

Dārta Ūbele-Kalniņa

**KALCIJA FOSFĀTU STRUKTŪRAS IETEKME
UZ ELEKTRISKĀ LAUKĀ IZVEIDOTIEM
VIRSMAS LĀDIŅIEM**

Promocijas darba kopsavilkums

RĪGAS TEHNISKĀ UNIVERSITĀTE

Materiālzinātnes un lietišķās ķīmijas fakultāte

Materiālu un virsmas tehnoloģiju institūts

Dārta Ūbele-Kalniņa

Doktora studiju programmas “Materiālzinātne” doktorante

**KALCIJA FOSFĀTU STRUKTŪRAS IETEKME
UZ ELEKTRISKĀ LAUKĀ IZVEIDOTIEM
VIRSMAS LĀDIŅIEM**

Promocijas darba kopsavilkums

Zinātniskais vadītājs
profesors *Dr. sc. ing.*
KĀRLIS AGRIS GROSS

RTU Izdevniecība
Rīga 2023

Ūbele-Kalniņa, D. Kalcija fosfātu struktūras ietekme uz elektriskā laukā izveidotiem virsmas lādiņiem. Promocijas darba kopsavilkums. Rīga: RTU Izdevniecība, 2023. 44 lpp.

Iespiests saskaņā ar Materiālzinātnes nozares promocijas padomes “RTU P-02” 2023. gada 24. maija lēmumu, protokols Nr. 04030-9.2.2/4.

Promocijas darbs izstrādāts ar Eiropas Sociālā fonda atbalstu darbības programmas “Izaugsme un nodarbinātība” 8.2.2. specifiskā atbalsta mērķa “Stiprināt augstākās izglītības institūciju akadēmisko personālu stratēģiskās specializācijas jomās” projektā Nr. 8.2.2.0/20/I/008 “Rīgas Tehniskās universitātes un Banku augstskolas doktorantu un akadēmiskā personāla stiprināšana stratēģiskās specializācijas jomās”.



NACIONĀLAIS
ATTĪSTĪBAS
PLĀNS 2020



EIROPAS SAVIENĪBA
Eiropas Sociālais
fonds

IEGULDĪJUMS TAVĀ NĀKOTNĒ

Pētījums tapis ar Rīgas Tehniskās universitātes doktorantūras grantu programmas, LZP projekta Nr. 2018/01-0432 “Pārkārtošanās un izvēršanās brīvība: Metastabilu materiālu paaugstinātās enerģijas izmantošana implantu īpašību uzlabošanai” un *M-Era.net* projekta Nr. ESRTD/2017/4 “*Implants signal to bone for bone growth and attachment*” atbalstu.

<https://doi.org/10.7250/9789934229466>
ISBN 978-9934-22-946-6 (pdf)

PROMOCIJAS DARBS IZVIRZĪTS ZINĀTNES DOKTORA GRĀDA IEGŪŠANAI RĪGAS TEHNISKAJĀ UNIVERSITĀTĒ

Promocijas darbs zinātnes doktora (*Ph. D.*) grāda iegūšanai tiek publiski aizstāvēts 2023. gada 8. septembrī plkst. 12.00 Rīgas Tehniskās universitātes Materiālzinātnes nozares promocijas padomes “RTU P-02” atklātā sēdē tiešsaistē *Zoom* platformā: <https://rtucloud1.zoom.us/j/98800814512?pwd=SXloZ0hxV29HTGF5TWdMQVVKOFZQU T09>.

OFICIĀLIE RECENZENTI

Profesors *Dr. sc. ing.* Jānis Ločs,
Rīgas Tehniskā universitāte

Dr. phys. Anatolijs Popovs,
Latvijas Universitātes Cietvielu fizikas institūts, Latvija

Docente *Ph. D.* Inga Grigoravičūte-Puroniene,
Viļņas Universitāte, Lietuva

APSTIPRINĀJUMS

Apstiprinu, ka esmu izstrādājusi šo promocijas darbu, kas iesniegts izskatīšanai Rīgas Tehniskajā universitātē zinātnes doktora (*Ph. D.*) grāda iegūšanai. Promocijas darbs zinātniskā grāda iegūšanai nav iesniegts nevienā citā universitātē.

Dārta Ūbele-Kalniņa (paraksts)

Datums:

Promocijas darbs ir uzrakstīts latviešu valodā, tajā ir ievads, trīs nodaļas, t. i., literatūras apskats, eksperimentālā daļa, rezultāti un to izvērtējums, secinājumi, literatūras saraksts, 58 attēli, 13 tabulu, 10 pielikumu, kopā 128 lappuses, ieskaitot pielikumus. Literatūras sarakstā ir 210 nosaukumu.

PATEICĪBA

Paldies manam darba vadītājam *Dr. sc. ing.* Kārlim Agrim Grosam par iespēju veikt pētījumus kalcija fosfātu biomateriālu jomā un iespēju strādāt zinātniskajos projektos doktorantūras studiju laikā.

Paldies Latvijas Universitātes Ķīmijas fakultātes vadošajiem pētniekiem profesoram Arturam Vīksnam par piekļuvi *FTIR* spektrometram un *ICP-MS* un *ICP-OES* mērījumu nodrošināšanu; *Dr. chem.* Agrim Bērziņam par piekļuvi *XRD* mērījumiem.

Paldies Latvijas Universitātes Nacionālās zinātnes platformas *FOTONIKA-LV* vadošajam pētniekam *Dr. phys.* Arnoldam Ūbelim par atbalstu vakuumā karsēto paraugu izgatavošanā un palīdzību promocijas darba rediģēšanā. Stikla pūtējam Aleksandram Kapralovam par kvarca ampulu izveidošanu pētījumiem vakuumā.

Liels paldies Materiālzinātnes un lietišķās ķīmijas fakultātes kolēģiem par palīdzības sniegšanu un piekļuvi pētniecības iekārtām. Īpašs paldies Astrīdai Bērziņai par sniegto palīdzību *AFM* mērījumu veikšanā, Ramana mērījumiem un pārrunām doktorantūras gaitā, pušiem no Tehniskās fizikas institūta par pikoampēmetra nodrošināšanu sākotnējos pētījumos un konsultēšanu par virsmas lādiņa mērījumu sistēmas pilnveidošanu, Intam Šteinam par SPS tablešu presēšanu, maniem kolēģiem no Biomateriālu zinātniskās pētniecības laboratorijas laikiem, it īpaši, *Dr. sc. ing.* Lienei Plūdumai (*Liene Pluduma-LaFarge*) par palīdzību doktorantūras pirmajos gados; Aigai Annai Jokšai par presētajām tabletēm un palīdzību rakstu izstrādē; Ilzei Jerānei par pārklājumu mērīšanu.

Liels paldies manai ģimenei un draugiem par milzīgo atbalstu, mani iedvesmojot un uzmundrinot, visas doktorantūras laikā.

SATURS

PATEICĪBA	4
SAĪSINĀJUMI UN TERMINI	6
IEVADS	7
Promocijas darba mērķis	8
Promocijas darba uzdevumi	8
Aizstāvamās tēzes	8
Promocijas darba zinātniskā nozīmība un novitāte	9
Promocijas darba praktiskā nozīmība	9
Darba aprobācija	9
1. LITERATŪRAS APSKATS	12
2. EKSPERIMENTĀLĀ DAĻA	14
3. REZULTĀTI UN TO IZVĒRTĒJUMS	17
3.1. Termiski izsmidzinātu hidroksilapatīta pilišu raksturošana	17
3.2. OH ⁻ jonu noteikšana kalcija fosfātos	20
3.2.1. OH ⁻ jonu atgriešana HAp pārklājuma struktūrā	20
3.2.2. Amorfās fāzes OH ⁻ jonu raksturošana, izmantojot jaunu paņēmienu.....	24
3.3. Virsmas lādiņu mērīšana	28
3.3.1. Elektriskās polarizācijas un <i>TSDC</i> mērījumu starplaboratoriju pētījums	28
3.3.2. Virsmas lādiņš ar <i>SPS</i> presētām tabletēm	31
3.3.3. Polarizēšanas temperatūras ietekme uz virsmas lādiņa lielumu.....	35
3.3.4. Virsmas lādiņš dažādu struktūru apatīta pārklājumiem	37
3.3.5. Dažādu struktūru apatīta pārklājumu virsmas lādiņa ietekme uz kontaktleņķi	38
SECINĀJUMI	39
Literatūras saraksts	40

SAĪSINĀJUMI UN TERMINI

<i>ACP</i>	amorfais kalcija fosfāts
<i>α-TCP</i>	alfa trikalcija fosfāts
<i>β-TCP</i>	beta trikalcija fosfāts
<i>cACP</i>	karbonātu saturošs amorfais kalcija fosfāts
<i>CaP</i>	kalcija fosfāts
<i>Ca/P</i>	kalcija un fosfora molārā attiecība
<i>CHAp</i>	karbonātus saturoši hidroksilapatīti
<i>E_a</i>	aktivācijas enerģija
<i>E_p</i>	elektriskajā polarizācijā izmantotais elektriskais lauks
<i>FTIR</i>	Furjē transformāciju infrasarkanā spektroskopija
<i>HAp</i>	hidroksilapatīts, Ca ₁₀ (PO ₄) ₆ (OH) ₂
<i>HT</i>	hidrotermisks
<i>ICDD</i>	Starptautiskais difrakcijas datu centrs (<i>International Centre for Diffraction Data</i>)
<i>ICP-MS</i>	induktīvi saistītās plazmas masspektrometrija
<i>ICP-OES</i>	induktīvi saistītās plazmas optiskās emisijas spektrometrija
<i>In vitro</i>	process, kas veikts mēģenē vai citur ārpus dzīva organisma
<i>In vivo</i>	dzīvā organismā veikts vai notiekošs process
<i>OAp</i>	oksiapatīts
<i>pA</i>	pikoampērs
<i>SEM</i>	skenējošā elektronu mikroskopija
<i>SPS</i>	dzirksteļizlādes plazmas saķepināšana (<i>Spark plasma sintering</i>)
<i>T_p</i>	polarizācijas temperatūra
<i>t_p</i>	polarizācijas laiks pie <i>T_p</i>
<i>TTCP</i>	tetrakalcija fosfāts
<i>TSDC</i>	termiski stimulētās depolarizācijas strāvas
<i>Q</i>	lādiņa blīvums
<i>XRD</i>	rentgenstaru difraktometrija

IEVADS

Ortopēdiskiem biokeramikas materiāliem ir liela nozīme kaulu atjaunošanā. Tomēr joprojām ir neveiksmes ar kaulu implantiem un pastāv infekciju riski, kas apdraud atkopšanos pēc operācijām un implanta spēju funkcionāli darboties [1, 2], tāpēc ir nepieciešams turpināt pētīt un uzlabot biokeramikas īpašības.

Hidroksilapatīts (HAp) ir neorganisks kalcija fosfāts, kas ķīmiski un strukturāli ir līdzīgs minerālam, kas veido mugurkaulnieku cietos audus (kaulus un zobus). Dabīgie kaulu un zobu minerāli ir nestehiometriski, un to struktūrā ir dažādi joni [3]. Laboratorijā sintezēta HAp materiāli var nodrošināt labu pamatu ortopēdisko implantu biosaderības uzlabošanā un kaulaudu augšanas veicināšanā.

