Biomater. Sci. Eng.* **3**(10), 2293, (2017).
182. S. L. Shi, W. Pan, Machinable Ti_3SiC_2 /Hydroxyapatite Bioceramic Composites by Spark Plasma Sintering, *J. Am. Ceram. Soc.*, **90**, 3331 (2007).
183. K. Sokol, R. Vovk, D. Rokhmistrov, Y. Boyko, E. Gevorkyan, D. Sherban and S. Petrushenko, Composition and structure of calcium-phosphate coatings on Ti_3AlC_2 produced by sol-gel synthesis. *Journal of V.N. Karazin Kharkiv National University, Series «Physics».* **36**, 25 (2022).
184. R.V. Vovk and K.I. Sokol, Electric characteristics of calcium-phosphate ceramics with impurities. *Low Temp. Phys.* **49**(4), 457- 460 (2023).
185. K.I. Sokol and D.V. Rokhmistrov, Feature of electric resistance dependence on temperature for hydroxyapatite. *Low Temp. Phys.* **49**, 453 (2023).
186. K.I. Sokol and R.V. Vovk, Functional characteristics of hydroxyapatite sintered at high temperatures. *Journal of V.N. Karazin Kharkiv National University, Series «Physics».* **39**, 40-46 (2023).

ДОДАТОК А.

СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

Публікації 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)

Публікації 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. *15 th 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)

Онлайн сервіс створення та перевірки кваліфікованого та удосконаленого електронного підпису

ПРОТОКОЛ
створення та перевірки кваліфікованого та удосконаленого електронного підпису

Дата та час: 13:57:55 07.06.2024

Назва файлу з підписом: sokol_diss.pdf.p7s
Розмір файлу з підписом: 9.4 МБ

Перевірені файли:
Назва файлу без підпису: sokol_diss.pdf
Розмір файлу без підпису: 9.4 МБ

Результат перевірки підпису: Підпис створено та перевірено успішно. Цілісність даних підтверджено

Підписувач: СОКОЛ КАРИНА ІГОРІВНА
П.І.Б.: СОКОЛ КАРИНА ІГОРІВНА
Країна: Україна
РНОКПП: 3497103001
Організація (установа): ФІЗИЧНА ОСОБА
Час підпису (підтверджено кваліфікованою позначкою часу для підпису від Надавача): 13:57:40
07.06.2024
Сертифікат виданий: КНЕДП АЦСК АТ КБ "ПРИВАТБАНК"
Серійний номер: 5E984D526F82F38F040000000AF06601C63E2105
Алгоритм підпису: ДСТУ 4145
Тип підпису: Удосконалений
Тип контейнера: Підпис та дані в одному файлі (CAAdES enveloped)
Формат підпису: З повними даними ЦСК для перевірки (CAAdES-X Long)
Сертифікат: Кваліфікований

Версія від: 2024.04.15 13:00