

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ХАРКІВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
імені В. Н. КАРАЗІНА

Гончаренко Антон Володимирович

УДК 538.911; 539.3/4

**КРИСТАЛІЗАЦІЯ ТА СТРУКТУРНІ ПЕРЕТВОРЕННЯ У ФОСФАТАХ
КАЛЬЦІЮ З МЕТАСТАБІЛЬНИМИ ТА ІОНОЗАМІЩЕНИМИ
ФАЗАМИ**

01.04.07 — фізика твердого тіла

АВТОРЕФЕРАТ

дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата фізико-математичних наук

Харків — 2021

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана в Харківському національному університеті імені В. Н. Каразіна Міністерства освіти і науки України

Науковий керівник: доктор фізико-математичних наук, професор
Зиман Золтан Золтанович,
Харківський національний університет
імені В. Н. Каразіна,
завідувач кафедри фізики твердого тіла

Офіційні опоненти: доктор фізико-математичних наук, професор
Малихін Сергій Володимирович
Національний технічний університет
"Харківський політехнічний інститут",
завідувач кафедри фізики металів і
напівпровідників

доктор фізико-математичних наук,
Прилуцький Юрій Іванович
ННЦ "Інститут біології та медицини"
Київського національного університету
імені Тараса Шевченка,
професор кафедри біофізики та медичної
інформатики

Захист відбудеться «7» травня 2021 р. о 12:00 годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 64.051.03 Харківського національного університету імені В. Н. Каразіна (61022, м. Харків, майдан Свободи, 4, ауд. імені К. Д. Синельникова).

З дисертацією можна ознайомитись у Центральній науковій бібліотеці Харківського національного університету імені В. Н. Каразіна за адресою: 61022, м. Харків, майдан Свободи, 4, а також на сайті фізичного факультету ХНУ імені В. Н. Каразіна та за посиланнями:

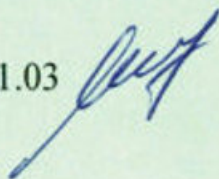
http://physics.karazin.ua/ua/dis_zachyst.html

<http://dspace.univer.kharkov.ua/handle/123456789/10740>

Автореферат розіслано

«26» березня 2021 р.

Учений секретар
спеціалізованої вченої ради Д 64.051.03



Олена ШУРИНОВА

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Фосфати кальцію (ФК) застосовують як каталізатори під час синтезу спиртів, абсорбенти важких іонів, газові індикатори, активні елементи в газовій хроматографії тощо. Однак найбільш відомими та досліджуваними вони стали завдяки своїм біомедичним властивостям. Мінеральним компонентом усіх хребетних, включаючи людину, є біоапатит. За структурою він повністю відповідає одному з ФК — гідроксиапатиту, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ (ГА), а за хімічним складом — ГА з низкою катіонних і аніонних заміщень. Це дало підстави вважати, що імпланти з ГА матимуть високу біосумісність (сумісність із живою тканиною). Апробація *in vivo* показала, що імпланту з синтетичного ГА властиві не тільки відмінна біосумісність, але й остеокондуктивність (сприяння вrostанню новоутвореної тканини в імплант), біоактивність (формування фізико-хімічних зв'язків між імплантом і тканиною), а подекуди — й біоіндуктивність (індукування утворення нової тканини). Ці властивості зумовили широкий фронт наукових досліджень і робіт апробаційного характеру з ГА. Унаслідок, зазначені властивості повністю підтвердилися для слабонавантажених керамічних імплантів тривалого призначення. Водночас матеріали на основі одного ГА були малорозчинними, а значить не могли застосовуватися для заповнення кісткових дефектів із метою їхнього відносно швидкого заліковування.

В останні роки були започатковані дослідження біоактивних ФК, головним об'єктом яких став β -трикальційфосфат, $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, β -ТКФ, який показав підвищену розчинність у тілесній рідині. Найбільш вагомим практичним результатом цих досліджень була розробка пористої біфазної кераміки ГА/ β -ТКФ. В імпланті з цього матеріалу ГА мав роль кістяка, на якому формувалася нова тверда тканина з іонних компонентів, які утворилися внаслідок розчинення β -ТКФ. Такі матеріали виготовляються дотепер низкою фірм переважно у розвинутих країнах світу та вважаються одними з кращих для відновлення кісткових дефектних ділянок.

Найбільш досліджені ФК стехіометричний і нестехіометричний ГА та β -ТКФ характеризуються відношеннями Са/Р у межах 1.67–1.5. Тривалі наукові дослідження та практичні апробації матеріалів на їхній основі виявили як визначні властивості, так і їхні недоліки (як от слабкі механічні властивості, обмежену розчинність окремих сполук, ускладненість виробничих процесів тощо). Для отримання біоматеріалів із покращеними функціональними властивостями, на сучасному етапі досліджень, дослідники звернули увагу на ФК із значеннями Са/Р в інтервалі 1.5–1.0. Вони є високорозчинними та біоактивними. Так керамічні матеріали з пірофосфату кальцію $\beta\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ (β -ПФК, Са/Р = 1) мають навіть кращу біосумісність і біоактивність ніж ГА.

До переваг ФК із останнього інтервалу зараховують також можливість утворення в них низки метастабільних фаз. Це відкриває додаткові можливості створення перспективних біоматеріалів із моно- та поліморфних структур і цілеспрямованим керуванням їхніми функціональними властивостями.

Чималий досвід використання біоматеріалів показав, що успішними були

тільки розробки, які ґрунтувалися на результатах фундаментальних досліджень. У зв'язку з цим, тема дисертаційної роботи, в якій встановлена суть фізичних процесів, які відбуваються при синтезі, кристалізації метастабільних фаз, структурних перетворень та іонних заміщень у нових біоактивних фосфатах кальцію є актуальним науковим завданням, яке визначило основні напрями досліджень цієї дисертаційної роботи.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Роботу виконано на кафедрі фізики твердого тіла Харківського національного університету імені В. Н. Каразіна в рамках держбюджетних НДР «Фізичні процеси та властивості в новостворених аморфних і нанокристалічних біоактивних матеріалах» (№ держреєстрації 0109U001432) 2012–2015 рр. і «Кристалізація та характеристики кісткових цементів на основі метастабільного α -трикальційфосфату» (№ держреєстрації 0117U004871) 2017–2020 рр. Здобувач брав участь у зазначених НДР як виконавець.

Мета та завдання дослідження. Метою дисертаційної роботи є встановлення фізичних закономірностей і механізмів формування вихідного складу та структури, кристалізації рівноважних і метастабільних фаз, термічних фазових переходів і особливостей ущільнення ФК з відношенням $1.0 \leq \text{Ca/P} < 1.67$, а також визначення оптимальних умов отримання перспективних біоматеріалів на їхній основі.

Для досягнення мети передбачали:

1. Отримати нанорозмірні порошки ФК із різним значенням Ca/P у межах 1.0–1.5, ґрунтуючись на методах водного та твердофазного синтезів;
2. Дослідити склад і структуру вихідних порошків, а також термічні зміни в них під час нагрівання від 20 °С до 1000 °С;
3. Виявити взаємозв'язок між природою кристалізованих фаз і характеристиками вихідного порошку;
4. Визначити механізми та енергії активації кристалізації, структурних переходів і росту зерен у поліморфних модифікаціях ФК за середніх температур;
5. Вивчити процеси фазових перетворень і початкової консолідації в нанокристалічних порошках за підвищених температур;
6. Установити оптимальні умови та визначальні чинники отримання перспективних біоматеріалів на основі досліджених ФК.

Об'єкт дослідження — нанодисперсні аморфні, нанокристалічні та субмікрокристалічні зразки фосфатів кальцію зі значеннями $1.0 \leq \text{Ca/P} < 1.67$.

Предмет дослідження — особливості складу, структура, морфологія, кристалізація, структурні переходи та початкова консолідація у ФК з $1.0 \leq \text{Ca/P} < 1.67$ при 20–1000 °С.

Методи досліджень. Взаємно-доповнюючі методи фізики твердого тіла. Рентгенівську дифрактометрію застосовували для дослідження якісного та кількісного фазових складів, визначення відносної кількості кристалічної та аморфної фаз, розмірів кристалітів, параметрів кристалічної ґратки зразків, а також ступеня перетворення метастабільного α' -ПФК у стабільний β -ПФК від часу ізотермічних відпалів. За допомогою ІЧ-спектрометрії досліджували

якісний склад зразків та ідентифікували домішки, що вони містили. Морфологію частинок порошку та відколів кераміки досліджували методом растрової електронної мікроскопії. За допомогою атомно-абсорбційної спектроскопії визначали кількість кальцію в зразках. Відносна кількість ортофосфатних іонів була виміряна за допомогою колориметрії. Рентгенівський мікроаналіз застосовували для елементного аналізу та розрахунку відношення Ca/P зразків. За допомогою термогравіметрії досліджували термічну поведінку зразків та проводили якісний аналіз вмісту домішок в зразках. Диференціальний термічний аналіз застосовували для дослідження стану зразків та визначення температури кристалізації аморфного фосфату кальцію. За допомогою мас-спектрометрії проводили якісне дослідження десорбованих газів, що виділяються під час нагрівання зразків.

Наукова новизна отриманих результатів. У роботі вперше:

1. Встановлено, що фазовий склад у кристалізованому дифракційно-аморфному порошку ФК із закладеним для синтезу відношенням Ca/P = 1 (включно до утворених метастабільних поліморфних модифікацій) пов'язаний із вмістом побічного продукту синтезу;
2. Визначено кінетичні характеристики та енергію активації кристалізації аморфного ФК у метастабільний α' -ПФК, а також структурного переходу α' -ПФК у стабільний β -ПФК і росту зерен у них;
3. Встановлено механізм утворення ФК із більшим значенням Ca/P, аніж було закладено для синтезу;
4. Визначено причини утворення високотемпературних фаз, як метастабільних за середніх температур;
5. Обґрунтовано фізичні основи мікрохвильового синтезу функціональної градієнтної кераміки на основі ФК, в якій іони натрію заміщують іони кальцію у ґратці, а їхня концентрація зменшується від поверхні в глибину об'єму;
6. Ґрунтуючись на наукових результатах даної роботи, визначено оптимальні умови отримання моно- та поліфазних (включно з метастабільними) однорідних і функціонально-градієнтних перспективних біоматеріалів на основі ФК із значеннями $1.0 \leq \text{Ca/P} < 1.67$.

Практичне значення отриманих результатів. Результати виконаних досліджень доповнюють знання щодо процесів кристалізації аморфних утворень, природу кристалізованих фаз і термічні фазові переходи в фосфатах кальцію з метастабільними та іонозаміщеними фазами. Запропонований підхід у мікрохвильовому синтезі градієнтних натрій-заміщених ФК може бути використаний при розробці новітньої технології отримання споріднених матеріалів.

Низку отриманих результатів використано в лекційному курсі «Кристалізація кальцій-фосфатних матеріалів» і випускних роботах при підготовці фахівців за спеціалізацією «фізика біоматеріалів і медичне матеріалознавство» на кафедрі фізики твердого тіла.