Dzīvo organismu dzīvības procesu nodrošināšanā piedalās dažādi elektriskie signāli, piemēram, muskuļu kontrakciju vai nervu impulsu uztveršanai un pārraidīšanai. Savukārt mugurkaulnieku kauliem piemīt spēja radīt elektrisko potenciālu [4, 5], kas ir būtiski kaulu reģenerācijai [5, 6]. Pētījumi ir pierādījuši, ka arī kaulu lūzuma vietās veidojas potenciāli, kas turpmāk veicina kaulu dzīšanas procesu [5, 7]. Šos dabas dotos procesus ir iespējams mākslīgi atdarināt un pētīt, savukārt iegūtās zināšanas – mērķtiecīgi izmantot dabīgo procesu uzlabošanā. Pētot dabiskos procesus kaulu reģenerācijā, ir atrasta iespēja mākslīgi radīt papildu elektrisko lādiņu. Šādi izveidotiem kaulu implantiem ar papildu virsmas lādiņiem ir iespējams radīt kaulu šūnām īpaši labvēlīgu vidi, lai uzlabotu implanta materiāla ātrāku iekļaušanos organismā.

Pieliekot elektrisko lauku paaugstinātā temperatūrā, HAp var tikt polarizēts par elektretu [8]. Elektriskās polarizācijas rezultātā ģenerēts virsmas lādiņš rada jaunas materiāla īpašības, kas veicina kaulu šūnu veidošanos uz elektriski lādētām HAp keramikas virsmām gan *in vitro* [9–11], gan *in vivo* [12–14]. Šādi uzlabojumi paver plašas iespējas dažādot kaulu biomateriālu īpašības, lai optimizētu kaulu dzīšanas procesus un samazinātu implantu integrācijas laiku.

Iepriekšējos pētījumos ir apskatīts ierobežots skaits kalcija fosfātu veidu: hidroksilapatītu, karbonātu saturošu apatītu un dažu ķīmiski aizvietotu apatītu veidi. Šo klāstu nepieciešams paplašināt, iekļaujot amorfo kalcija fosfātu (ACP), kam ir zemāka cietība, lielāka šķīdība un, iespējams, spēja kļūt par struktūru, kas varētu uzturēt lielāku virsmas elektrisko lādiņu, salīdzinot ar kristālisku materiālu.

Kalcija fosfāta keramikas materiāliem ir zemākas mehāniskās īpašības nekā dabīgajiem cietajiem audiem, kuru sastāvā ir arī organiskā fāze – kolagēns, kas nodrošina uzlabotas mehāniskās īpašības. Kalcija fosfāta materiāliem iespējams uzlabot nepieciešamās mehāniskās īpašības, izveidojot to pārklājumus uz biosaderīgu metālu virsmām. Šajā pētījumā ir apskatīta termiskās izsmidzināšanas metode gan individuālu pilienu izveidošanai, gan pārklājumu izveidošanai ar dažādām struktūrām. Ir apskatītas metodes, kas ļauj optimizēt termiski izsmidzinātus pārklājumus – OH⁻ jonu (OH⁻) iekļaušana HAp struktūrā un virsmas lādiņu izveidošana, polarizējot elektriskajā laukā.

Publicēts ierobežots skaits pētījumu par polarizētiem apatītiem. Elektriskās polarizācijas un strāvas mērīšanas aprīkojums tiek izgatavots katrā laboratorijā un nav komerciāli pieejams. Nav kalibrēšanas standarta, tāpēc pirmais solis bija izveidot šo aprīkojumu un veikt starplaboratoriju

pētījumu, lai parādītu metodes atkārtojamību, tādējādi atbalstot nākamās paaudzes implantu izgatavošanu un parādot izmērīto virsmas lādiņu ticamību. Šī promocijas darba izpētes virziens ietver elektriskā laukā izveidotus virsmas lādiņus un dažādu kalcija fosfātu lādiņu kvantitatīvo noteikšanu. Darba gaitā tika izgatavoti dažādi kalcija fosfātu paraugi gan pārklājumu, gan ķepinātu paraugu veidā, papildus attīstot virsmas raksturošanas metodes, lai raksturotu šos paraugus un to virsmas lādiņus.

Promocijas darba mērķis

Izveidot dažādu struktūru kalcija fosfātus un pārbaudīt to spēju tikt elektriski uzlādētiem. Noteikt izveidotus virsmas lādiņus un materiālu īpašības ar un bez virsmas lādiņiem.

Promocijas darba uzdevumi

1. Izveidot dažādu fāžu (amorfū, kristālisku ar orientētiem un nejausi orientētiem kristāliem) apatītu materiālu paraugus presētu tablešu un pārklājumu veidā un tos raksturot, izvēloties atbilstošas analītiskās metodes.
2. Noteikt OH^- saturu termiski izsmidzinātos pārklājumos un noteikt optimālākos apstākļus OH^- iekļaušanai termiski izsmidzinātā HAp pārklājuma struktūrā.
3. Pārbaudīt iespēju noteikt OH^- klātbūtni amorfos kalcija fosfātos, izmantojot karsēšanu vakuumā.
4. Elektriski polarizēt kalcija fosfāta materiālus un noteikt izveidotus virsmas lādiņu lielumus:
 - a) pārbaudīt elektriskā lādiņa noteikšanas metodes atkārtojamību starplaboratoriju pētījumā;
 - b) pētīt iespēju izveidot un noteikt virsmas lādiņu amorfam ūdenī sintezētam un termiski izsmidzinātam kalcija fosfātam;
 - c) pētīt polarizācijas temperatūras ietekmi uz virsmas lādiņa lielumu termiski izsmidzinātam HAp ar orientētu kristālu struktūru;
 - d) savstarpēji salīdzināt virsmas elektriskos lādiņus dažādu kristālisko struktūru kalcija fosfātiem.
5. Noteikt virsmas lādiņa ietekmi uz kalcija fosfāta pārklājumu slapināmību.

Aizstāvamās tēzes

1. Elektriski polarizējot amorfū kalcija fosfāta paraugu, ir iespējams izveidot virsmas lādiņu, elektriskajā laukā sakārtojot tā sākotnējo nesakārtoto struktūru.
2. Kalcija fosfāta paraugu uzkrāto virsmas lādiņu ietekmē gan šo materiālu kristāliskā struktūra, gan kristālu orientācija.
3. Amorfū kalcija fosfātu kristalizējot vakuumā, ir iespējams iegūt kristālisko fāzi, pēc kuras var novērtēt OH^- daudzumu, kas ir iekļauti termiskās izsmidzināšanas procesā izveidotā amorfajā fāzē.

Promocijas darba zinātniskā nozīmība un novitāte

Izveidoti un salīdzināti dažādu kristālisko struktūru kalcija fosfāti un virsmas elektrisko lādiņu veidošanās iespējas. Pirmoreiz izveidots un noteikts virsmas lādiņš:

- amorfiem kalcija fosfātiem,
- HAp pārklājumiem ar orientētiem kristāliem,
- apskatīta OH^- ietekme uz virsmas lādiņa lielumu.

Izveidots laboratorijas iekārtu kopums paraugu polarizēšanai elektriskajā laukā, tos sildot līdz $450\text{ }^\circ\text{C}$, un virsmas elektriskā lādiņa noteikšanai ar termiski stimulētās depolarizācijas strāvas (*TSDC*) metodi, sildot līdz $700\text{ }^\circ\text{C}$. Noskaidrota iespēja noteikt OH^- termiski izsmidzinātā amorfā kalcija fosfāta fāzē.

Promocijas darba praktiskā nozīmība

Izveidots elektriskās polarizācijas un termiski stimulētās depolarizācijas strāvas (*TSDC*) mērīšanas iekārtu kopums un metodika kalcija fosfātu pētījumiem, lai varētu izveidot elektriski lādētas virsmas un noteikt virsmas lādiņus paaugstinātās temperatūrās.

Pirmoreiz apskatīta amorfā kalcija fosfāta spēja tikt elektriski polarizētam un mērīti paraugu virsmas lādiņi, izmantojot termiski stimulētā depolarizācijas strāvas (*TSDC*) metodi.

Salīdzinātas dažādu struktūru kalcija fosfātu paraugu termiski izsmidzināto pārklājumu virsmas lādiņu un virsmas enerģijas izmaiņas, iegūstot zināšanas par mikrostrukturās ietekmi uz elektriskās polarizēšanas kapacitāti.

Darba aprobācija

Par promocijas darba zinātniskiem sasniegumiem un galvenajiem rezultātiem ziņots deviņās starptautiskās zinātniskās konferencēs, publicētas divas pilna teksta zinātniskās publikācijas un trīs recenzētas zinātniskās konferences tēzes.

Pilna teksta zinātniskās publikācijas

1. Joksa, A. A., Komarovska, L., **Ubele-Kalnina, D.**, Viksna, A., Gross, K. A. Role of carbonate on the crystallization and processing of amorphous calcium phosphates, *Materialia*. 27 (2023) 101672. doi.org/10.1016/j.mtla.2022.101672 (Scopus).
2. **Ubele-Kalnina, D.**, Nakamura, M., Gross, K. A. Inter-Laboratory Study on Measuring the Surface Charge of Electrically Polarized Hydroxyapatite, *J. Funct. Biomater.* 14 (2023) 100. https://doi.org/10.3390/jfb14020100 (Scopus).

Recenzētas zinātniskās konferences tēzes

1. Pudule, A., Gross, K. A., **Ubele, D.**, Jerāne, I., Šteins, I. Densification of Amorphous Calcium Phosphate: A Comparison of Cold Sintering Processes. *Key Engineering Materials*, Vol. 903, Pages 46–51, 2021. ISBN 978-9934-22-530-7 (Scopus).

2. **Ūbele, D.**, Plūduma, L., Gross, K. A., Vīksna, A. Hydrothermal Processing for Increasing the Hydroxyl Ion Concentration in Hydroxyl Depleted Hydroxyapatite. *Key Engineering Materials*, 42.–47. lpp, 2018, ISBN 978-3-0357-1238-4. ISSN 1013-9826. Pieejams: doi:10.4028/www.scientific.net/KEM.762.42 (Scopus).
3. **Ūbele, D.**, Plūduma, L., Brangule, A., Bērziņa, A., Koivuluoto, H., Vuoristo, P., Juskenas, R., Gross, K. A. Investigations on the Tailorability of Hard Tissue Implant Surfaces by Printing. *European Cells and Materials*, 2017, Vol. 33, No. 1, pp. 33–33. ISSN 1473-2262. Available from: doi:10.22203/eCM.

