

Облікова картка дисертації

I. Загальні відомості

Державний обліковий номер: 0824U002727

Особливі позначки: відкрита

Дата реєстрації: 24-07-2024

Статус: Наказ про видачу диплома

Реквізити наказу МОН / наказу закладу: Наказ ХНУ імені В. Н. Каразіна № 0302-Зк/1075 від 23.09.2024 р.



II. Відомості про здобувача

Власне Прізвище Ім'я По-батькові:

1. Сокол Карина Ігорівна

2. Каруна Sokol

Кваліфікація:

Ідентифікатор ORCID ID: 0000-0001-9135-7563

Вид дисертації: доктор філософії

Аспірантура/Докторантура: так

Шифр наукової спеціальності: 104

Назва наукової спеціальності: Фізика та астрономія

Галузь / галузі знань: природничі науки

Освітньо-наукова програма зі спеціальності: Фізика та астрономія

Дата захисту: 04-09-2024

Спеціальність за освітою: Фізика

Місце роботи здобувача:

Код за ЄДРПОУ:

Місцезнаходження:

Форма власності:

Сфера управління:

Ідентифікатор ROR: Не застосовується

III. Відомості про організацію, де відбувся захист

Шифр спеціалізованої вченої ради (разової спеціалізованої вченої ради): ID 6287

Повне найменування юридичної особи: Харківський національний університет імені В. Н. Каразіна

Код за ЄДРПОУ: 02071205

Місцезнаходження: майдан Свободи, буд. 4, Харків, Харківський р-н., 61022, Україна

Форма власності: Державна

Сфера управління: Міністерство освіти і науки України

Ідентифікатор ROR:

IV. Відомості про підприємство, установу, організацію, в якій було виконано дисертацію

Повне найменування юридичної особи: Харківський національний університет імені В. Н. Каразіна

Код за ЄДРПОУ: 02071205

Місцезнаходження: майдан Свободи, буд. 4, Харків, Харківський р-н., 61022, Україна

Форма власності: Державна

Сфера управління: Міністерство освіти і науки України

Ідентифікатор ROR:

V. Відомості про дисертацію

Мова дисертації: Українська

Коди тематичних рубрик: 29.19.04, 29.19.09, 29.19.13, 29.19.17

Тема дисертації:

1. Фізичні властивості та характеристики фосфатів кальцію з домішками після відпалу в інтервалі температур від 20 до 1400°C
2. Physical properties and characteristics of calcium phosphates with impurities after annealing in the temperature range from 20 to 1400°C

Реферат:

1. 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. Вперше отримані кальцій-фосфатні покриття шляхом осадження із водних розчинів на новий тип металевих підкладок із МАХ фази Ti_3AlC_2 . У першому розділі розглядаються кристалічні структури фосфатів кальцію, проводиться аналіз стехіометрії даних сполук, умови їхньої фазової рівноваги. У розділі ґрунтовно розглянуто механізми спікання кераміки, методи формування щільної та пористої кераміки. В частині розділу, присвяченій електричним властивостям кальцій-фосфатних матеріалів, розглядаються механізми переносу електричних зарядів. Також у даному розділі розглядаються методи формування кальцій-фосфатних покриттів на металевих підкладках. Другий розділ дисертації присвячено

методам отримання кальцій-фосфатних матеріалів та дослідженню фізичних властивостей та характеристик кальцій-фосфатних матеріалів. Детально описано апаратуру та методики, за якими проводяться вимірювання фізичних характеристик. У третьому розділі дисертації представлено результати створення кальцій-фосфатних покриттів на підкладках із MAX фази Ti_3AlC_2 шляхом осадження у водних розчинах. Дослідження проводилися окремо для гідроксиапатиту ($Ca/P=1,67$) та інших фосфатів кальцію змінного хімічного складу ($Ca/P \neq 1,67$). У четвертому розділі розглянуто електричні характеристики кальційфосфатних 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 гідроксиапатиту впливають на хід температурної залежності електричного опору при постійному струмі. Проведено ідентифікацію таких домішок. П'ятий розділ дисертації присвячено дослідженням процесів спікання кальцій-фосфатних матеріалів. Встановлено, що спікання фосфатів кальцію відбувається за механізмами поверхневої дифузії та межами зерен. 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. 2. Показано, що оптимальними умовами для формування кальцій-фосфатного покриття на підкладках Ti_3AlC_2 є занурення підкладки у розчин фосфатів кальцію упродовж 24 годин. Покриття мають пористу структуру, яка повинна сприяти утворенню щільного контакту металевих імплантатів з кісткою. 3. Показано, що зміни електричної ємності, електричного опору, а також діелектричної проникності зразків у залежності від температури відпалу пов'язані із розкладанням і взаємодією домішок: десорбцією води з поверхні наночастинок КФМ, а також із кристалічної ґратки, розкладанням HPO_4^{2-} та взаємодією отриманих продуктів із CO_3^{2-} , а також відбуваються в наслідок вивільнення CO_2 з кристалічної ґратки гідроксиапатиту. 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-} , $P_2O_7^{4-}$), які утворюються на етапі синтезу фосфатів кальцію. 5. Визначено енергію активації процесів переносу іонів у зразках гідроксиапатиту із домішками при високих температурах. 6. Вперше показано, що залежності лінійної та об'ємної усадки, густини та мікротвердості за Віккерсом мають немонотонний вигляд, який пов'язаний з наявністю домішок як у вигляді окремих фаз, так і у вигляді іонів, розташованих у кристалічній ґратці гідроксиапатиту. 7. Показано, що спікання зразків гідроксиапатиту із домішками відбувається за механізмом ґраткової дифузії з поверхні та дифузії межами зерен. 8. Розраховано енергії активації росту кристалітів гідроксиапатиту із домішками під час спікання зразків. Значення енергії активації зразків ГА добре узгоджуються з наведеними в літературі даними для росту частинок КФМ.