Особистий внесок здобувача. Здобувач сумісно з науковим керівником брав участь у формулюванні мети та завдань дисертації, плануванні експериментів, виборі об'єктів досліджень і обговоренні результатів. Здобувач

проаналізував і підготував до публікацій весь отриманий експериментальний матеріал, написав тексти статей і тез доповідей, які були презентовані на наукових конференціях. Брав участь у критичному обговоренні та формулюванні висновків під час написання дисертації. Здобувач особисто виконав усі експериментальні дослідження, а саме: синтез ФК, їхнє препарування, рентгендифрактометричний, термогравіметричний і диференціальний термічний, інфрачервоний спектрометричний і мас-спектрометричний аналізи.

Окремі контрольні рентгенівські, електронікроскопічні та ІЧ-спектрометричні аналізи виконано Примаком О. А. й Лозою К. І. та обговорено з проф. Еппле М. (Університет Дуйсбург-Ессен, Німеччина; наукові праці [1–4] із списку наукових праць за темою дисертації). Рохмістров Д. В. консультував низку досліджень, а також розробку комп'ютерної програми для розрахунку дифрактограм. В експериментальній частині окремих робіт брали участь студенти кафедри фізики твердого тіла: Маклаков Ю. А. [11], Шмикова А. Ю. [15], Зайцева Т. А. [21], Литкова М. Ю. [18, 23] і Новіков С. І. [24].

Апробація результатів дисертації. Основні наукові та практичні результати було оприлюднено та обговорено на таких конференціях:

Ukrainian-German Symposium on Physics and Chemistry of Nanostructures and on Nanobiotechnology, 6–10 September 2010, Beregove, The Crimea, Ukraine; X Міжнародній науковій конференції «Фізичні явища в твердих тілах», 6–9 грудня 2011 р., м. Харків, Україна; 4th German-Ukrainian Symposium Physics and Chemistry of Nanostructures and Nanobiotechnology, 18–20 September 2012, Ilmenau, Germany; «Фундаментальна освіта XXI століття: наука, практика, методика», 14–16 травня 2013 р., м. Харків, Україна; XIV international conference physics and technology of thin films and nanosystems ICPTTFN-XIV, 20–25 May 2013, Ivano-Frankivsk, Ukraine; 2nd Ukrainian-French School-Seminar “Carbon Nanomaterials: Structure and Properties”, 16–20 September 2013, Beregove, The Crimea, Ukraine; XXIII Conference on Biomaterials in Medicine and Veterinary Medicine, 10–13 October 2013, Ryto, Poland; XI Міжнародній науковій конференції «Фізичні явища в твердих тілах», 3–6 грудня 2013 р., м. Харків Україна; XV International conference on physics and technology of thin films and nanosystems ICPTTFN-XV, 11–16 May 2015, Ivano-Frankivsk, Ukraine; 27th European Conference on Biomaterials, 30 August–3 September 2015, Krakow, Poland; Ukrainian-German Symposium on Physics and Chemistry of Nanostructures and on Nanobiotechnology, 21–25 September 2015, Kyiv, Ukraine; XII Міжнародній науковій конференції «Фізичні явища в твердих тілах», 1–4 грудня 2015 р., м. Харків, Україна; 28th Annual Conference of the European Society for Biomaterials, 4–8 September 2017, Athens, Greece.

Публікації. За матеріалами дисертації опубліковано 26 праць, із яких — 6 статей у провідних спеціалізованих зарубіжних виданнях із проблеми [1–6], які індексуються наукометричними базами даних Scopus і Web of Science, і 20 тез доповідей на міжнародних і вітчизняних конференціях.

Структура та обсяг дисертації. Дисертаційна робота складається зі вступу, чотирьох розділів, висновків, списку використаних джерел, додатків, примітки та анотацій. Обсяг загального тексту дисертації складає 171 сторінку. Робота ілюстрована 72 рисунками та 8 таблицями. Список використаних джерел містить 252 бібліографічні найменування.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У вступній частині подано відомості про актуальність теми, її зв'язок із темами фундаментальних науково-дослідних робіт, мету та основні завдання, об'єкт, предмет і методи досліджень, наукову новизну та практичне значення отриманих результатів, особистий внесок здобувача, апробацію, публікації та структуру дисертації.

Перший розділ «*Біоактивні фосфати кальцію (огляд наукової літератури)*» присвячено огляду літератури, пов'язаної з темою дисертаційної роботи. Розглянуто кристалічні структури ГА, α - та β -ТКФ, α - та β -ПФК й особливості ближнього порядку в аморфному фосфаті кальцію (АФК). Описано високу чутливість структурних і фізико-хімічних характеристик ФК до іонних заміщень у їхніх ґратках. Показано перевагу деяких оригінальних структур, зокрема функціональних градієнтних матеріалів (ФГМ), над поширеними ФК для медичних застосувань. Розглянуто недоліки функціональних властивостей поширених ФК як імплантаційних матеріалів. Подано сучасні вимоги до перспективних біоматеріалів, розробка та вивчення яких обумовлює актуальність досліджень за темою дисертаційної роботи. На підставі проведеного аналізу літератури були обґрунтовані мета та завдання дисертаційного дослідження.

У другому розділі «*Синтез фосфатів кальцію з відношенням $1.0 \leq Ca/P < 1.67$ і методи аналізу*» з чисельних методів отримання ФК описано осадження з водного розчину, твердофазний високотемпературний метод і мікрохвильовий синтез, що застосовані в роботі, та — оглядово-практично всі методи досліджень, якими зазвичай досліджують ФК.

Третій розділ «*Синтез, структура, кристалізація та термічні фазові переходи в фосфатах кальцію*» складається з трьох підрозділів.

У підрозділі 3.1 «*Синтез і кристалізація пірофосфатів кальцію та утворення трикальційфосфату в аморфному фосфаті кальцію з відношенням $Ca/P = 1$* » йдеться про фізичні процеси, які здійснюються під час отримання зразків та у ході їх термічної обробки [1, 2]. Під час водного синтезу ФК склад і структура осаджень суттєво залежать від низки факторів, із яких, за решти заданих, визначальними є температура, тривалість осадження ФК, процедура видалення побічних продуктів реакції та перетворення осаду в порошок (сушіння). Ураховуючи попередній досвід, для визначення оптимальних умов отримання початково-аморфних ФК дослідили сукупність зазначених чинників. Водний розчин тетрагідрату нітрату кальцію $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ концентрацією 1 мол.% швидко змішували з водним розчином гідрофосфату амонію $(NH_4)_2HPO_4$ концентрацією 1 мол.%, унаслідок чого в реакційному розчині

відношення Ca/P дорівнювало 1. Водневий показник у обох реакційних розчинах до зливання піднімали до рН 10–11 розчином нашатирного спирту NH_4OH .

Із попередніх досліджень, у тім числі — виконаних у нашій лабораторії, було відомо, що внаслідок синтезу за кімнатних температур і тривалості понад 15 хв у осаді утворюються частково нанокристалічні ФК. Тому для формування аморфних продуктів умови синтезу були більш помірними — температура реакції 5°C , а час осадження 5 хв, 3 хв і 1 хв. Відповідно порошки, отримані з осадів за таких умов, позначили індексами «5», «3» і «1». Для встановлення впливу процедури вимивання побічного продукту синтезу та залишкових реактивів на розвиток термічних процесів у порошках кожен осад перед ліофілізацією (сушіння виморожуванням) розділили навпіл; одну частину 6 разів промивали у дистильованій воді (індекс — «п»), іншу — не промивали (індекс — «н»). Унаслідок, наприклад, порошок із позначенням $1_5^{\text{п}}$ отримано з осаду, який синтезували упродовж 5 хв і промивали, а порошок $2_1^{\text{н}}$ — упродовж 1 хв і не промивали. Найбільш поширеними є керамічні біоматеріали. Їхні властивості визначаються фізико-хімічними характеристиками застосованого порошку та умовами спікання пресувань (компактів) із них. У зв'язку з цим досліджували характеристики вихідних порошків і їхню термічну поведінку.

Порошок $1_5^{\text{п}}$. Вихідний порошок (тобто, після отримання) був дифракційно-аморфним, зберігав цей стан до 600°C і кристалізувався в інтервалі $620\text{--}720^\circ\text{C}$ (рис. 1 і 2). Утворилися α - та β -ПФК.

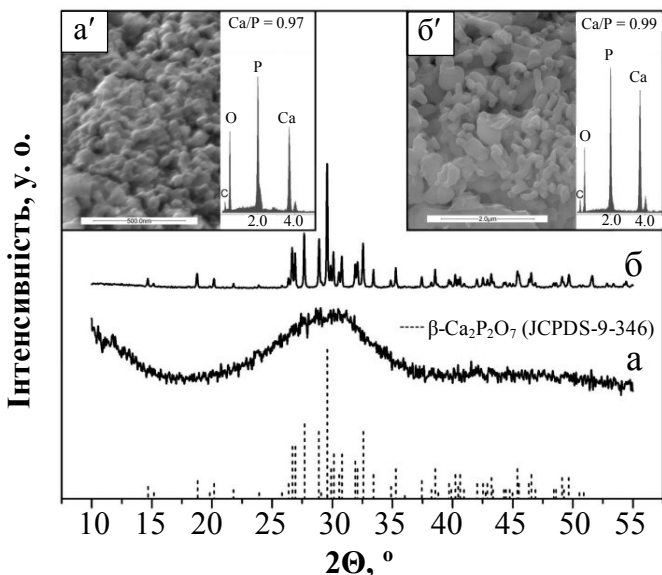


Рис. 1. Дифрактограми, мікроснімки та EDX-спектри вихідного порошку $1_5^{\text{п}}$ — а, а' та після нагрівання до 980°C — б, б'

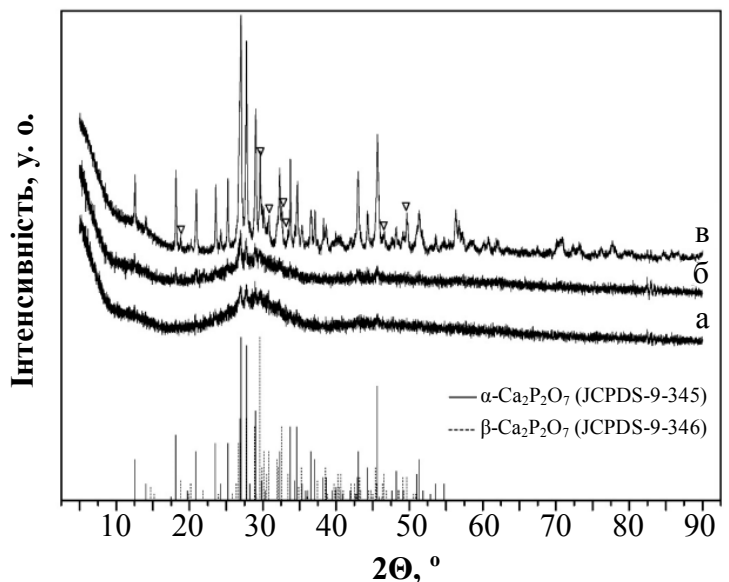


Рис. 2. Дифрактограми порошку $1_5^{\text{п}}$ після нагрівання до 600°C — а, 640°C — б і 680°C — в (максимуми β -ПФК позначено ∇)

α -ПФК є високотемпературним поліморфом і утворюється внаслідок переходу β -ПФК за температур понад 1200 °С. Як метастабільну за середніх температур, цю фазу позначено α' -ПФК. За підвищення температури нагрівання порошку понад 800 °С, α' -ПФК поступово переходив у рівноважний за цих температур поліморф β -ПФК. Це показують як дифрактограми (рис. 1), так і ІЧ-спектри (рис. 3). Під час переходу та в кінцевому продукті β -ПФК відношення Ca/P = 0.97 ± 0.02, як і в синтетичному розчині (Ca/P = 1).