Dalība konferencēs

1. **Ūbele-Kalniņa, D.**, Gross, K. A. Improving surface wettability on hydroxyapatite coatings by electrical polarization. Rīgas Tehniskās universitātes 63. starptautiskā zinātniskā konference, Materiālzinātnes un lietišķās ķīmijas sekcija – MSAC 2022, Latvija, Rīga, 21.10.2022. (mutiska prezentācija).
2. **Ūbele-Kalniņa, D.**, Gross, K. A. Surface charge and wettability dependance of the structure of hydroxyapatite coatings. 32nd Symposium and Annual Meeting of the International Society for Ceramics in Medicine, Itālija, Venēcija, 20.–23.09.2022. (stenda referāts).
3. **Ūbele, D.**, Šteins, I, Valdniece, D., Pudule, A. A., Gross, K. A. Stored Charge determination of Spark Plasma Sintered Amorphous Calcium Phosphate. Latvijas Universitātes 79. starptautiskā zinātniskā konference, Analītiskās ķīmijas sekcija, 12.02.2021. (mutiska prezentācija).
4. **Ūbele, D.**, Plūduma, L., Gross, K. A. Influence of hydrothermal treatment on stored charge density of thermally sprayed hydroxyapatite. 16. Eiropas Keramikas sabiedrības konference, Itālija, Turīna, 16.–21.06.2019. (stenda referāts).
5. **Ūbele, D.**, Plūduma, L., Gross, K. A. The Influence of Microstructure on the Surface Charge of Sintered Hydroxyapatite Ceramics. Rīgas Tehniskās universitātes 59. starptautiskā zinātniskā konference, Materiālzinātnes un lietišķās ķīmijas sekcija – MSAC 2018, Latvija, Rīga, 26.10.2018. (mutiska prezentācija).
6. **Ūbele, D.**, Plūduma, L., Gross, K. A. The Effect of Hydroxyl Ion Concentration on the Degree of Polarization in Thermally Sprayed Hydroxyapatite. *ESB2018 Abstract Proceedings*, Nīderlande, Māstrihta, 9.–13.09.2018. (stenda referāts).
7. **Ūbele, D.**, Plūduma, L., Gross, K. A. Increasing Hydroxyl Ion Concentration of Thermally Sprayed Hydroxyapatite Coatings by Hydrothermal Treatment. Latvijas Universitātes 76. starptautiskā zinātniskā konference, Ķīmijas sekcija, Latvija, Rīga, 09.02.2018. (mutiska prezentācija).
8. **Ūbele, D.**, Plūduma, L., Gross, K. A., Vīksna, A. Hydrothermal Processing for Increasing the Hydroxyl Ion Concentration in Hydroxyl Depleted Hydroxyapatite. Rīgas Tehniskās universitātes 58. starptautiskā zinātniskā konference, Materiālzinātnes un lietišķās ķīmijas sekcija – MSAC 2017, Latvija, Rīga, 20.10.2017. (stenda referāts).
9. **Ūbele, D.**, Plūduma, L., Brangule, A., Bērziņa, A., Koivuluoto, H., Vuoristo, P., Juskenas, R., Gross, K. A. Investigations on the Tailorability of Hard Tissue Implant

Surfaces by Printing. 10.Skandināvijas Biomateriālu biedrības konference, “Underlying Challenges in Biomaterials”, Norvēģija, Hafjela, 15.–17.03.2017. (mutiska prezentācija).

1. LITERATŪRAS APSKATS

Promocijas darba literatūras apskatā apkopota informācija par kalcija fosfātiem, sīkāk apskatot amorfos kalcija fosfātus (*ACP*), hidroksilapatītu (*HAp*) un bioloģiskos apatītus. Apkopota informācija par kalcija fosfāta (*CaP*) materiālu polarizāciju elektriskajā laukā un elektrisko lādiņu lielumiem. Apskatīti elektriskās polarizācijas mehānismi un depolarizācijas mērījumu metodikas. Apskatīta kaula uzbūve, elektriskā potenciāla veidošanās kaulos, kā arī termiski smidzinātu pārklājumu izveidošana un pēcapstrāde ar hidrotermisko metodi.

Stehiometrisks *HAp* ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) ir mugurkaulnieku kaulu un zobu galvenā neorganiskā sastāvdaļa, pateicoties kam tie tiek plaši lietoti ortopēdisko implantu [15], kaulu cementu [16], pārklājumu [17, 18] u. c. izgatavošanā. Tomēr dabīgo kaulu sastāvā esošais apatīts nav stehiometrisks un ir aizvietots ar dažādiem joniem, piemēram, Mg^{2+} , Fe^{2+} , Na^+ , K^+ , CO_3^{2-} , HPO_4^{2-} , F^- , un Cl^- [19].

ACP ir sastopami daudzās bioloģiskajās sistēmās, kur tie kalpo kā kalcija un fosfāta jonu rezervuārs, to vispārīgā formula tiek aprakstīta kā $\text{Ca}_x\text{H}_y(\text{PO}_4)_z \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 3-4,5$ un satur 10–20 % H_2O) [20], tie var būt ar *Ca/P* molāro attiecību 1,2–2,2. *ACP* iespējams kristalizēt par kristāliskiem kalcija fosfātiem atkarībā no *Ca/P* molārās attiecības, tiem ir labāka *in vivo* kaulu vadītspēja nekā *HAp*, laba bioloģiskā aktivitāte, nav citotoksicitātes. Pieaugoša interese par *ACP* parādījās saistībā ar šo savienojumu iespējamo saistību ar mugurkaulnieku kauliem – novērots, ka *ACP* rodas agrīnā kaulu veidošanās laikā [21, 22], kas liek domāt, ka *ACP* ir prekursors kaulu minerālās fāzes veidošanās procesā.

HAp, salīdzinot ar dabīgo kaulu, ir zema mehāniskā izturība, tādēļ, lai to varētu implantēt slodzi nesošās vietās un uzlabotu tā mehāniskās īpašības, ir nepieciešams veidot pārklājumus [23], par substrātiem izmantojot biosaderīgus materiālus ar labām mehāniskajām īpašībām, piemēram, titānu. *HAp* pārklājumu izgatavošanai plaši tiek lietotas termiskās izsmidzināšanas metodes, piemēram, liesmas izsmidzināšana, kuras laikā liesmā izsmidzinātais materiāls tiek izkausēts un ar lielu ātrumu izsmidzināts pret pārklājamo virsmu [24]. Šādi var pārklāt jebkuru termiski stabilu materiālu ar precīzi noteiktu kušanas punktu uz gandrīz jebkuras virsmas. Tomēr augstās izsmidzināšanas temperatūras (virs 3000 °C) dēļ izkausētās *HAp* daļiņās var notikt termiskā sadalīšanās par *TCP*, *TTCP* vai *CaO* un *ACP* fāzes veidošanās [25], kā arī dehidroksilēšanās, kas izraisa OH^- izdalīšanos un oksihidroksilapatīta (*OHAp*) veidošanos [26]. Lai nodrošinātu *HAp* pārklājuma ķīmisko sastāvu, var izmantot pēcapstrādes metodes, kas nodrošina piemaisījuma fāžu samazināšanu un atbilstošu OH^- saturu.

Pētījumi ir parādījuši, ka termiski izsmidzināto *HAp* pārklājumu pēcapstrāde ūdens tvaikos palielina *HAp* kristāliskumu un samazina sadalīšanās fāžu piemaisījumus, kas radušies pēc izsmidzināšanas [27–29]. Hidrotermiskās apstrādes laikā ūdens tvaikā *OHAp* reaģē ar ūdeni un OH^- iesaistās tā struktūrā, pārkristalizējoties par *HAp*. Ūdens molekulas veicina amorfās fāzes pārvēršanos kristāliskajā *HAp* un ievērojami palielina pārklājuma kristāliskumu [27].

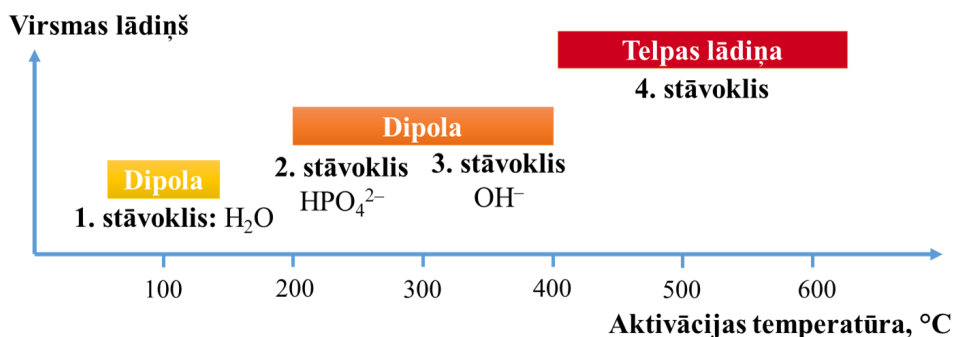
Dabīgie mugurkaulnieku cietie audi ir kompozītmateriāli, kas satur neorganisko fāzi – *HAp* nanokristālus, organisko fāzi – kolagēnu un ūdeni, kas nodrošina kaulu izturību un pakļaušanos izmaiņām [19]. Kaulu veidojošajiem *HAp* kristāliem piemīt pjezoelektriskās īpašības [30], kā rezultātā notiek mehāniskā stresa pārveidošana elektriskajā stimulā. Šis stimuluss ģenerē

elektriskos potenciālus kaulu lūzumu vietās, kas pēc tam palīdz kaulam saaugt kopā. Pateicoties šiem novērojumiem, ir parādījusies plaša interese par elektriskā lādiņa uznešanu uz mākslīgi sintezētu HAp implantu virsmām, kas var nodrošināt uzlabotas biomateriālu īpašības gan *in vitro* [9–11], gan *in vivo* [12–14].

Elektriski lādētas HAp virsmas iespējams izveidot, izmantojot elektriskās polarizācijas metodi jeb paraugam pieliekot līdzstrāvas spriegumu paaugstinātā temperatūrā, noturot to konkrētu laiku un saglabājot elektrisko lauku, atdzesē līdz istabas temperatūrai. Procedūras rezultātā uz parauga rodas elektriskais virsmas lādiņš. Iepriekšējos pētījumos [96–98] ir parādīts, ka, palielinot polarizācijas temperatūru, palielinās izveidotais virsmas lādiņa blīvums, tomēr nav viennozīmīgas informācijas par polarizācijas laika ietekmi uz lādiņa lielumu [31, 32]. Ar elektrisko lauku izveidots virsmas lādiņš uz HAp virsmas saglabājas nemainīgs vismaz divus mēnešus [13].

Viena no visplašāk izmantotajām HAp virsmas elektriskā lādiņa noteikšanas metodēm ir termiski stimulētās depolarizācijas strāvas (*TSDC*) metode, kas ir tieši saistīta ar elektrisko polarizāciju – ja elektriski polarizēta parauga temperatūra tiek paaugstināta, pakāpeniski atbrīvojas ieslēgtie lādiņi, kas rada depolarizācijas strāvu [33]. Pēc šīs strāvas iespējams aprēķināt virsmas lādiņa blīvumu.

TSDC līknes parāda, ka par HAp polarizējamību atbild divi pamata mehānismi – dipola un telpas lādiņa polarizācija [34]. HAp paraugos var būt līdz četriem polarizācijas stāvokļiem (1.1. att.) ar atšķirīgu aktivizācijas enerģiju un relaksācijas laiku [32, 34].



1.1. att. Dažādi virsmas lādiņa veidošanās mehānismi uz HAp virsmas. Attēls izveidots, izmantojot atsauces [32, 34].