2. 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 $1400^\circ C$, which covers the production of calcium phosphate powders and the transformation of dense and porous ceramics based on the calcium phosphates at high temperatures. 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 first chapter describes the crystal structures of calcium phosphates, the stoichiometry of these compounds, and their phase equilibrium conditions. The origin of the impurities in calcium phosphate materials were discussed. The mechanisms of sintering of ceramics, the methods of production of dense and porous ceramics were reported in details in this chapter. 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. This section also discusses the methods of sputtering of calcium phosphate coatings on the metal substrates. The second chapter 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 equipment and methods used to measure the physical characteristics were described in detail. 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 ($\text{Ca/P} \neq 1.67$). 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. 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. 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. 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 HPO_4^{2-} and interaction of the obtained products with CO_3^{2-} , and also occur as a result of the release of CO_2 from the crystal lattice of hydroxyapatite. 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. 6. For the first time, it has been shown, that the dependences of linear and volume shrinkage, density and Vickers microhardness have a nonmonotonic 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. 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.

Державний реєстраційний номер ДіР:

Пріоритетний напрям розвитку науки і техніки: Фундаментальні наукові дослідження з найбільш важливих проблем розвитку науково-технічного, соціально-економічного, суспільно-політичного, людського потенціалу для забезпечення конкурентоспроможності України у світі та сталого розвитку суспільства і держави

Стратегічний пріоритетний напрям інноваційної діяльності: Освоєння нових технологій виробництва матеріалів, їх оброблення і з'єднання, створення індустрії наноматеріалів та нанотехнологій

Підсумки дослідження: Нове вирішення актуального наукового завдання

Публікації:

- 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 DOI: <https://doi.org/10.1063/10.0017589> (Scopus, Q3).
- 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 DOI: <https://doi.org/10.1063/10.0017587> (Scopus, Q3).
- 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>.

- 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>.

Наукова (науково-технічна) продукція:

Соціально-економічна спрямованість:

Охоронні документи на ОПІВ:

Впровадження результатів дисертації: Впровадження не планується

Зв'язок з науковими темами: 0121U100310

VI. Відомості про наукового керівника/керівників (консультанта)

Власне Прізвище Ім'я По-батькові:

1. Вовк Руслан Володимирович

2. Ruslan Vovk

Кваліфікація: д. ф.-м. н., професор, 01.04.09

Ідентифікатор ORCID ID: 0000-0002-9008-6252

Додаткова інформація:

Повне найменування юридичної особи: Харківський національний університет імені В. Н. Каразіна

Код за ЄДРПОУ: 02071205

Місцезнаходження: майдан Свободи, буд. 4, Харків, Харківський р-н., 61022, Україна

Форма власності: Державна

Сфера управління: Міністерство освіти і науки України

Ідентифікатор ROR:

VII. Відомості про офіційних опонентів та рецензентів

Офіційні опоненти

Власне Прізвище Ім'я По-батькові:

1. Суходуб Леонід Федорович

2. Leonid Sukhodub

Кваліфікація: д. ф.-м. н., професор, 03.00.02

Ідентифікатор ORCID ID: 0009-0005-9876-2509

Додаткова інформація:

Повне найменування юридичної особи: Сумський державний університет

Код за ЄДРПОУ: 05408289

Місцезнаходження: вул. Харківська, буд. 116, Суми, Сумський р-н., 40007, Україна

Форма власності: Державна

Сфера управління: Міністерство освіти і науки України

Ідентифікатор ROR:

Власне Прізвище Ім'я По-батькові:

1. Прилуцький Юрій Іванович

2. Yuriy Prylutskyu

Кваліфікація: д. ф.-м. н., професор, 01.04.02

Ідентифікатор ORCID ID: 0000-0002-9847-4137

Додаткова інформація:

Повне найменування юридичної особи: Київський національний університет імені Тараса Шевченка

Код за ЄДРПОУ: 02070944

Місцезнаходження: вул. Володимирська, буд. 60, Київ, 01033, Україна

Форма власності: Державна

Сфера управління: Міністерство освіти і науки України

Ідентифікатор ROR:

Рецензенти

Власне Прізвище Ім'я По-батькові:

1. Сухов Володимир Миколайович

2. Volodymyr Sukhov

Кваліфікація: к. ф.-м. н., доц., 01.04.07

Ідентифікатор ORCID ID: 0000-0002-5342-8321

Додаткова інформація:

Повне найменування юридичної особи: Харківський національний університет імені В. Н. Каразіна

Код за ЄДРПОУ: 02071205

Місцезнаходження: майдан Свободи, буд. 4, Харків, Харківський р-н., 61022, Україна

Форма власності: Державна

Сфера управління: Міністерство освіти і науки України

Ідентифікатор ROR:

Власне Прізвище Ім'я По-батькові:

1. Ткаченко Микола Васильович