Порошок 1₃^п. Скорочення тривалості синтезу здавалося б не вплинуло на вихідний стан порошку та фази після його кристалізації. Як і в попередньому випадку, вихідний порошок був дифракційно-аморфним і кристалізувався при 640–740 °С у α' -ПФК і β -ПФК (рис. 4).

Однак наслідками подальшого нагрівання були не тільки поступове перетворення α' -ПФК → β -ПФК, але й утворення невеликої кількості β -ТКФ понад 800 °С (рис. 4). Цей результат був неочікуваним, так як для β -ТКФ співвідношення Ca/P = 1.5, позаяк у реакційному розчині реактиви були тільки у співвідношенні Ca/P = 1.

Аналіз кривих структурного фазового переходу показує, що вони не суворо симетричні (рис. 5), тобто під час нагрівання одна з фаз (чи обидві) були також пов'язані з іншими процесами, окрім перетворення. Так як вміст β -ТКФ (~12 мас.%) не залежить від динаміки переходу, причина цих процесів могла бути зароджена ще на докристалізаційній стадії.

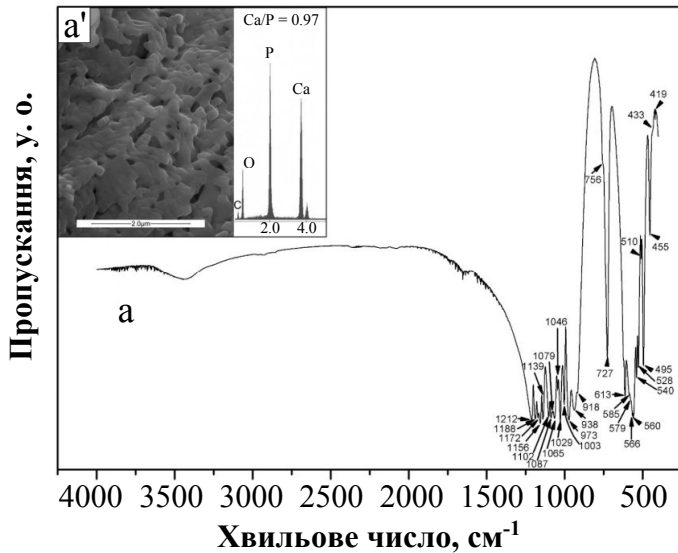


Рис. 3. ІЧ-спектр — а та морфологія і мікрорентгеноспектральний спектр — а' порошку 1₃^п після нагрівання до 980 °С

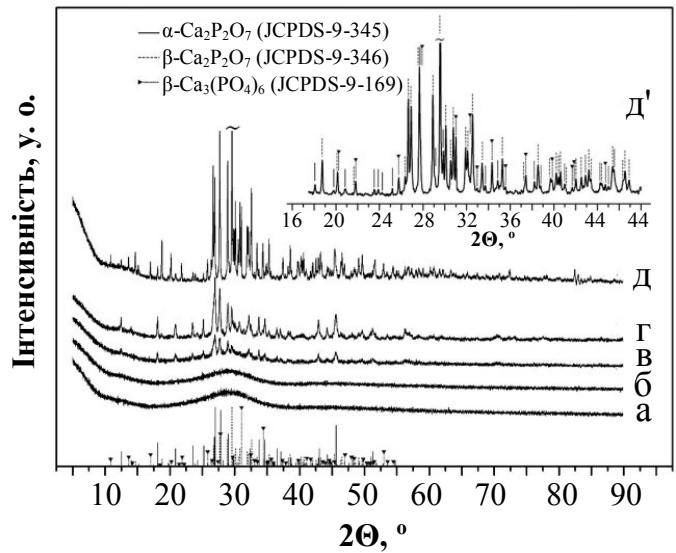


Рис. 4. Дифрактограми порошку 1₃^п у вихідному стані — а та після нагрівання до 500 °С — б, 640 °С — в, 800 °С — г і 980 °С — д. д' — розширена частина дифрактограми д для полегшення ідентифікації фаз

Порошок 1_1^n . Отримано суттєві відмінності від результатів для попередніх порошків як за рентгенівськими, так і за ІЧ-спектрометричними даними. Спочатку аморфний порошок кристалізувався у приблизно такому ж інтервалі 630–740 °С, однак із утворенням чотирьох фаз: α' -ТКФ і β -ПКФ, β -ТКФ, α' -ПКФ (рис. 6).

α -ТКФ є високотемпературним поліморфом, у який переходить β -ТКФ за температур понад 1200 °С. За середніх температур він є метастабільним і позначений як α' -ТКФ. Для виявлення можливого впливу газового оточення на результати, кристалізацію провели у трьох середовищах: на повітрі, у вакуумі та в парах води. В усіх трьох середовищах результати були порівняними. Під час збільшення температури після кристалізації метастабільні фази поступово переходили в стабільні та поблизу 1000 °С частково спечений порошок був двофазним із β -ТКФ і β -ПКФ. Основною була фаза β -ТКФ, що підтверджувалося також відношенням Ca/P = 1.48 (рис. 6б'). Звідси випливало, що скорочення часу синтезу визначальним чином сприяло утворенню ТКФ.

Результати ІЧ-спектрометричного дослідження виявили причину такого кардинального впливу. Спектр порошку 1_1^n подібний до спектру порошку 1_3^n за виключенням інтервалів, виділених як дільниці а на рис. 7. При великих хвильових числах сюди входять поглинання 3530 cm^{-1} , 3625 cm^{-1} , 3670 cm^{-1} , 3715 cm^{-1} , 3875 cm^{-1} і 3930 cm^{-1} від гідроксиду кальцію $\text{Ca}(\text{OH})_2$. За середніх і малих значень – поглинання 1430 cm^{-1} і 710 cm^{-1} від карбонату кальцію CaCO_3 . Звідси випливає походження додаткового кальцію для утворення ТКФ. За надто малих тривалостей (< 5 хв) і відносно низької температури (5 °С) реакція синтезу не встигає завершитися. Залишаються вихідні реагенти, які не прореагували.

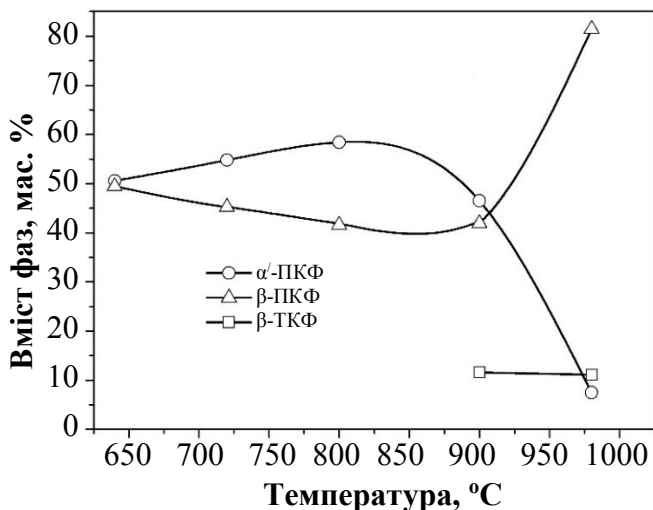


Рис. 5. Відносний вміст фаз кристалізованих під час нагрівання порошку 1_3^n

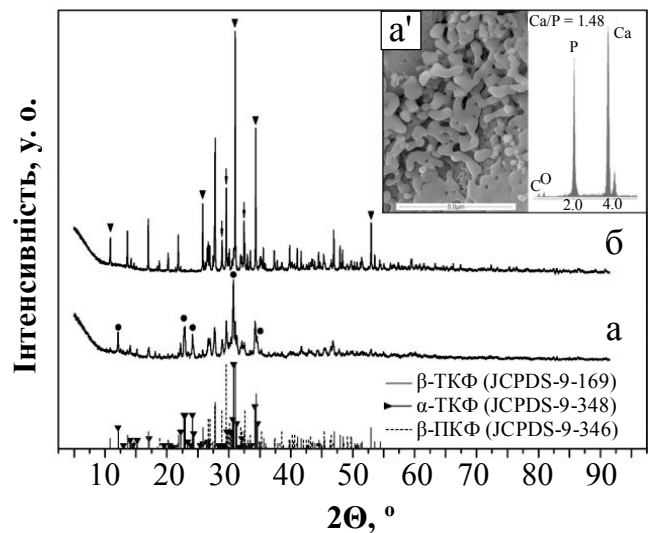


Рис. 6. Порошок 1_1^n після нагрівання до 720 °С — а (показано як ● максимуми α' -ТКФ) і 980 °С — б (показано основні фази β -ТКФ як ▼ і β -ПКФ як ↓)

Високорозчинні $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ та побічний продукт реакції NH_4NO_3 видаляються з осаду під час промивання, проте не повністю видаляється $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$. Розчинність NH_4NO_3 (208 г/100 г води) майже вдвічі більша за таку для $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ (121 г/100 г води) та значно вища за розчинність $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (0.1 г/100 г води), не кажучи вже про CaCO_3 ($14 \cdot 10^{-4}$ г/100 г води) при 18 °С. Термічний розклад $\text{Ca}(\text{OH})_2$ починається при 520 °С, а CaCO_3 — при 850–900 °С, так що деяка кількість утвореного внаслідок CaO була присутня в порошках 1_3^{II} і 1_1^{II} у процесах кристалізації та подальших фазових перетворень.