2. EKSPERIMENTĀLĀ DAĻA

Kalcija fosfātu paraugu izgatavošana un raksturošana

HAp pārklājumi ar $\langle 001 \rangle$ kristālu orientāciju tika izgatavoti ar termiskās izsmidzināšanas metodi, liesmā izsmidzinot komerciālo HAp izsmidzināšanas pulveri (daļiņu izmērs 25–45 μm) uz komerciāli tīra (1. pakāpe) titāna pamatnes (12 mm diametrā, apstrādātas ar Al_2O_3 strūklu), kas novietotas 12 cm attālumā no liesmas un uzkaršēts līdz 400 °C. Daļa no izveidotajiem pārklājumiem tika izmantota hidrotermiskās (HT) apstrādes pētījumiem, 200 °C un 250 °C temperatūrā noturot 6–48 h, lai noteiktu optimālākos parametrus OH^- iekļaušanai atpakaļ HAp struktūrā. Sākotnēji tika veikta vairāku individuāli izsmidzinātu piltsu mērījumu sērijas, lai noskaidrotu optimālākos parametrus HAp pārklājumu izsmidzināšanai, izmantojot divas substrātu sildīšanas temperatūras (100 °C un 400 °C) un dažādus izsmidzināšanas attālumus (4–20 cm).

ACP pārklājumi tika izgatavoti ar liesmas izsmidzināšanas metodi, tāpat kā HAp pārklājumi, tikai šajā gadījumā substrāts tika dzesēts ar šķidro slāpekli un papildus tika dzesēts izsmidzinātais pulveris ar oglekļa dioksīdu. Diemžēl termiskās izsmidzināšanas procesā pilnīgi amorfi kalcija fosfāta pārklājumi iegūti netika, bet tika iegūti CaP pārklājumi ar zemu kristālisko saturu. Lai iegūtu kristāliskus HAp pārklājumus ar nejauši kristālu orientāciju, zema kristāliskā satura CaP pārklājumi HT tika apstrādāti 250 °C 12 h.

Augsta blīvuma HAp tabletes tika izgatavotas, komerciālu HAp pulveri kalcinējot 2 h 850 °C temperatūrā. Kalcinētais pulveris tika saspresēts tabletēs ($d = 8$ mm) 200 MPa spiedienā. Saspresētās tabletes tika saķepinātas 2 h 1250 °C temperatūrā un ūdens tvaika atmosfērā, lai izvairītos no OH^- dehidrācijas no HAp struktūras.

Karbonātu saturoša amorfā kalcija fosfāta (*cACP*) sintēze tika veikta, sajaucot fosfātu un karbonātu saturošu šķīdumu (7,92 g $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ un 0,96 g $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, kas izšķīdināti 250 mL dejonizētā ūdenī) un kalciju saturošu šķīdumu (35,4 g $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, kas izšķīdināts 500 mL dejonizētā ūdenī, kas sajaukts ar 60 mL koncentrētu NH_4OH). Pēc sajaukšanas šķīdums tika maisīts 10 minūtes un filtrēts Bihnera piltuvē, skalojot ar 2 L dejonizēta ūdens un amonjaka šķīdumu, visbeidzot tas tika skalots 250 mL tīrā dejonizētā ūdenī. Pēc skalošanas paraugi tika ievietoti saldētavā un sasaldēti –18 °C. Pēc ~12 h sasaldētais paraugs tika liofilizēts 72 h vakuumā pie 0,01 mbar (kondensatora temperatūra –90 °C).

Blīvu ACP tablešu izgatavošanai ar dzirkstelzīlādes plazmas saķepināšanas (*SPS*) metodi tika izmantota *cACP* sintēze, kas papildus izkaršēta 10 min 480 °C temperatūrā, lai pilnībā aizvadītu cieši saistīto ūdeni bez izmaiņām amorfajā fāzē [35]. 0,3 g *cACP* pulvera tika ievietots 10 mm diametra grafiā presformā starp plānām grafiā loksniem un ievietots *SPS* iekārtā, kur 80 MPa spiedienā vakuumēts 30 min. Pulveris ar pieliktu spiedienu tika karšēts līdz gala temperatūrai (ar ātrumu 100 °C/min) un noturēts 10 min. Tika izmantotas trīs gala temperatūras 200 °C, 500 °C un 700 °C, lai pārbaudītu temperatūras ietekmi uz tablešu blīvumu.

Paraugu raksturošanai tika izmantotas dažādas analizēšanas metodes: rentgendifraktometrija (*XRD*) – paraugu fāžu sastāva noteikšanai un kristālu orientācijas novērtēšanai; Furjē transformācija – infrasarkanā spektrometriju (*FTIR*) funkcionālo grupu un OH^- daudzuma noteikšanai; skenējošā elektronu mikroskopija (*SEM*) – virsmas īpašību

vizuālai novērtēšanai un graudu lieluma noteikšanai; atomspēku mikroskopijas (*AFM*) metode – individuālu termiski izsmidzinātu HAp pilīšu topogrāfijas mērīšanai; Ramana spektroskopija – funkcionālo grupu noteikšanai. Papildus metodes iekļāva blīvuma noteikšanu, profilometriju, pārklājumu biezuma noteikšanu, elementu analīzi ar induktīvi saistītās plazmas masspektrometriju (*ICP-MS*) un Ca/P noteikšana, izmantojot induktīvi saistītās plazmas optiskās emisijas spektrometriju (*ICP-OES*). Papildus datu apstrādei un analizēšanai tika izmantotas datorprogrammas: *Magic Plot Student 2.9* – spektru apstrādei un dekonvolūšanai; *Origin2019* – mērījumu datu apstrādei un attēlu noformēšanai; *Profex 4.3.6* – Rītvela analīzes veikšanai; *Spectra Gryph 1.2* – spektru apstrādei.

OH⁻ jonu noteikšana amorfajā fāzē

Lai apskatītu iespēju noteikt OH⁻ daudzumu amorfajā fāzē, tika izmantoti nokasīti termiski izsmidzināti zema kristāliskā satura CaP pārklājumi, kas tika karsēti vakuumā (10⁻⁵ Torr) līdz 700 °C dažādos laikos (5–60 minūtes), izmantojot individuāli izgatavotu kvarca sistēmu un kvarca ampulas. Pēc karsēšanas ampulas tika aizkausētas, paraugiem paliekot slēgtās ampulās, kas tika atvērtas tikai tieši pirms paraugu analīzes ar *FTIR* KBr spektrometriju.

Virsmas lādiņa izveidošanas un noteikšanas metodes

Polarizācija elektriskajā laukā tika veikta pašrocīgi izveidotā elektriskās polarizācijas sistēmā (2.1. a att.), polarizējamus paraugus ievietojot starp diviem platīna elektrodiem. Platīna elektrodi tika pieslēgti sprieguma avotam. Pilnīgam elektrodu kontaktam ar parauga virsmu tika izmantots saspiedējs ar stikla šķiedras izolāciju. Elektriskā polarizācija tika veikta (gaisā) termoapstrādes krāsnī, uzkaršējot paraugus līdz nepieciešamajai temperatūrai, noturot 1 h ar pieliktu elektrisko lauku, kas tika saglabāts līdz paraugu atdzišanai līdz istabas temperatūrai. Pēc atdzišanas elektrodiem tika izveidots īssavienojums, lai novērstu iespējamus vāji saistītos elektriskos lādiņus [36].

Izveidoto virsmas lādiņu noteikšanai tika izmantota pašrocīgi izveidots *TSDC* mērījumu iekārtu kopums (2.1. b att.), paraugu ievietojot starp diviem Pt elektrodiem, kas savienoti ar Pt vadiem un izolēti ar stikla šķiedras slāni. Pt vadi tika izolēti ar Al₂O₃ keramikas caurulītēm un pieslēgti strāvas mērīšanas avotam (pikoampērometram). Mērījuma šūniņa tika ekranēta ar metāla režģi un sildīta ar ātrumu 5 °C/min, mērījumu digitāli nolasot un iegūstot *TSDC* līkni kā strāvas un temperatūras attiecību. Temperatūras mērīšanai tika izmantots ārējus termopāris, kas novietots blakus mērījuma šūniņai.

Lādiņa blīvuma aprēķināšanai no *TSDC* līknēm izmantots 1. vienādojums.

$$Q_p = \frac{1}{\beta} \int_T^{\infty} J(T) dT, \quad (1)$$

kur β – sildīšanas ātrums (°C/min), $J(T)$ – strāvas blīvums, (nA/cm²). Integrācija ir veikta visam temperatūras mērīšanas diapazonam.

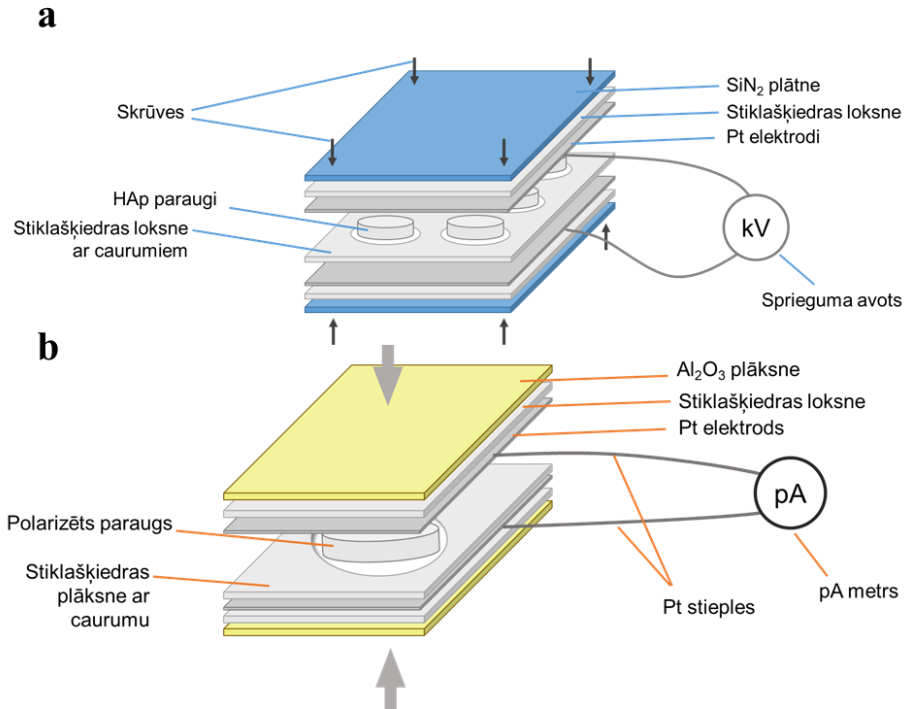
Papildus no *TSDC* līknēm tika aprēķināta depolarizācijas aktivācijas enerģija (2. vienādojums).

Papildus no *TSDC* līknēm tika aprēķināta depolarizācijas aktivācijas enerģija (2. vienādojums).

$$\frac{E_a}{\kappa T} + \ln \tau_0 = \ln \frac{1}{\beta} \int_T^{\infty} J(T) dT - \ln J(T) \quad (2)$$

kur E_a – aktivācijas enerģija (eV), $J(T)$ – izmērītais strāvas blīvums temperatūrā T , β – karsēšanas ātrums (5 °C/min), τ_0 – preeksponenciālais koeficients, κ – Bolcmaņa konstante.

Kā papildu metodi polarizēta HAp raksturošanai var izmantot kontaktleņķu mērījumus, jo virsmas lādiņa ietekmē mainās virsmas slapināmība, neizmainot virsmas raupjumu vai neveicot virsmas ķīmisko apstrādi [37].

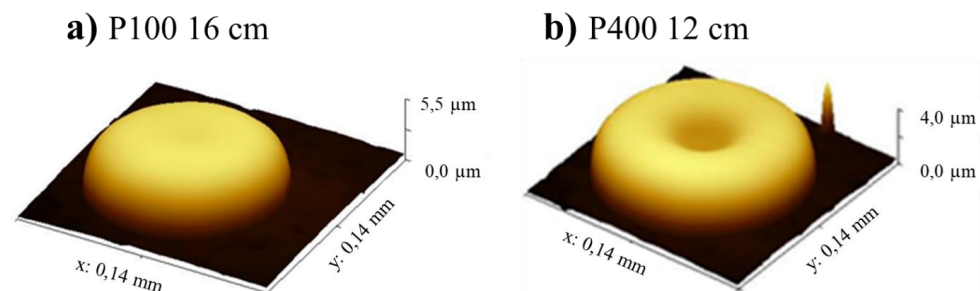


2.1. att. Darbā izmantotās polarizācijas (a) un *TSDC* mērījumu sistēmas (b) shematisks attēlojums.

3. REZULTĀTI UN TO IZVĒRTĒJUMS

3.1. Termiski izsmidzinātu hidroksilapatīta pilīšu raksturošana

Lai noteiktu optimālākos parametrus termiski izsmidzinātu pārklājumu izgatavošanai un raksturotu izsmidzināšanas laikā iegūto daļiņu morfoloģiju, tika izveidotas un raksturotas individuāli izsmidzinātas HAp pilītes. Ar *AFM* metodi tika iegūti pilīšu 3D attēli, pēc kuriem noteikta pilīšu ģeometrija un morfoloģija – sfēriskas vai ar iedobi (3.1. att.). Pilīšu formas parāda, ka pulvera daļiņas ir pilnīgi izkusušas, jo pats centrs nav nelīdzens. Pilītes izpletās un atgriezās uz pilītes centru.



3.1. att. *AFM* attēli individuālām pilītēm: (a) sfēriska pilīte (bez iedobes); (b) pilīte ar mazu 12,7 μm iedobi.

Sīkākai pilīšu analizēšanai tika izvēlētas pilītes ar līdzīgiem diametriem. Apskatot pilīšu formu (3.1. tab.), paraugiem ar substrāta temperatūru 100 °C (P100) pilītes ir vairāk ar iedobēm, ja izsmidzināšanas attālums ir mazāks. Savukārt, ja izsmidzināšanas attālums ir lielāks, parādās vairāk pilītes bez iedobēm. Paraugiem ar 400 °C (P400) substrātu šī sakarība ir otrāda – pie mazākiem attālumiem (4 cm) atrodamas pilītes bez iedobēm.

Iedobes veidojas siltuma maiņas dēļ pilīšu izplešanās laikā. Ja smidzināšanas attālums ir mazāks, pilītē ir mazāka siltuma pārnese, tāpēc mazākā temperatūrā izkausētā pilīte nav tik šķidra un nevar tik daudz izplesties, līdz ar to pilītes augstums ir lielāks. Ja smidzināšanas attālums ir lielāks, veidojas lielāka siltuma pārnese no liesmas uz pulvera daļiņu – izveidotā pilīte ir šķidrāka, tā vairāk izplešas, par ko liecina mazāks augstums un lielāks diametrs. Ja attālums ir lielāks, pilīte ir jau sākusi atdzist, tāpēc veidojās augstāka pilīte.

Salīdzinot substrātu temperatūras, P400 paraugiem pilītes lēnāk atdod siltumu, izsmidzināšanas attālums ir mazs. Ja dzesēšana ir lēnāka, pilīte tik ātri nesacietē un sāk atgūt virsmas enerģiju, samazinot pilītes lielumu. Uz 100 °C substrāta pilītes virsējais slānis nespēj atgriezties pie pilīšu centra, un šķidrums izveido paceltu maliņu. Uz 400 °C substrāta ir lielāks siltums, un, pilītei lēnāk sacietējot, šķidrums var atgriezties pie centra, izveidojot līdzenāku virspusi. Svarīgi, ka uz 400 °C karsēta substrāta veidojās pilītes ar mazāku iedobes diametru.

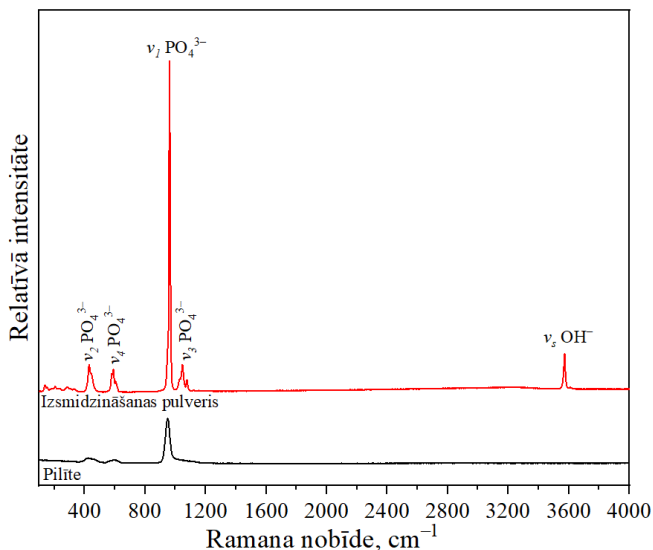
3.1. tabula

Izvēlēto pilišu parametri pēc *AFM* datiem

Paraugs		Pilišu parametri					Iedobes diametrs, μm	Iedobes dziļums, μm
		Diametrs, μm	Tilpums, μm^3	Augstums, μm	Forma	Raupjums, Sa [nm]		
100 °C	4 cm	108	28450	4,1	Iedobe	8	38	0,7
	8 cm	112	28980	4,3	Iedobe	8	39	0,8
		104	22560	3,3	Iedobe	8	47	0,6
	12 cm	116	28960	3,5	Iedobe	7	64	0,6
		116	29430	3,7	Iedobe	9	40	1,2
	16 cm	98	22590	4,6	Ļoti maza	7		0,3
		122	44160		Maza iedobe	8		
	20 cm	96	30820	6,8	Nav iedobes	6		
102		26380	4,9	Iedobe	10	26	1,5	
400 °C	4 cm	110	27260	4,3	Nav iedobes	12		
		102	22860	3,5	Nav iedobes	12		
	12 cm	98	24110	3,7	Maza iedobe	8	13	1,0
		114	28620	3,4	Iedobe	8	32	0,9
	20 cm	116	44440	5,4	Nav iedobes	30		
		116	39190	4,7	Iedobe	26		1,4

Atšķirībā no individuālu pilīšu izsmidzināšanas pārklājumi tiek veidoti, kad pilītes pārklāj cita citu. Šajā gadījumā ir svarīga pilīšu ģeometrija. Lai neveidotos mikroplaisas starp pilītēm, nepieciešams piemeklēt apstākļus, kuros veidojas pilītes ar mazām iedobēm. Tas novērojams paraugiem, kuru substrāti uzkarsti 400 °C temperatūrā.

Individuālas pilītes tika analizētas, izmantojot Ramana spektroskopiju, un salīdzinātas ar HAp izsmidzināšanas pulvera spektriem (3.2. att.). Kristāliskajam HAp izsmidzināšanas pulverim novērojamas vibrācijas joslas pie 429 cm^{-1} un 446 cm^{-1} ($\nu_2 \text{PO}_4$); 578 cm^{-1} , 590 cm^{-1} , 606 cm^{-1} un 614 cm^{-1} ($\nu_4 \text{PO}_4$); 961 cm^{-1} ($\nu_1 \text{PO}_4$); 3572 cm^{-1} (OH) [38–40]. Visi pilīšu spektri uzrādīja paplašinātas fosfātu vibrācijas saites ν_2 ($\sim 430 \text{ cm}^{-1}$), ν_4 ($\sim 596 \text{ cm}^{-1}$) un ν_1 ($\sim 950 \text{ cm}^{-1}$) [39, 41], bet neuzrādīja HAp raksturīgās PO_4 vibrācijas joslas pie 960 cm^{-1} un νOH^- joslu pie 3572 cm^{-1} , kas bija nosakāmas izsmidzināšanas pulvera paraugam. Šis novirzes ir tipiska iezīme amorfam kalcija fosfātam (ACP) [39, 42], liecinot par pilīšu amorpho raksturu. Ir ziņots, ka amorfā fāzē parasti paplašina HAp vibrācijas joslas un uzlabo vibrācijas joslas zemās frekvencēs [41]. Ramana spektri visām pilītēm uzrādīja vienādu tendenci un bija savstarpēji salīdzināmi.

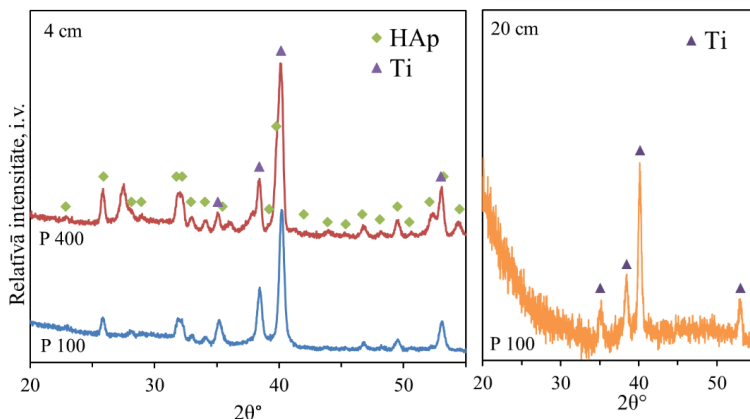


3.2. att. Ramana spektru salīdzinājums HAp izsmidzināšanas pulverim un pilītei.

Ar *GIXRD* nebija iespējams raksturot pilītes individuāli. Mērījums bija jāveic visam parauga apgabalam, bet to bija iespējams izdarīt tikai paraugiem ar 4 cm smidzināšanas attālumu (gan P100, gan P400 paraugiem), jo paraugiem, kuriem pilītes ir uzsmidzinātas no lielāka attāluma, ir mazāks pilīšu izkliedes blīvums uz parauga virsmas un rentģendifraktogrammā parādās tikai titānam raksturīgie maksimumi.