У випадку свіжокристалізованих порошків додатковим джерелом кальцію є CaO із термічного розкладу $\text{Ca}(\text{OH})_2$ за середніх температур, а зістарених — розкладу CaCO_3 за підвищених; $\text{Ca}(\text{OH})_2$ активно реагує з атмосферним вуглекислим газом із утворенням CaCO_3 . CaO і CaCO_3 є аморфними, тому рентгенівськи не виявляються. CaO не проявляється також в ІЧ-спектрах, проте CaCO_3 фіксується вельми переконливо завдяки карбонат-іону CO_3^{2-} (рис. 7а–в). Унаслідок, ТКФ утворюються за відомою реакцією твердофазного синтезу:

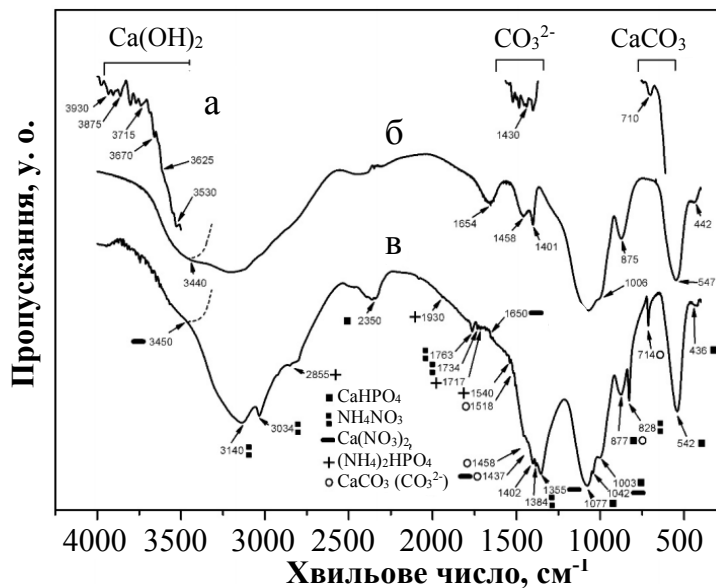


Рис. 7. ІЧ-спектри порошків 1_1^{II} — а, 1_3^{II} — б та зістареного порошку 2_1^{II} — в

Отримані порошки можуть розглядатися як вихідні для виготовлення біокерамік. Усі порошки проявили тенденцію до ущільнення уже при середніх температурах після кристалізації, а при 1000 °С утворювали спечені блоки, які було важко дезінтегрувати. Такі спечені фрагменти, як і поєднання частинок, добре помітні у зразках усіх типів порошків. Ці температури на 150–200 °С менші за відому температуру спікання 1150–1200 °С для порошків на основі ГА. Підвищену здатність до спікання виявили порошки ПФК із вмістом ТКФ (рис. 8). Після нагрівання до 1000 °С вони були вельми ущільненими та мали пористість не більшу за 60 %. Про їх високу активність до спікання свідчить ще й те, що йдеться про активність у порошках, які не було попередньо спресовано в компакти, що сприяє консолідації.

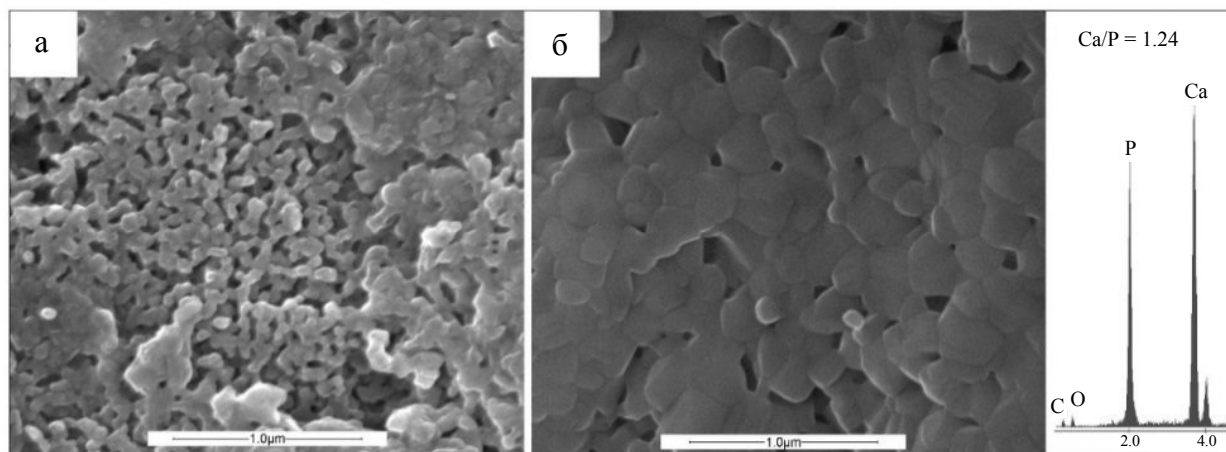
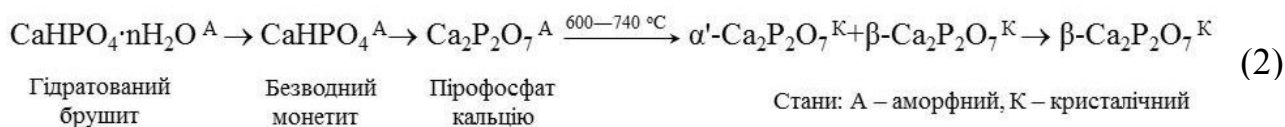


Рис. 8. Морфологія порошків 1_3^H після нагрівання до $720\text{ }^\circ\text{C}$ — а та $980\text{ }^\circ\text{C}$ — б

У підрозділі 3.2 «Фазові перетворення в аморфному фосфаті кальцію з відношенням $\text{Ca/P} = 1$ (швидкий нітратний синтез) в інтервалі температур $20\text{--}1000\text{ }^\circ\text{C}$ » [3] розглянуто особливості кристалізації порошку 2. АФК-2 (вихідний порошок 2_3^H) кристалізувався в метастабільний α' -ПФК, іноді з невеликим вмістом стабільного поліморфу β -ПФК. Зі збільшенням температури α' -ПФК перетворювався в рівноважний β -ПФК, так що по відпалі при $1000\text{ }^\circ\text{C}$ формувалася двофазна кераміка β -ПФК/ α' -ПФК із пористістю приблизно 40 %, а при спіканні за більших температур – більш щільна однофазна кераміка β -ПФК.

У підрозділі 3.3 «Кінетика та механізм фазового переходу метастабільного пірофосфату кальцію в стабільний в інтервалі температур $600\text{--}800\text{ }^\circ\text{C}$ » йдеться про фундаментальні дослідження особливостей кристалізації та термічних фазових перетворень в АФК із $\text{Ca/P} = 1$ [4].

Попередніми роботами було встановлено (підрозділи 3.1 і 3.2), що термічні фазові переходи в АФК із $\text{Ca/P} = 1$ відбуваються за послідовністю:



Вона показує, що перспективний біоматеріал, визначається передусім природою та вмістом фаз, які кристалізуються. У зв'язку з цим виникла низка питань щодо причин утворення високотемпературної модифікації α' -ПФК як метастабільної за середніх температур, додаткового формування стабільного поліморфу β -ПФК і механізму фазових перетворень кристалізованих сполук.

Для визначення енергії активації кристалізації α' -ПФК застосовували метод Кісінджера. Він ґрунтується на ДТА та полягає у зсуві найбільшого значення кристалізаційної температури T_K в екзотермічному максимумі залежно від швидкості нагрівання досліджуваного зразка β . Приклади такого зсуву показано на рис. 9, кількісні взаємозв'язки — у табл. 1, а побудований за ними графік — на рис. 10. Енергія кристалізації α' -ПФК, обчислена з нахилу прямої на рис. 10, становила 165 кДж/моль .

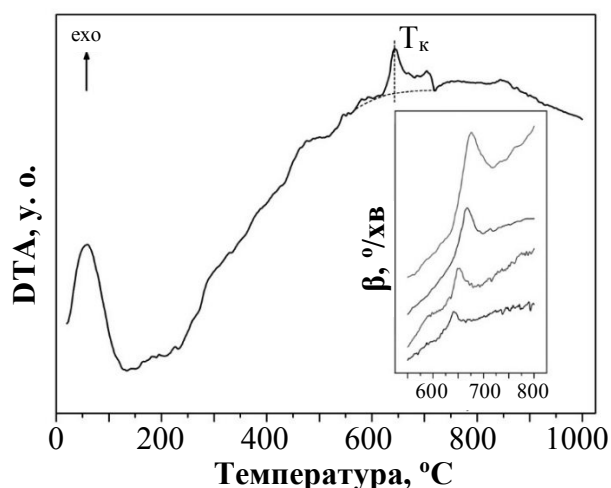


Рис. 9. Крива ДТА для порошку Ca/P = 1 і приклади локалізації та залежності екзомаксимуму від β для АФК (вставка)

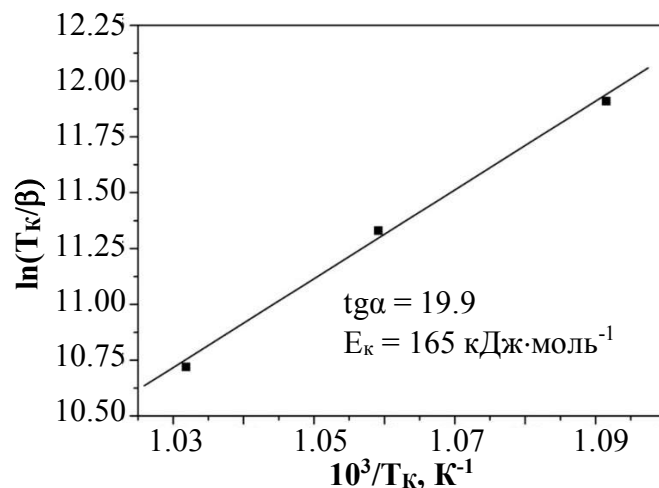


Рис. 10. Графік $\ln \beta = f(10^3/T_K)$ для визначення енергії активації кристалізації E_k для α' -ПФК

Таблиця 1

Залежність T_K від β

T_K / K	$\beta / K \cdot \text{хв}^{-1}$
916.15	5.62
944.15	10.67
969.15	20.72

Питання, чи β -ПФК є наслідком переходу частки щойно утвореного метастабільного поліморфу α' -ПФК, або є результатом кристалізації безпосередньо з АФК, досліджували методом ДМА (Джонсона-Меля-Аврамі). Для цього зразки АФК відпалювали за ізотермічних умов упродовж проміжків часу t . Для кожної температури визначали залежність ступеня перетворення метастабільного α' -ПФК у стабільний β -ПФК від часу ізотермічного відпалу. Залежності виявилися переважно сигмоїдальними (рис. 11), що типово для твердофазних процесів.

Для визначення кінетичних характеристик переходу застосовували рівняння ДМА:

$$f = 1 - \exp(-kt^n), \quad (3)$$

де f — фракція β -ПФК, утворена за час ізотермічного відпалу t , n — експонента Аврамі, що вказує на механізм перетворення, k — стала швидкості, пов'язана з рівнянням Арреніуса:

$$k = k_0 \exp(-E_A/RT), \quad (4)$$

де k_0 — частотний фактор, E_A — енергія активації, R — універсальна газова стала, а T — абсолютна температура. Значення n і k можуть бути обраховані з логарифмічної форми рівняння (3):

$$\ln \{ \ln[1/(1-f)] \} = \ln k + n \ln t, \quad (5)$$

бо ступінь перетворення за рівнянням (5) є прямою лінією, нахил якої визначає величину n , а перетин із ординатою — величину $\ln k$. Значення n і k можуть бути обраховані з логарифмічної форми рівняння (3). Відповідні графіки для результатів ізотермічних відпалів (рис. 11) показано на рис. 12, а обчислені значення n і $\ln k$ — на рис. 13 і 14 і у таблиці 2.