Aplūkojot iegūtos *GIXRD* datus (3.3. att.), ja izsmidzināšanas attālums ir 4 cm, redzams, ka paraugi uzrāda kristāliskus zemākas intensitātes HAp (ICDD 01-074-0565) maksimumus, bet intensīvākus Ti (ICDD 04-001-8963) raksturīgos maksimumus. Visintensīvākie ir Ti raksturīgie maksimumi, jo pilīšu veidotais pārklājums nav pietiekami biezs, lai uzņemtu

intensīvākas HAp rentgendifraktogrammas. Redzams, ka stehiometriskam HAp visintensīvākais maksimums (211), kas atrodas pie $31,8^\circ$, vairs nav visintensīvākais un ir saplūdis ar blakus esošajiem HAp maksimumiem pie $32,2^\circ$ un $32,9^\circ$ (112 un 300). Šāda zemas intensitātes un saplūdušu maksimumu tendence ir raksturīga nanokristāliskam apatītam [43, 44], kas arī veidojās no oksipatīta (OAp) un HAp klātesamības. Ir arī citi faktori, kas apgrūtina interpretēšanu. Ņemot vērā to, ka intensīvākais Ti raksturīgais maksimums pie $40,2^\circ$ (101) pārklājas ar HAp maksimumu pie $39,8^\circ$ (130), rodas iespaids, ka tas ir intensīvākais HAp maksimums. Ja izsmidzināšanas attālums bija lielāks, vairs nebija iespējams noteikt HAp kristālisko fāzi, un varēja noteikt tikai Ti raksturīgos maksimumus, kas atbilst substrātam.



3.3. att. XRD salīdzinājums paraugiem, kas izsmidzināti 4 cm attālumā (pa kreisi), un XRD paraugam, kas izsmidzināts 20 cm attālumā (pa labi).

HAp termiskās izsmidzināšanas procesā atkarībā no izsmidzināšanas attāluma (4–20 cm) un substrāta karsēšanas temperatūras (100°C un 400°C) iespējams iegūt pilītes ar dažādu pilīšu morfoloģiju. Noskaidrots, ka visoptimālākā termiski izsmidzināta HAp pilīšu forma – pilieni ar nelielu iedobi – termiski izsmidzinātu pārklājumu izgatavošanai iegūstami, substrātu karsējot 400°C temperatūrā.

3.2. OH^- jonu noteikšana kalcija fosfātos

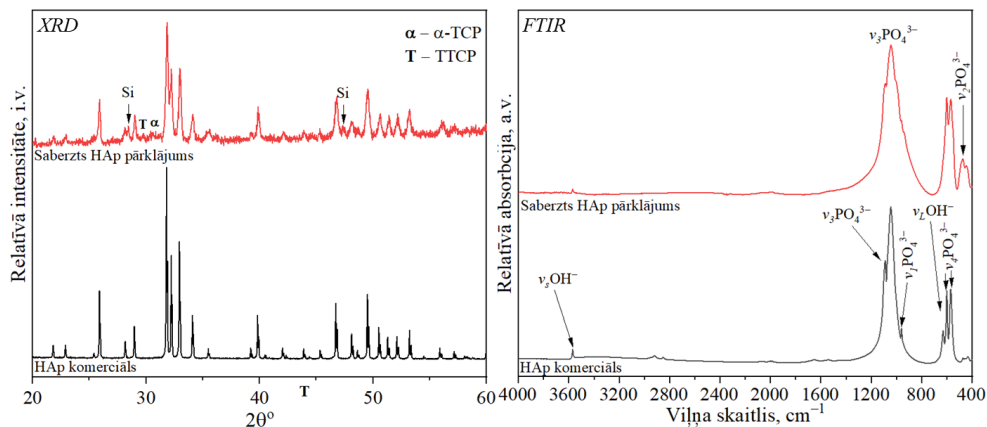
Šajā nodaļā apskatīti divi pētījumi – OH^- atgriešana termiski izsmidzinātos HAp pārklājumos ar hidrotermisko metodi un OH^- noteikšana amorfā kalcija fosfātā, izmantojot jaunu paņēmieni.

3.2.1. OH^- jonu atgriešana HAp pārklājuma struktūrā

HAp termiskās izsmidzināšanas procesā tiek zaudēti OH^- un veidojas daļēja HAp sadalīšanās blakus fāzēs. Izmantojot hidrotermiskās (HT) apstrādes metodi, iespējams ievadīt OH^- atpakaļ HAp struktūrā, kas ļauj arī pārkristalizēt blakus fāzes (piemēram, OAp, TCP, TTCP, CaO un ACP), kas veidojas termiskās izsmidzināšanas procesā. HT eksperimentos tika

pārbaudīta gan temperatūras, gan laika ietekme uz iespēju iekļaut OH^- termiski izsmidzināta HAp struktūrā, lai atrastu optimālākos HT apstrādes parametrus.

Sākotnēji tika analizēts izsmidzināto HAp pārklājums, salīdzinot ar komerciālo HAp izsmidzināšanas pulveri, izmantojot *XRD* un *FTIR* analīzi (3.4. att.), pārklājumu nokasot un saberžot pirms analīzes.



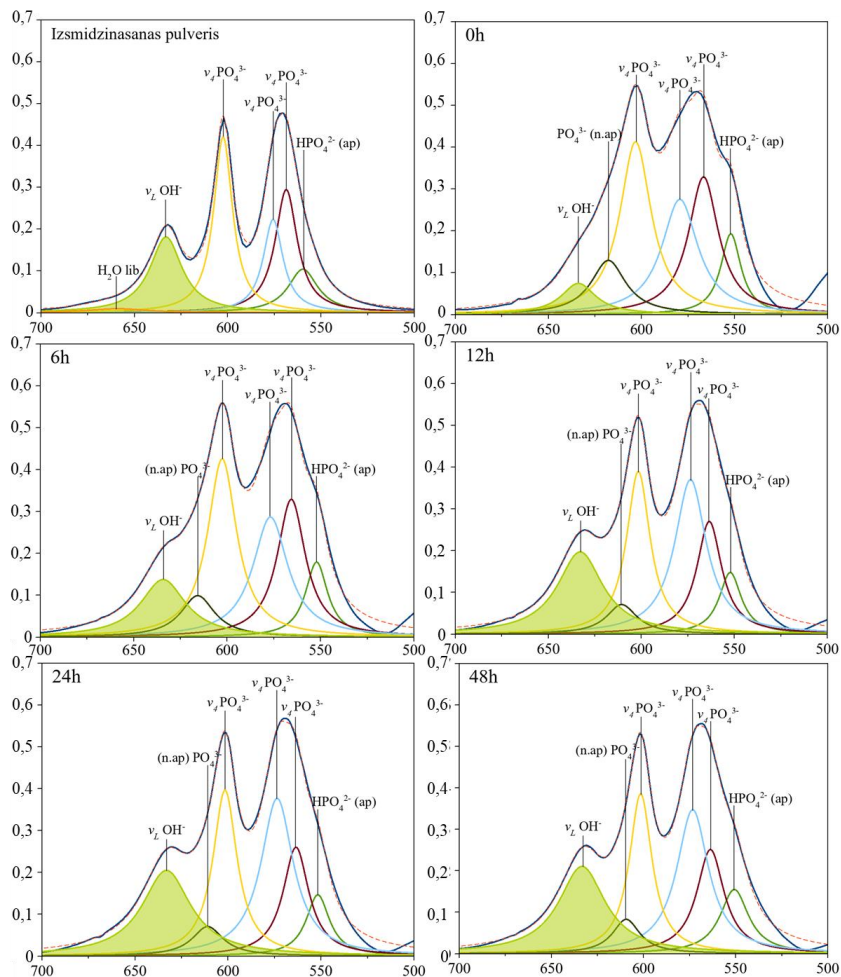
3.4. att. Komerciālā HAp izsmidzināšanas pulvera un saberzta HAp pārklājuma *XRD* un *FTIR* salīdzinājums.

Kā redzams pēc *XRD* rezultātiem, komerciālajam HAp izsmidzināšanas pulverim novērojami intensīvāki maksimumi, savukārt nokasītam izsmidzinātam HAp pārklājumam *XRD* intensitātes ir ievērojami zemākas. Silīcija (Si) maksimumi ir no parauga kivetes. Kvantitatīvai fāžu sastāva noteikšanai tika izmantota Rītvelda metode (*Profex 4.3.6.* [45]) un struktūru datubāze. Rītvelda analīze HAp izsmidzināšanas pulverim uzrādīja 100 % HAp fāzi. Noteiktie kristalītu izmēri uzrādīja augstu kristāliskumu 254 ± 6 nm (001 dimensijā jeb pa *c* asi) un 284 ± 9 nm (100 dimensijā jeb pa *a* asi). Savukārt saberzta HAp pārklājuma *XRD* uzrādīja 69 % HAp ar kristalītu izmēriem 299 ± 38 nm (001) un vairākas piemaisījuma fāzes – OAp (14 %), *TTCP* (12 %) un *α-TCP* (5 %), kas liecina par HAp termisko sadalīšanos augstās izsmidzināšanas temperatūras ietekmē [46–48]. Iepriekšējie pētījumi ir parādījuši, ka *TCP* un *TTCP* fāzes tiek novērotas lielākos daudzumos, ja dominē lielāka siltuma pārnese uz daļiņu [46], ko šajā gadījumā nodrošina substrāta sildīšana.

Savukārt ar *FTIR* spektrometriju tika gūts padziļinātāks priekšstats par HAp ķīmisko saišu veidošanos. HAp izsmidzināšanas pulvera spektrs, bija raksturīgs HAp, kurā novērojamas apatītiskās PO_4^{3-} absorbcijas joslas pie 472 cm^{-1} (ν_2), 561 cm^{-1} , 574 cm^{-1} un 602 cm^{-1} (ν_4), 960 cm^{-1} (ν_1), 1032 cm^{-1} , 1046 cm^{-1} un 1087 cm^{-1} (ν_3); absorbcijas joslas pie 631 cm^{-1} un 3572 cm^{-1} raksturīgas apatīta OH^- joslām [49, 50]. Savukārt saberzts HAp pārklājums neuzrāda skaidri izšķiramu OH^- absorbcijas joslu pie 631 cm^{-1} , kā arī josla pie 3572 cm^{-1} ir ar zemāku intensitāti, kas liecina par dehidroksilēšanos (OH^- zaudēšanu) pēc termiskās izsmidzināšanas [51].

HT apstrāde HAp pārklājumiem tika veikta 200 °C temperatūrā dažādos laikos (6 h, 12 h, 24 h un 48 h), un tika uzņemti *FTIR* spektri. OH^- kvantitatīvai noteikšanai tika izmantota

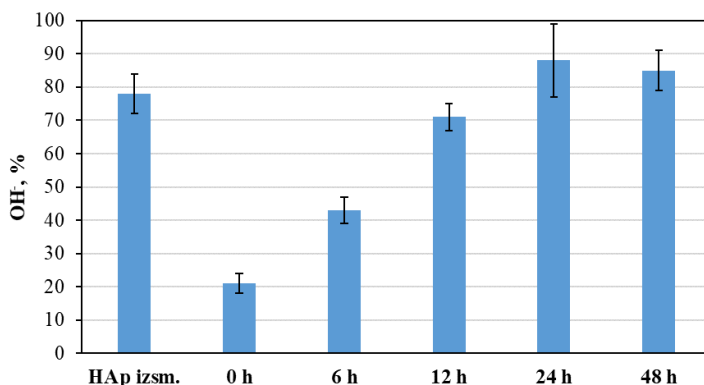
L. Plūdamas promocijas darbā izstrādātā metode [52], šos spektrus (pirms un pēc HT apstrādes) dekonvolūējot 500–700 cm^{-1} spektrālajā apgabalā ar sešām Lorenca sadalījuma joslām (3.5. att.).



3.5. att. HAp pārklājumu FTIR spektru dekonvolūcija pirms un pēc HT apstrādes.

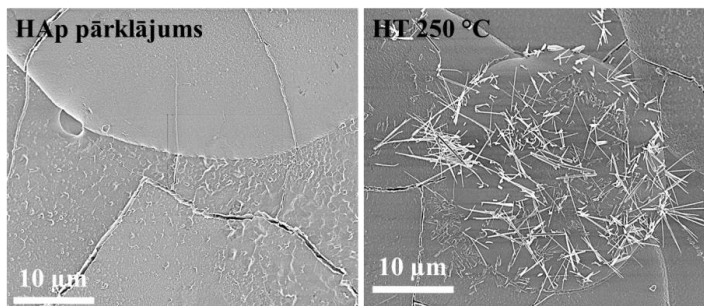
Izsmidzināšanas pulveris nebija stehiometrisks HAp, jo noteica apatītiskā HPO_4^{2-} absorbcijas joslu pie $\sim 550 \text{ cm}^{-1}$, kā arī identificēja librācijas (*libration*) H_2O joslu pie $\sim 670 \text{ cm}^{-1}$, kas saistīta ar uz virsmas piesaistītā ūdens molekulām [43, 53]. HAp izsmidzināšanas pulverim nebija novērojama neapatītiskā PO_4^{3-} absorbcijas josla pie $\sim 617 \text{ cm}^{-1}$, kas parasti raksturīga sīkkristāliskiem un nestehiometriskiem apatītiem [43]. Savukārt HAp pārklājumam gan pirms HT apstrādes, gan pēc HT apstrādes dažādos laikos tika novērota neapatītiskā PO_4^{3-} absorbcijas josla, kas liecina par materiāla nestehiometriskumu, kā arī par citu kalcija fosfāta fāžu piemaisījumiem (*TTCP* un α -*TCF*).

No dekonvolūtajiem spektriem tika aprēķināts procentuālais OH^- daudzums, kas redzams 3.6. attēlā un parāda OH^- izmaiņas orientētā HAp pārklājumā pirms un pēc HT apstrādes 200 °C. Redzams, ka izmantotajam HAp izsmidzināšanas pulverim nav 100 % OH^- daudzums, salīdzinot ar standarta HAp, kas tika izmantots OH^- aprēķinos. Tas skaidrojams ar HAp izsmidzināšanas pulvera izgatavošanas procesu. Palielinot HT apstrādes laiku, palielinās arī iekļautais OH^- saturs, līdz tas sasniedz savu maksimumu pēc 24 h (88 ± 6 %) un vairs nemainās arī pēc 48 h ilgās noturēšanas (85 ± 6 %). Tas liek secināt, ka maksimālais iekļaujama OH^- daudzums termiski izsmidzinātos pārklājumos nesasniedz 100 %. Ņemot vērā šos eksperimentus, turpmāk HAp pārklājumi HT tika apstrādāti 250 °C temperatūrā 12 h. Palielinot HT apstrādes temperatūru, bet optimizējot laiku, bija iespējams iegūt HAp pārklājumus ar līdzvērtīgu OH^- daudzumu (75 ± 5 %).



3.6. att. OH^- izmaiņas HAp pārklājumā pirms un pēc HT apstrādes 200 °C.

HT procesa ietekmē uz HAp pārklājuma virsmas veidojas adatveidīgi HAp kristāli, kas raksturīgi kristalizācijai ar HT metodi [54, 55] un novērojami SEM attēlos (3.7. att.).



3.7. att. HAp pārklājuma SEM attēli pirms un pēc HT apstrādes 250 °C temperatūrā 12 h.

HAp termiskās izsmidzināšanas laikā zaudē aptuveni 73 % OH^- , ko ar HT apstrādi ūdens tvaikos iespējams atgriezt līdz pat 88 ± 6 % HAp pārklājumā un samazināt piemaisījuma fāžu daudzumu, kas izveidojas termiskās izsmidzināšanas procesā.

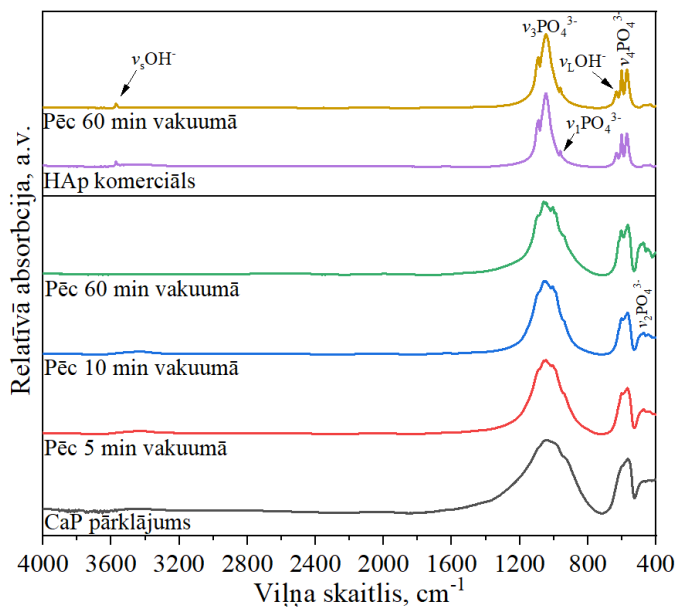
3.2.2. Amorfās fāzes OH⁻ jonu raksturošana, izmantojot jaunu paņēmieni

Šajā pētījumā izskatīta ACP karsēšana vakuumā, lai noteiktu OH⁻ daudzumu amorfajā fāzē. Pētījums pamatojas iespējā noteikt OH⁻ apatīta struktūrā ar FTIR spektroskopiju gan pie 631 cm⁻¹ (ν_L OH⁻ librācijas režīms), gan pie 3572 cm⁻¹ (ν_s OH⁻ stiepšanās režīms). HAp pulveri ievadot liesmā vai plazmā, pirmais materiāla zudums ir OH⁻ izvadīšana no struktūras ūdens formā [56]. OH⁻ zudums rodas no izkausētā pulvera pilītes ārpusē un pēc izveidotā modeļa progresējas dziļāk pulvera daļiņā [46], paliekot pašā pilītes kodolā. Pilītei saskaroties ar substrāta virsmu, pilīte izplešas, veidojot “pankūkas” formu, kas veicina ātru pilītes atdzišanu, tai sacietējot, veidojot amorfo fāzi. OH⁻ trūkums atņem svarīgu daļu kristālu veidošanai, kas arī veicina amorfās fāzes veidošanu. Šie faktori vienlaikus bremzē kristalizēšanos.

Pētījuma īstenošanai tika izmantots termiski izsmidzināts zema kristāliskā satura CaP pārklājums. Lai gan netika iegūta pilnīgi amorfa fāze, XRD liecināja par kristāliskā materiāla piemaisījumu, kas tradicionāli ierobežo tālāko izpēti. Tomēr šajā gadījumā ir ierosināta jauna pieeja, lai varētu iegūt vairāk informācijas par ķīmisko saturu izsmidzinātā HAp pulverī.

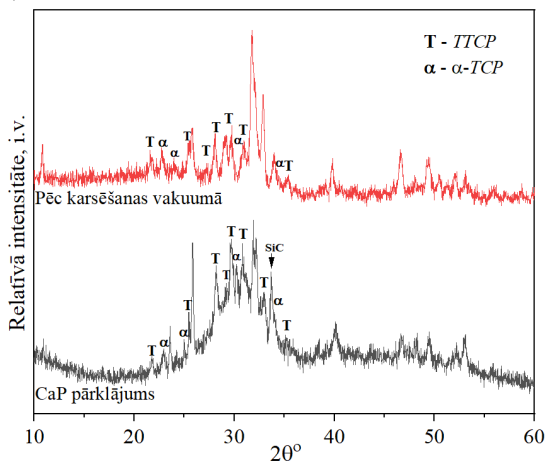
Amorfā fāze strukturāli nenotur OH⁻ tādā pozīcijā, ko varētu absorbēt infrasarkanā gaisma, kas liecina par OH⁻ esamību. Šajā pētījumā ir ierosināta pieeja, lai uzzinātu par OH⁻ esamību amorfajā fāzē, kristalizējot amorfo fāzi vakuumā, kas varētu iekļaut OH⁻ režģī, kur tiem būtu iespējams absorbēt gaismu (FTIR) un liecināt par OH⁻ eksistenci.

Pēc karsēšanas vakuumā paraugiem veica FTIR spektru mērījumus KBr matricā (3.8. att.). FTIR spektros zema kristāliskā satura CaP pārklājumiem gan pirms, gan pēc karsēšanas vakuumā dažādos laikos nav nosakāmas OH⁻ raksturīgās absorbcijas joslas pie 631 cm⁻¹ (ν_L), gan pie 3572 cm⁻¹ (ν_s). Savukārt komerciālajam HAp šīs OH⁻ absorbcijas joslas ir izteikti redzamas gan pirms, gan pēc karsēšanas vakuumā 60 min. Tas liecina, ka pēc kristāliska HAp pulvera karsēšanas vakuumā OH⁻ tiek saglabāti. Vakuumā izkarsētais zema kristāliskā satura CaP pārklājums uzrāda atšķirīgu spektru – ir redzamas PO₄³⁻ raksturīgās absorbcijas joslas pie 566 cm⁻¹ un 604 cm⁻¹ (ν_4), savukārt ν_1 PO₄³⁻ un ν_3 PO₄³⁻ spektra reģionā (~ 700–1700 cm⁻¹) pārklājas vairākas absorbcijas joslas, kas nav raksturīgas HAp. Salīdzinot 5 min un 10 min karsētu ar 60 min karsētu zema kristāliskā satura CaP pārklājumus, redzams, ka pēc 5 min un 10 min karsēšanas ir saglabājies neliels vairāk ūdens – absorbcijas josla 3000–3800 cm⁻¹ un ν_4 PO₄³⁻ spektrālais reģions (525–700 cm⁻¹) uzrāda vairāk saplūdušas absorbcijas joslas, kas liecina par zemāku kristāliskumu.



3.8. att. FTIR spektru salīdzinājums zema kristāliskā satura CaP pārklājumam un kristāliskam HAp pirms un pēc karsēšanas vakuumā (10^{-5} Torr).