Ріст зерен у деякій фазі описується залежністю:

$$d_t = d_0 + kt^n, \quad (6)$$

де d_0 є початковий середній розмір зерна, d_t — середній розмір зерна після відпалу фази упродовж часу t при температурі T , k — стала швидкості процесу, а величина n залежить від механізму росту. Підстановка k із (4) перетворює (6) в рівняння:

$$D = d_t - d_0 = B(t) \exp(-E_3/RT), \quad (7)$$

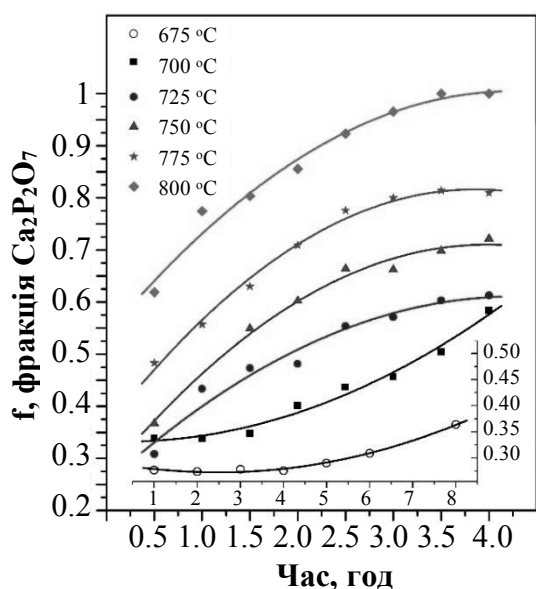


Рис. 11. Кінетика утворення β -ПФК у зразках, відпалених ізотермічно за різних температур. Додаткові осі координат введено для результатів відпалу при 675 °C

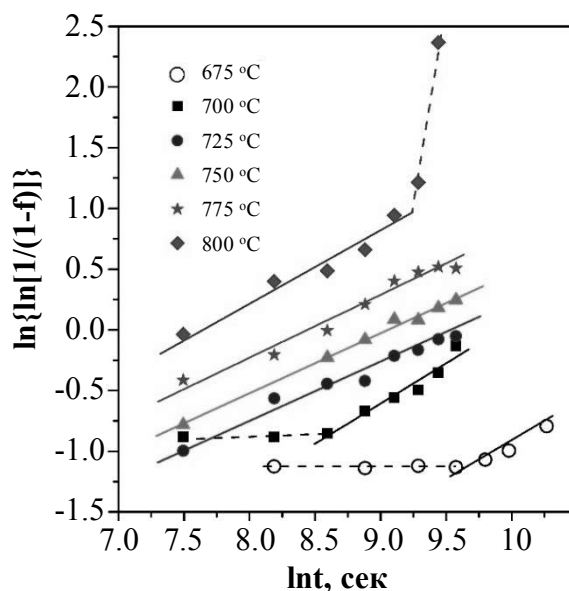


Рис. 12. Залежності Аврамі для визначення n і $\ln k$

де D є приріст середнього розміру зерна, $B(t) = k_0 t^n$ — залежна від часу функція, E_3 — енергія активації росту зерна, R — універсальна газова стала, а T — температура відпалу. За різних температур і однакової тривалості відпалу $B(t)$ є сталою, логарифмічний графік рівняння (7) — пряма лінія, і енергію активації E_3 можна обчислити з нахилу графіка $\ln D = f(1/T)$. Виявилося, що ріст зерен в α' -ПФК (1 год відпалу) та β -ПФК (2 год відпалу) при температурах в інтервалі 600–800 °C відбувається за логарифмічною залежністю (рис. 15), звідки визначено енергії активації 90 кДж/моль для α' -ПФК і 180 кДж/моль для β -ПФК.

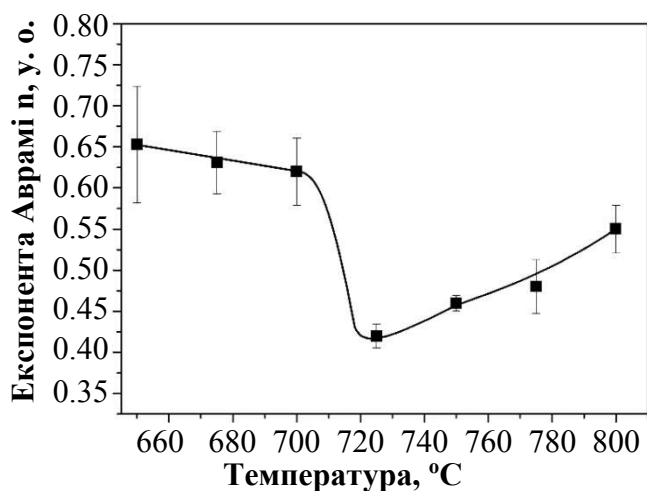


Рис. 13. Температурна залежність експоненти Аврамі. Експериментальні похибки показано як I

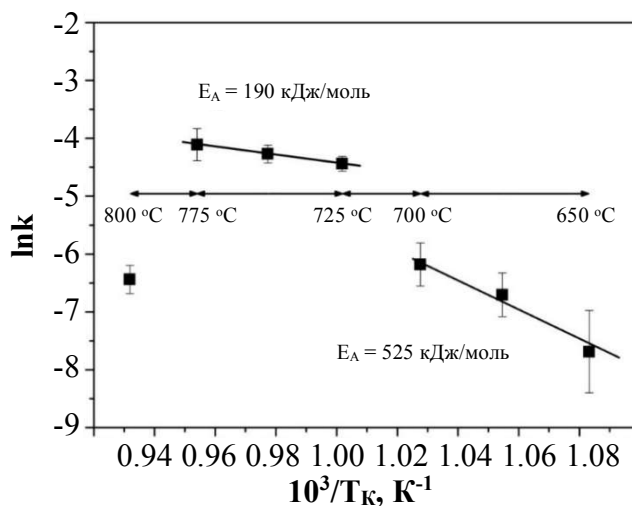


Рис. 14. Температурна залежність сталої швидкості. Експериментальні похибки показано як I

Таблиця 2

Кінетичні характеристики фазового переходу α' -ПФК у β -ПФК

T, K	n	$-\ln k$	E_A , кДж/моль	E_z , кДж/моль
923	0.65	7.7	525	—
948	0.63	6.6		—
973	0.62	6.3		—
998	0.42	4.44	190	180
1023	0.46	4.27		
1048	0.48	4.11		
1073	0.55	6.44		

Аналіз кривих ізотермічного відпалу показує, що процес переходу α' -ПФК \rightarrow β -ПФК у кристалізаційному інтервалі 600–720 °С починається після 1,5 год при 700 °С, і кількість β -ПФК збільшується на 10 мас.% за подальшу 1 год. Подібно, за меншої температури 675 °С процес починається після 4 год, а кількість β -ПФК збільшується тільки на 5 мас.% за подальшу 1 год. Однак вміст β -ПФК одразу після кристалізації при 600 °С становив 35 мас.%. В усьому інтервалі 600–720 °С за умов застосованого динамічного нагрівання зразки перебували менше 0.5 год, тоді як для утворення 35 мас.% ПФК за рахунок поліморфного переходу потрібні були б набагато більші температури та тривалості відпалу. Звідси виходило, що β -ПФК, як і α' -ПФК, є результатом кристалізації із аморфного ПФК (АПФК).

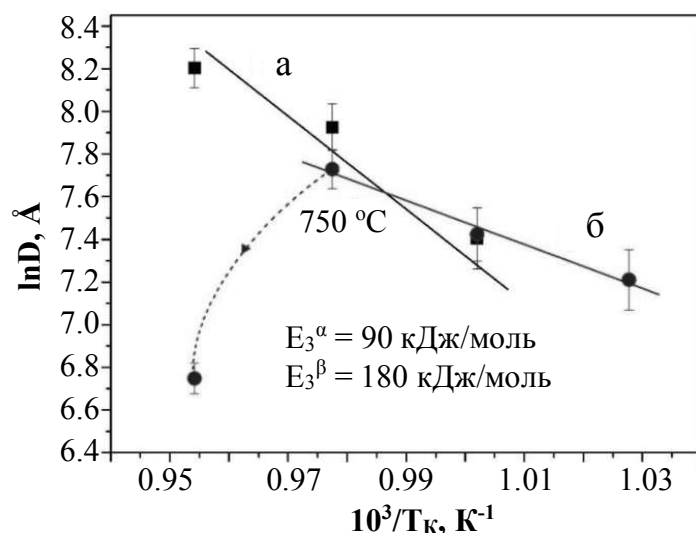


Рис. 15. Температурні залежності середнього розміру зерен в β -ПФК — а і α' -ПФК — б. Експериментальні похибки показано як I

Це дві частини сигмоїдальної кривої, яка зазвичай описує термічні твердофазні переходи: вгнута початкова частина — зародкоутворення, опукла — подальший розвиток процесу.

Причину кристалізації двох поліморфів із одного дифракційно-аморфного попередника пов'язуємо з особливостями його кластерної будови. АПФК складається із кластерів 2-х типів. Кластери 1 мають структурні риси ближнього порядку, що близькі до структури високотемпературного поліморфу α -ПФК із найбільшою серед модифікацій ПФК енергією ґратки. Кластери 2 мають характеристики ближнього порядку близькі до структури β -ПФК. Кластери 1 становлять більшу частину АПФК. Відповідно до правила ступенів Оствальда, першою з аморфного попередника кристалізується модифікація з найбільшою енергією ґратки, тобто метастабільний поліморф α' -ПФК із кластерів 1, надалі — поліморф β -ПФК із кластерів 2.

Результати на рис. 11–14 відносяться до переходу α' -ПФК \rightarrow β -ПФК при 650 – $800^\circ C$. Процес можна розділити на дві стадії. Перша відбувається в інтервалі 650 – $700^\circ C$. Виходячи з високої енергії активації 525 кДж/моль, відносно високих значень $n = 0.65$ – 0.62 , вгнутої форми f-кривих і теоретичних даних, стадія пов'язана з утворенням зародків β -ПФК. Друга стадія відбувається при 725 – $775^\circ C$. Подібно, беручи до уваги значно меншу величину енергії активації 190 кДж/моль, малі значення $n = 0.40$ – 0.55 , опуклу форму f-кривих і відповідні теоретичні дані, цю стадію можна пов'язати з ростом утворених частинок β -ПФК.

Згідно з теорією ДМА, яка ґрунтується на аналізі величини n , описаний фазовий перехід відбувався за двома механізмами. Високі значення n на початковій стадії при 650 – $700^\circ C$ пов'язано з зародкоутворенням, що, зважаючи на нанорозміри частинок, протікає за механізмом поверхневої дифузії. Зростаюче значення n в інтервалі 725 – $800^\circ C$ вказувало, що до поверхневої дифузії поступово долучалася об'ємна. Це добре узгоджується з кінетикою

росту зерен: середнє значення D збільшувалося в 5 разів, із нанокристалічного 730 Å при 700 °C до субмікронного приблизно 3700 Å при 755 °C (рис. 15а).

Ґрунтуючись на викладеному, стає зрозумілими процес, який відбувався за температур понад 775 °C. За умов динамічного нагрівання зерна α' -ПФК росли внаслідок кристалізації залишків АФК (рис. 15б). Зважаючи, що енергія активації кристалізації і росту зерен α' -ПФК помітно менші за ці значення для β -ПФК, утворення α' -ПФК домінувало над його перетворенням в β -ПФК. Однак після повної кристалізації АФК, метастабільний α' -ПФК почав прогресивно перетворюватися в β -ПФК. Цим пояснюється стрімке зменшення розміру зерна α' -ПФК, а також збільшення кількості утвореного β -ПФК при наближенні до 800 °C (переривчаста пряма при 800 °C на рис. 12), як і швидкість перетворення (окреме значення $\ln k$ при 800 °C на рис. 14).

Четвертий розділ «Іонозаміщений кальцій-дефіцитний фосфат кальцію, синтезований твердофазним мікрохвильовим методом, та властивості натрій-заміщеної градієнтної кераміки на його основі» складається з двох підрозділів.

У підрозділі 4.1 «Іонні заміщення та наноструктура в кальцій-дефіцитному гідроксиапатиті, синтезованому твердофазним мікрохвильовим методом» дослідили здатність мікрохвильового опромінювання (МХО) за певних умов спричинитися до твердофазного синтезу та характеристики отриманого порошку, який є вихідним для спікання. Для цього високодисперсні порошки $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ і Na_3PO_4 змішували у пропорції 1.67:1 (як відношення Ca/P у ГА) та піддавали МХО (2.45 ГГц) за різних потужностей W і тривалості t . Для визначення основного продукту синтезу з опроміненої суміші видаляли побічні сполуки, а залишок аналізували безпосередньо після синтезу та після нагрівання. Для виявлення впливу МХО аналогічні зразки досліджували без дії опромінювання. Рентгенограми від кристалічної вихідної суміші (рис. 16а) змінювалися на властиву для нанокристалічно-аморфного стану вже після режиму «м'якого» (300 Вт, 4 хв), тим більш «жорсткого» (700 Вт, 4 хв) опроміненя (рис. 16б, в), а кристалізація опромінених зразків починалася понад 600 °C і закінчувалася при високих температурах (рис. 16г, д). Як це виходить із рентгенограм, дія МХО є високоєфективною.

Відпал неопроміненої вихідної суміші при 600 °C, 1 год не призводить до утворення нового ФК, тоді як опромінення навіть у «м'якому» режимі має наслідком синтез нової нанокристалічно-аморфної сполуки. Опромінення за потужностей, менших від 300 Вт, не приводили до утворення нової фази, а за більших тривалостей (понад 5 хв) при цій і більших потужностях слабо впливало на дифракційну картину.

Широкі дифракційні максимуми та їхнє перекривання свідчать про нанокристалічність (рис. 16б). Кристалізація при 700 °C, 1 год дала суміш апатиту та β -ТКФ, а подальше підвищення температури призвело до перетворення майже всього апатиту в β -ТКФ (рис. 16 г, д). Звідси випливало, що відношення Ca/P у продукті було близьким до 1.5.

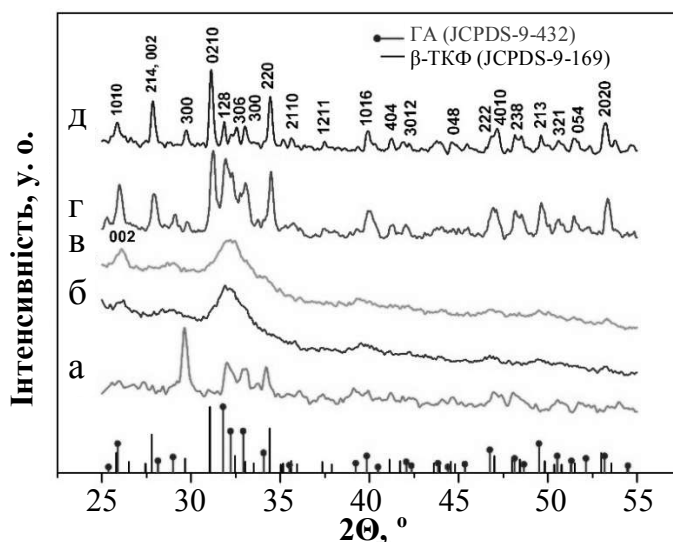


Рис. 16. Рентгенограми від суміші вихідних реагентів після звичайного нагрівання при 600 °С, 1 год — а та після її опромінення за умов 350 Вт, 4 хв — б, 700 Вт, 4 хв — в і нагрівання при 700 °С, 1 год — г і 1150 °С, 1 год — д

Зважаючи на закладене для синтезу значення 1.67, це означало, що ГА містить значну кількість сторонніх іонів. Десорбційні мас-спектрометричні дослідження виявили переважне виділення H_2O і CO_2 (рис. 17), що вказувало на ймовірну присутність іонів HPO_4^{2-} і CO_3^{2-} в аніонній підґратці ГА. ІЧ-спектри підтвердили це припущення наявністю відповідних смуг поглинання (рис. 18). Отже, продуктом мікрохвильового твердофазного синтезу був порошок кальцій-дефіцитного ГА (КДГА) з домішковими іонами.

Висока дефектність за катіонами та взаємодія сторонніх іонів в аніонній підґратці за середніх температур зумовили нестабільність КДГА та його часткове перетворення в β -ТКФ. За присутності іонів натрію такий процес міг би призвести до утворення натрій-містких фосфатів кальцію.

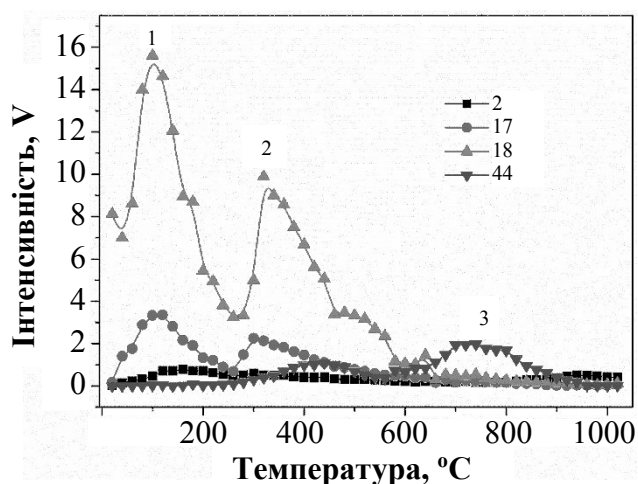


Рис. 17. Термодесорбційні мас-спектри синтезованого порошку (700 Вт, 4 хв)

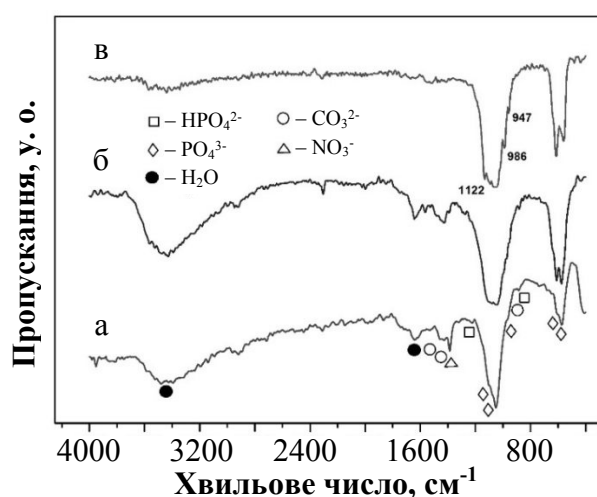


Рис. 18. ІЧ-спектри порошку після отримання — а, відпалу упродовж 1 год при 700 °С — б і 900 °С — в

У підрозділі 4.2 «Натрій-заміщена кальцій-дефіцитна градієнтна кераміка фосфату кальцію» вищевикладені результати стали підґрунтям для формулювання фізичних основ оригінального способу отримання градієнтних натрій-заміщених кальцій-фосфатних біоматеріалів. Його особливість полягає у тому, що по-перше, побічний продукт NaNO_3 не видаляли з синтезованого продукту, а застосували як джерело натрію. По-друге, під час пресування частинки NaNO_3 видавлюються з об'єму на периферію ущільнюваного зразка. З одного боку, це сприяє формуванню однорідно-спресованого компакту, з іншого – в ньому формується градієнтний розподіл натрій-місткої фази, вміст якої зменшується від поверхні в його об'ємі.

Спінання (1150°C , 1 год) спресованих (100 МПа, одновісне пресування) порошкових зразків призвело до формування щільноспечених керамік із розподілом фаз залежно від ділянки кераміки. Домінуючими у верхніх поверхневих шарах був фосфат натрію $\text{Na}_3\text{Ca}_6(\text{PO}_4)_5$, у нижніх, які дотикалися до дна прес-форми, — ренаніт CaNaPO_4 , а в об'ємі — апатит на основі ГА (рис. 19).

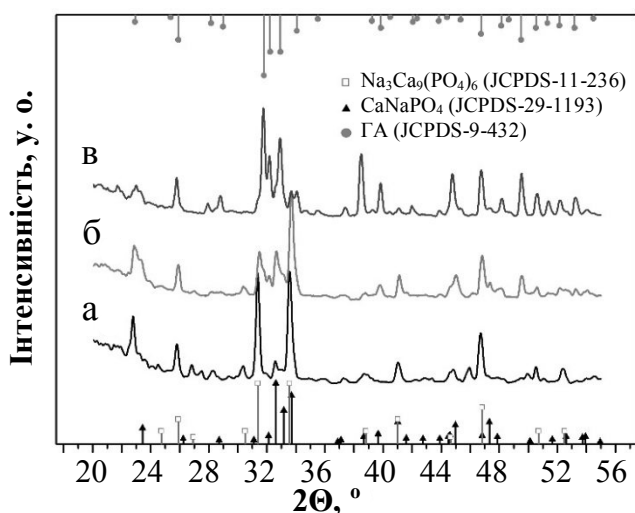


Рис. 19. Дифрактограми від верхніх — а, нижніх — б і об'ємних шарів керамічної таблетки

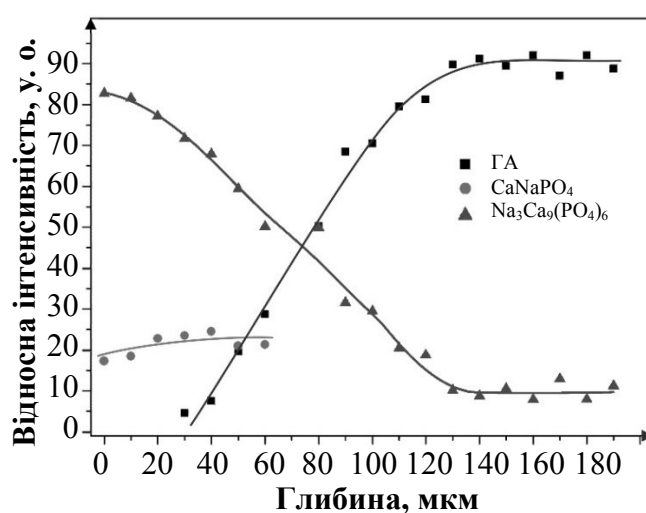


Рис. 20. Пошаровий розподіл фаз у градієнтній кераміці

Пошаровий якісний фазовий аналіз із поверхні в середину кераміки показав трифазний склад із $\text{Na}_3\text{Ca}_6(\text{PO}_4)_5$, ренаніта CaNaPO_4 і апатиту на основі ГА. Натрій-місткі ФК домінують у верхніх приповерхневих шарах керамічної таблетки до 70 мкм, а глибше — апатит (рис. 20). Сталі ґратки апатиту дещо нижчі за властиві стехіометричному ГА внаслідок заміщення натрієм катіонних вакансій і В-карбонатних заміщень у КДГА. Відношення Ca/P у апатиті визначено як 1.56, однак термічний розпад його частини в β -ТКФ не виявлено. Ймовірно, що сторонні іони чинять стабілізуючу дію на утворений твердофазний розчин натрію в ГА. Загальний відносний вміст натрій-містких фаз від поверхні в глибину кераміки зменшувався, що відображало зменшення вихідного відношення $\text{NaNO}_3/\text{КДГА}$ в компактi. Зазначені зміни свідчили про формування градієнтної кераміки.

ВИСНОВКИ

У дисертаційній роботі вирішено наукове завдання, яке полягає у встановленні фізичних закономірностей формування вихідного складу та структури, кристалізації рівноважних і метастабільних фаз, термічних фазових переходів і особливостей ущільнення фосфатів кальцію з відношенням $1.0 \leq \text{Ca/P} < 1.67$, а також визначення оптимальних умов отримання перспективних біоматеріалів на їхній основі.

Основними науковими та практичними результатами є такі:

1. Досліджено еволюцію складу, структури та морфології аморфних нанопорошків із синтетичних осадів із заданим відношенням $\text{Ca/P} = 1$ в інтервалі температур 20–1000 °С. Встановлено, що під час нагрівання вихідний гідратований брушит у порошку перетворювався в монетит, який при 600–750 °С, залежно від умов попередньої обробки осаду, кристалізувався у високотемпературний метастабільний кальцієвий пірофосфат α' -ПФК і стабільний β -ПФК, або в суміш цих поліморфних модифікацій із високотемпературним метастабільним α' -ТКФ і стабільним β -ТКФ. Фазові переходи метастабільних модифікацій у стабільні активізувалися за температур понад 800 °С.
2. Встановлено, що утворені фази були нанокристалічними, у зв'язку з чим свіжокристалізовані порошки виявили високу здатність до спікання. Процеси ущільнення в них розпочиналися навіть без попереднього пресування за середніх температур, які на 150–200 °С менші за типові для спікання компактів із ФК. Спечена кераміка була субмікрोकристалічною та мала пористість поблизу 70 % як губчаста кістка.
3. Вперше досліджено механізми та визначено характеристики кристалізації α' -ПФК, а також фазового переходу α' -ПФК \rightarrow β -ПФК і росту зерен у цих фазах. Енергія активації кристалізації α' -ПФК 165 ± 1 кДж/моль, фазового перетворення α' -ПФК \rightarrow β -ПФК — 525 ± 13 кДж/моль для стадії зародкоутворення та 190 ± 6 кДж/моль — для росту β -ПФК. Енергії активації росту зерен α' -ПФК — 90 ± 3 кДж/моль, а β -ПФК — 180 ± 4 кДж/моль. Ґрунтуючись на значеннях енергій активації та експонент Аврамі, механізми перетворень визначено як переважно поверхневу дифузію за середніх температур і комбіновану поверхнево-об'ємну — за високих.
4. Утворення високотемпературних фаз за середніх температур пов'язано з правилом ступенів Оствальда, а водночас двох фаз α' -ПФК і β -ПФК із здавалося б одного попередника — із формуванням двох типів кластерів у дифракційно-аморфному монетиті перед кристалізацією.
5. Ґрунтуючись на отриманих наукових результатах, визначено оптимальні умови отримання перспективних біоматеріалів із фосфатів кальцію з метастабільними фазами ПФК і ТКФ, а також градієнтних іонозаміщених керамік на основі КДГА.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ:

Наукові праці в зарубіжних фахових виданнях:

1. Nanocrystalline calcium-deficient hydroxyapatite prepared by a microwave-assisted solvent-free reaction / Z. Zyman, A. Goncharenko, D. Rokhmistrov, M. Epple // *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik*. — 2011. — Vol. 42, Iss. 2. — P. 154–157. (Scopus, WoS). (Особистий внесок здобувача: участь у проведенні експерименту, обговоренні та інтерпретації результатів, написанні статті).
2. Calcium phosphate ceramics with sodium-rich calcium phosphate phases at the surface / Z. Zyman, M. Epple, A. Goncharenko, D. Rokhmistrov // *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik*. — 2013. — Vol. 44, Iss. 2–3. — P. 259–263. (Scopus, WoS). (Особистий внесок здобувача: участь у проведенні експерименту, обговоренні та інтерпретації результатів, написанні статті).
3. Thermally induced crystallization and phase evolution in powders derived from amorphous calcium phosphate precipitates with a Ca/P ratio of 1:1 / Z. Zyman, M. Epple, A. Goncharenko, D. Rokhmistrov, O. Prymak, K. Loza // *Journal of Crystal Growth*. — 2016. — Vol. 450. — P. 190–196. (Scopus, WoS). (Особистий внесок здобувача: участь у проведенні експерименту, обговоренні та інтерпретації результатів, написанні статті).
4. Peculiarities in thermal evolution of precipitated amorphous calcium phosphates with an initial Ca/P ratio of 1:1 / Z. Zyman, M. Epple, A. Goncharenko, D. Rokhmistrov, O. Prymak, K. Loza // *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*. — 2017. — Vol. 28, Iss. 3. — Article number: 52. (Scopus, WoS). (Особистий внесок здобувача: участь у проведенні експерименту, обговоренні та інтерпретації результатів, написанні статті).
5. Zyman Z. Z. Phase evolution during heat treatment of amorphous calcium phosphate derived from fast nitrate synthesis / Z. Z. Zyman, A. V. Goncharenko, D. V. Rokhmistrov // *Processing and Application of Ceramics*. — 2017. — Vol. 11, Iss. 2. — P. 147–153. (Scopus, WoS). (Особистий внесок здобувача: участь у проведенні експерименту, обговоренні та інтерпретації результатів, написанні статті).
6. Zyman Z. Kinetics and mechanisms of the transformation of precipitated amorphous calcium phosphate with a Ca/P ratio of 1:1 to calcium pyrophosphates / Z. Zyman, A. Goncharenko, D. Rokhmistrov // *Journal of Crystal Growth*. — 2017. — Vol. 478. — P. 117–122. (Scopus, WoS). (Особистий внесок здобувача: участь у проведенні експерименту, обговоренні та інтерпретації результатів, написанні статті).

Наукові праці апробаційного характеру (тези доповідей на наукових конференціях) за темою дисертації:

7. Goncharenko A. Microwave-assisted solid state synthesis of calcium-deficient nanocrystalline hydroxyapatite / A. Goncharenko, D. Rokhmistrov, Z. Zyman // *Ukrainian-German Symposium on Physics and Chemistry of Nanostructures and*

- on Nanobiotechnology, 6–10 September 2010. : abstracts. — Berezove, The Crimea, 2010. — P. 208–209.
8. Зыман З. З. Получение нанокристаллического гидроксилпатита с использованием микроволнового облучения / З. З. Зыман, Д. В. Рохмистров, А. В. Гончаренко // Фізичні явища в твердих тілах X : Міжнародна наукова конференція, 6–9 грудня 2011 р. : тези доп. — Харків, 2011. — С. 94.
 9. Functionally graded ceramics of sodium-containing calcium phosphates / Z. Z. Zyman, M. Epple, A. V. Goncharenko, D. V. Rokhmistrov // Physics and Chemistry of Nanostructures and Nanobiotechnology : 4th German-Ukrainian Symposium, 18–20 September 2012. : abstracts. — Ilmenau, Germany, 2012. — P. 104.
 10. Рохмистров Д. В. Компьютерная программа для расчета лауэграмм / Д. В. Рохмистров, А. В. Гончаренко // Фундаментальна освіта ХХІ століття: наука, практика, методика : Міжнародна наукова-практична конференція, 14–16 травня 2013 р. : тези доп. — Харків, 2013. — С. 147–148.
 11. Calcium Phosphates Synthesized by the Step-Crystallization Method From the Aqueous Solutions / D. V. Rokhmistrov, A. V. Goncharenko, Z. Z. Zyman, Y. A. Maklakov // XIV international conference on physics and technology of thin films and nanosystems ICPTTFN-XIV, 20–25 May 2013. : abstracts. — Ivano-Frankivsk, 2013. — P. 187.
 12. Goncharenko A. V. Effect of Impurities on the Crystallization of Amorphous Calcium Phosphate with Different Ca/P Ratios / A. V. Goncharenko, D. V. Rokhmistrov, Z. Z. Zyman // XIV international conference on physics and technology of thin films and nanosystems ICPTTFN-XIV, 20–25 May 2013. : abstracts. — Ivano-Frankivsk, 2013. — P. 167.
 13. Goncharenko A. V. Effect of impurities on thermal stability and phase composition of amorphous calcium phosphate / A. V. Goncharenko, D. V. Rokhmistrov, Z. Z. Zyman // Carbon Nanomaterials: Structure and Properties : 2nd Ukrainian-French School-Seminar, 16–20 September 2013. : abstracts. — Berezove, The Crimea, 2013. — P. 67.
 14. Goncharenko A. V. Thermal behaviour of functionally graded sodium-containing calcium phosphates / A. V. Goncharenko, D. V. Rokhmistrov, Z. Z. Zyman // XXIII Conference on Biomaterials in Medicine and Veterinary Medicine, 10–13 October 2013. : abstracts. — Rytro, Poland, 2013. — P. 139.
 15. Высокотемпературные фазовые превращения в системе гидроксилпатит–нитрат натрия / А. В. Гончаренко, Д. В. Рохмистров, Ан. Ю. Шмыкова, З. З. Зыман // Фізичні явища в твердих тілах : ХІ Міжнародна наукова конференція, 3–6 грудня, 2013 р. : тези доп. — Харків, 2013. — С. 168.
 16. Гончаренко А. В. Структурные изменения в процессе кристаллизации гидроксилпатита / А. В. Гончаренко, Д. В. Рохмистров, З. З. Зыман // Фізичні явища в твердих тілах : ХІ Міжнародна наукова конференція, 3–6 грудня 2013 р. : тези доп. — Харків, 2013. — С. 169.
 17. The Effect of Carbonate on the Crystallization, Phase Composition and Thermal Behavior of Amorphous Calcium Phosphate With Ca/P=1 / A. V. Goncharenko,

- D. V. Rokhmistrov, Z. Z. Zyman, M. Epple // XV International conference on physics and technology of thin films and nanosystems ICPTTFN-XV, 11–16 May 2015. : abstracts. — Ivano-Frankivsk, 2015. — P. 167.
18. Features of Structure and Phase Composition of Calcium Phosphates Synthesized From Eggshell / Z. Z. Zyman, D. V. Rokhmistrov, M. Yu. Lytkova, A. V. Goncharenko // XV International conference on physics and technology of thin films and nanosystems ICPTTFN-XV, 11–16 May 2015. : abstracts. — Ivano-Frankivsk, 2015. — P. 381.
19. Crystallization and Thermal Evolution of Pyrophosphate Polymorphs and Prospective Biomaterials with a Metastable α' -Calcium Pyrophosphate from Amorphous Calcium Phosphates with an Initial Ca/P Ratio of 1:1 / Z. Z. Zyman, M. Epple, A. V. Goncharenko, D. V. Rokhmistrov // 27th European Conference on Biomaterials, 30 August–3 September 2015. : abstracts. — Krakow, Poland, 2015. — P. 243.
20. Thermal Crystallization and Phase Evolution in the Amorphous Calcium Phosphate Powders with a Ca/P Ratio of 1:1 / A. V. Goncharenko, M. Epple, Z. Z. Zyman, D. V. Rokhmistrov // 27th European Conference on Biomaterials, 30 August–3 September 2015. : abstracts. — Krakow, Poland, 2015. — P. 290.
21. Study on short-range order in amorphous calcium phosphates by the method of radial distribution function of atoms / D. V. Rokhmistrov, A. V. Goncharenko, T. A. Zaitseva, Z. Z. Zyman // Ukrainian-German Symposium on Physics and Chemistry of Nanostructures and on Nanobiotechnology, 21–25 September 2015. : abstracts. — Kyiv, 2015. — P. 79.
22. Goncharenko A. V. Peculiarities in thermal evolution of precipitated amorphous calcium phosphates with an initial Ca/P ratio of 1:1 / A. V. Goncharenko, D. V. Rokhmistrov, Z. Z. Zyman // Ukrainian-German Symposium on Physics and Chemistry of Nanostructures and on Nanobiotechnology, 21–25 September 2015. : abstracts. — Kyiv, 2015. — P. 238.
23. Изучение фазового состава фосфатов кальция, синтезированных из яичной скорлупы / З. З. Зыман, Д. В. Рохмистров, М. Ю. Лыткова, А. В. Гончаренко // Фізичні явища в твердих тілах : XII Міжнародна наукова конференція, 1–4 грудня 2015 р. : тези доп. — Харків, 2015. — С. 78.
24. Влияние карбонизации исходных растворов на кристаллизацию и фазовый состав аморфного фосфата кальция с заданным соотношением Ca/P = 1 / С. И. Новиков, А. В. Гончаренко, З. З. Зыман, Д. В. Рохмистров // Фізичні явища в твердих тілах : XII Міжнародна наукова конференція, 1–4 грудня 2015 р. : тези доп. — Харків, 2015. — С. 77.
25. Nano-sized β -calcium pyrophosphate powders with metastable calcium phosphate phases / Z. Z. Zyman, M. Epple, A. V. Goncharenko, D. V. Rokhmistrov, O. Prymak, K. Loza // 28th Annual Conference of the European Society for Biomaterials, 4–8 September 2017. : abstracts. — Athens, Greece 2017. — P. 328.
26. Calcium pyrophosphate powders with metastable phases from amorphous calcium phosphate / A. V. Goncharenko, M. Epple, Z. Z. Zyman, D. V. Rokhmistrov, O. Prymak, K. Loza // 28th Annual Conference of the

European Society for Biomaterials, 4–8 September 2017. : abstracts. — Athens, Greece, 2017. — P. 639.

АНОТАЦІЯ

Гончаренко А. В. Кристалізація та структурні перетворення у фосфатах кальцію з метастабільними та іонозаміщеними фазами. — Кваліфікаційна праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.07 — фізика твердого тіла. — Харківський національний університет імені В. Н. Каразіна, Міністерства освіти і науки України. — Харків, 2021.

Дисертаційна робота присвячена встановленню фізичних закономірностей і механізмів формування вихідного складу та структури, кристалізації рівноважних і метастабільних фаз, термічних фазових переходів і особливостей ущільнення фосфатів кальцію з відношенням $1.0 \leq \text{Ca/P} < 1.67$, а також умов отримання перспективних біоматеріалів на їхній основі.

В результаті виконаних досліджень виявлено, що фазовий склад у кристалізованому дифракційно-аморфному порошку ФК із закладеним для синтезу відношенням $\text{Ca/P} = 1$ пов'язаний із вмістом побічного продукту синтезу; дається пояснення цього взаємозв'язку. Визначено кінетичні та енергетичні характеристики кристалізації аморфного ФК в метастабільний α' -ПФК, структурного переходу α' -ПФК у стабільний β -ПФК і росту зерен у них. Установлено механізм утворення ФК із більшим значенням Ca/P , аніж закладено для синтезу. Визначено причини утворення високотемпературних фаз як метастабільних за середніх температур. Запропоновано мікрохвильовий підхід отримання градієнтних натрій-заміщених ФК.

Ключові слова: біоактивні фосфати кальцію, синтез, аморфний фосфат кальцію, кристалізація, пірофосфат кальцію, трикальційфосфат, термічні фазові переходи, метастабільні фази, іонні заміщення, мікрохвильовий синтез, функціональні і градієнтні біоматеріали.

ABSTRACT

Goncharenko A. V. Crystallization and structural transformations in calcium phosphates with metastable and ion-substituted phases. — Manuscript.

Thesis for a Candidate Degree in Physics and Mathematics, Speciality 01.04.07 — Physics of Solids. — V.N. Karazin Kharkiv National University of the Ministry of Education and Science of Ukraine. — Kharkiv, 2021.

The Thesis was devoted to solving a scientific problem to establish the physical regularities and mechanism of the formation of the initial composition and structure, the crystallization of equilibrium and metastable phases, the thermal phase transition and the peculiarities of compaction of calcium phosphates with the ratio $1.0 \leq \text{Ca/P} < 1.67$, as well as the optimal conditions for obtaining perspective biomaterials based on them.

Calcium phosphates are used as catalysts, heavy ions absorbers, gas indicators, active elements in gas chromatography etc. However, they became most known

owing to unique biomedical properties. Hydroxyapatite and β -tricalcium phosphate are the most studied and characterized having Ca/P ratios of 1.67 and 1.5. Long-term scientific research and practical testing of materials based on them revealed both their advantages and disadvantages. For processing biomaterials with improved functional properties are already used, the calcium phosphates with a Ca/P ratio in the range of 1.0–1.5. Recently, it has been shown that ceramics of calcium pyrophosphates have even better biocompatibility and bioactivity than hydroxyapatite. One of the advantages of pyrophosphates is the possibility for formation of a number of metastable phases in them. This opens additional opportunities for obtaining promising polymorphic biomaterials and controlling their properties.

The Thesis consists of an introduction, four sections, conclusions, a list of used references, appendixes, notes and annotations.

The introductory part provides information on the relevance of the topic, its connection with the topics of fundamental research, the purpose and main objectives, object, subject and methods of research, scientific novelty and practical significance of the results obtained, the personal contribution of the applicant, approbation, publications and Thesis structure.

The first section "Bioactive calcium phosphates (Literature Review) » is devoted to a review of literature related to the topic of the dissertation.

In the second section "Synthesis of calcium phosphates with a ratio of $1.0 \leq \text{Ca/P} < 1.67$ and methods of analysis" the precipitation from aqueous solution, solid-phase high-temperature method and microwave synthesis of calcium phosphates are described. X-ray diffraction, thermogravimetric and differential thermal analyzes, IR spectroscopy, massspectrometry, scanning electron microscopy, X-ray microanalysis, atomic absorption spectroscopy and colirometry, which were used for studying the samples, are practically reviewed.

The third section, "Synthesis, Structure, Crystallization, and Thermal Phase Transitions in Calcium Phosphates" is devoted to the study of the composition, structure and morphology of amorphous powders from synthetic precipitates with an initial ratio of $1.0 \leq \text{Ca/P} < 1.5$ depending on obtaining and heat treatment conditions. Based on the calculated values of the activation energies of crystallization and grain growth, as well as the Avrami exponents the mechanisms and crystallization characteristics of the metastable α -calcium pyrophosphate into β -calcium pyrophosphate phase transformation are determined.

The fourth section "Ion-substituted calcium-deficient calcium phosphate synthesized by the solid-phase microwave method, and the properties of sodium-substituted gradient ceramics based on it" describes certain conditions under which microwave irradiation is capable to activate solid-phase calcium phosphate synthesis, and characteristics of obtained powder, which is the original for sintering. The physical basis of the original method of gradient sodium-substituted calcium-phosphate biomaterials obtaining is also formulated.

As a result of the research on the topic of the dissertation, it was first time found that the phase composition in the crystallized diffraction-amorphous calcium phosphate powder with the initial ratio $\text{Ca/P} = 1$ is related to the synthesis by-product's content.

For the first time the kinetic and energy characteristics of the crystallization of amorphous calcium phosphate to the metastable α' -calcium pyrophosphate (α' -CPP), the structural transition of α' -CPP to a stable β -calcium pyrophosphate (β -CPP) and the grains growth in them were determined. For the first time a formation mechanism of calcium phosphates with a higher Ca/P value than the initial ratio was established. For the first time the reasons for the formation of high-temperature phases as metastable ones at medium temperatures were proposed. The physical fundamentals of microwave synthesis of functional gradient ceramics based on sodium-substituted calcium phosphates with sodium concentration decreasing from surface to depth were substantiated. For the first time the conditions for obtaining mono- and polyphase homogeneous and functional gradient prospective biomaterials based on calcium phosphates with ratios of $1.0 \leq \text{Ca/P} < 1.67$ were found.

Keywords: bioactive calcium phosphates, synthesis, amorphous calcium phosphate, crystallization, calcium pyrophosphates, tricalcium phosphates, thermal phase transformations, metastable phases, ion substitutions, microwave synthesis, functionally graded biomaterials.