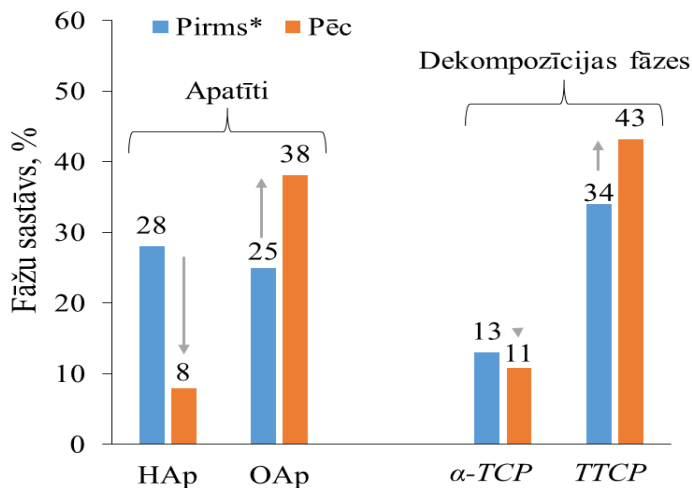
Zema kristāliskā satura CaP pārklājumam pirms un pēc karsēšanas (60 min $700\text{ }^{\circ}\text{C}$) vakuumā tika uzņemts XRD un novērots, ka amorfā fāze ir kristalizējusies, jo vairs nebija novērojams platais, amorfajai fāzei raksturīgais maksimums, kas bija novērojama pirms karsēšanas vakuumā (3.9. att.).



3.9. att. XRD zema kristāliskā satura CaP pārklājumam pirms un pēc karsēšanas (60 min $700\text{ }^{\circ}\text{C}$) vakuumā (10^{-5} Torr).

Abiem paraugiem tika veikta Rītvelda analīze, lai noteiktu fāžu sastāvu (3.10. att.). Pirms karsēšanas vakuumā XRD tika uzņemts pārklājumam, pēc karsēšanas vakuumā – saberzta

pārklājumam. Pirms karsēšanas vakuumā fāžu saturs tika noteikts tikai kristāliskajai daļai, neņemot vērā amorfo fonu.

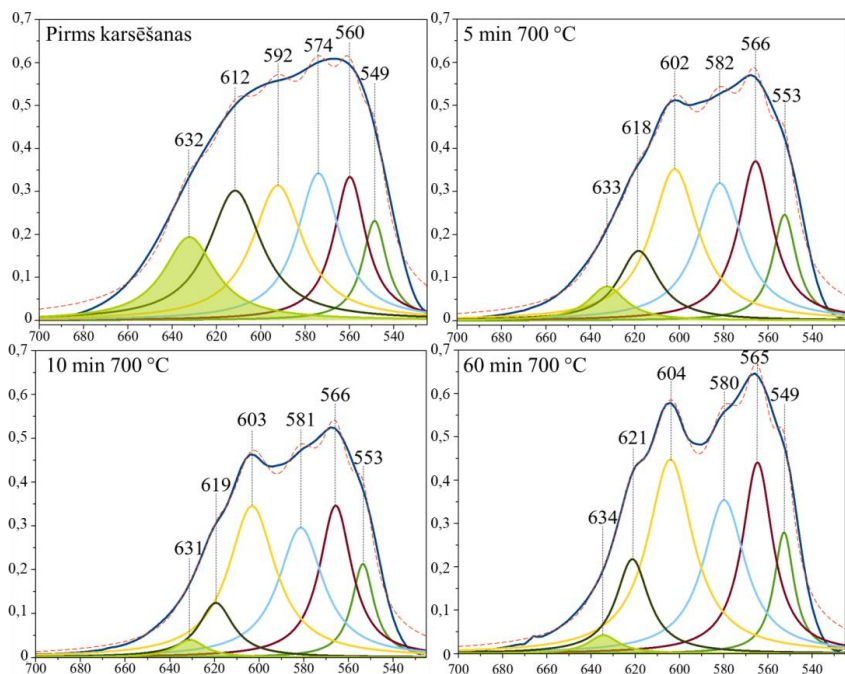


3.10. att. Rītvelda analīzes rezultāti zema kristāliskā satura pārklājumam pirms un pēc karsēšanas (60 min 700 °C) vakuumā. *Pirms karsēšanas vakuumā fāžu saturs uzrādīts kristāliskajai daļai.

Redzams, ka pēc karsēšanas vakuumā ir palielinājies *TTCP* un *OAp* daudzums, savukārt samazinājies *HAp*. Nav novērojamas izmaiņas α -*TCP* fāzes saturā, kas liecina par tās stabilitāti konkrētajos karsēšanas apstākļos.

Precīzāku izmaiņu noteikšanai pēc karsēšanas vakuumā tika veikta ν_4 PO_4^{3-} spektrālā reģiona (525–700 cm^{-1}) absorbcijas joslu dekonvolūcija (3.11. att.), nosakot OH^- absorbcijas joslu pie $\sim 632 \text{ cm}^{-1}$, kas citādāk ir pārmākta ar blakus esošajām fosfāta absorbcijas joslām. OH^- absorbcijas josla amorfajā fāzē pirms karsēšanas vakuumā ir samērā izteikta, bet, palielinoties karsēšanas laikam vakuumā 700 °C temperatūrā, tās intensitāte redzami samazinās.

Pēc dekonvolūcijas tika aprēķināti dekonvolūto absorbcijas joslu laukumi, no kuriem tika aprēķināts OH^- daudzums: $35 \pm 6 \%$ (pirms karsēšanas), $15 \pm 0,3 \%$ (pēc 5 min), $10 \pm 6 \%$ (pēc 10 min) un $2 \pm 2 \%$ (pēc 60 min).



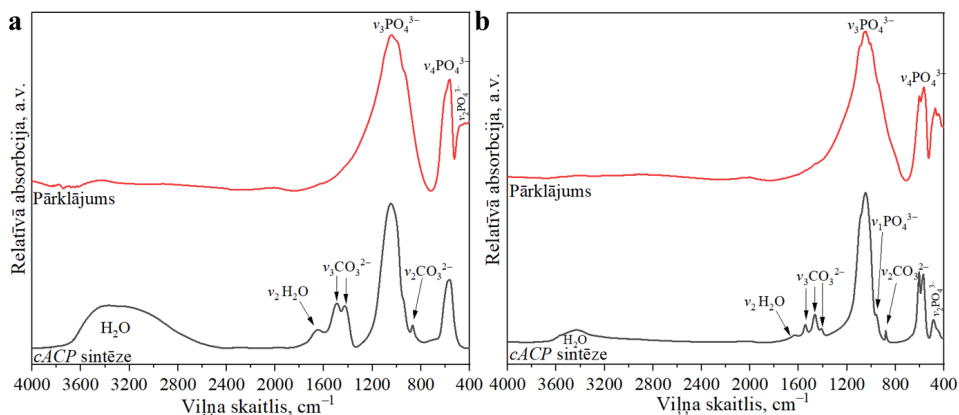
3.11. att. FTIR absorbcijas joslu dekonvolūcija zema kristāliskā satura CaP pārklājumam pirms un pēc karsēšanas vakuumā.

Tika novērota absorbcijas joslu novirzīšanās uz lielākiem viļņu skaitļiem, pieaugot karsēšanas laikam vakuumā. Iepriekšējos pētījumos ir uzrādīta tendence, ka OH^- absorbcijas josla novirzās uz augstākiem viļņu skaitļiem paraugiem ar zemākiem OH^- daudzumiem [57], kad tiek veidota OHAp fāze. Šādas absorbciju joslu maiņas un joslu paplašināšanās ir raksturīgas mazkristāliskiem un nanokristāliskiem apatītiem [58]. Absorbcijas joslas 574 cm^{-1} nobīdīšanās uz augstākiem viļņa skaitļiem pie $\sim 580\text{ cm}^{-1}$ var liecināt par piemaisījuma fāžu *TTCP* un α -*TCP* klātbūtni [59].

Sākotnējā hipotēze OH^- noteikšanai amorfajā fāzē bija ātrā sakārtošana uz kristālisko struktūru pēc izkarsēšanas vakuumā $700\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūrā. Lai pārbaudītu kristalizēšanas ātrumu, vakuumā tika izkarsēts izsmidzinātais zema kristāliskā satura CaP pārklājums un – salīdzinājumam – sintezēts *ACP*, kurā iekļauti karbonāti (*cACP*), lai vairāk stabilizētu amorfo fāzi. Šiem paraugiem tika uzņemti FTIR spektri (3.12. att). Sākotnēji tika prognozēts, ka izsmidzināts *ACP* varētu kristalizēties ātrāk, bet ar CO_3 bagātināts sintezētais *cACP* kristalizētos lēnāk. Tomēr rezultāti uzrādīja tieši pretēju rezultātu – termiski smidzinātais *ACP* kristalizējās daudz lēnāk.

Ātrā *cACP* kristalizācija, salīdzinot ar termiski izsmidzinātu zema kristāliskā satura CaP pārklājumu, skaidrojama ar *cACP* struktūrā esošajām grūti izņemamām ūdens molekulām ap Posnera klasteriem [3, 35], kas veicina ātrāku kristalizēšanu. Brīvais ūdens vēl bija klāt $700\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūrā izkarsētā paraugā, kas liecināja par tā grūto izņemšanu. Savukārt termiski

izsmidzinātā amorfā fāzē mainās ķīmiskais saturs, paraugam esot liesmā, un kristalizācijas process ir daudz sarežģītāks nekā jonu pārorientēšanās sintezētā *cACP*.



3.12. att. Divu veidu *ACP* FTIR spektri (a) pirms un (b) pēc karsēšanas 700 °C temperatūrā.

Rezultātā hipotēze par iespēju noteikt OH⁻ daudzumu termiski izsmidzinātā kristalizētā amorfajā fāzē ir apstiprināta tikai daļēji, jo HAP vietā izsmidzināšanas process iekļāva arī dažādu kalcija fosfātu fāžu (*TTCP*, *OAp*, α -*TCp*) klātesamību, tomēr metode parāda OH⁻ izmaiņu tendences.

3.3. Virsmas lādiņu mērīšana

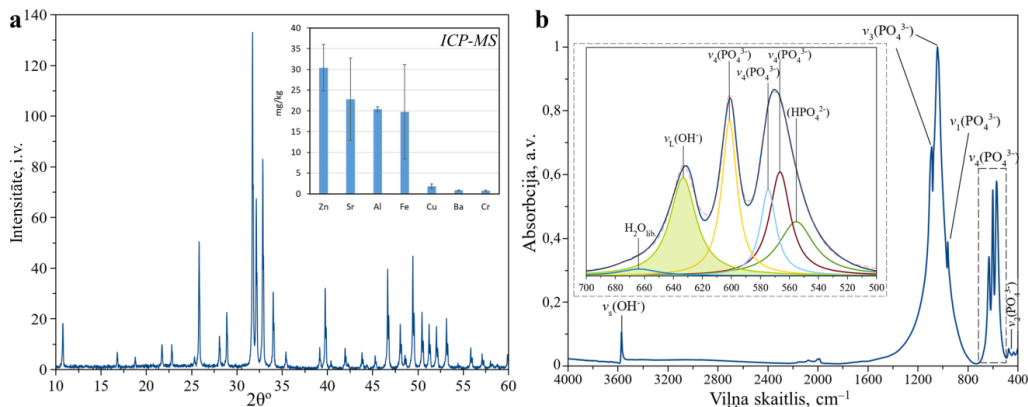
Kalcija fosfātiem ir iespējams izveidot virsmas lādiņu, tos polarizējot elektriskajā laukā. Šajā promocijas darbā ir apskatīta lādiņu izveidošana uz dažādu kalcija fosfātu paraugu virsmas un šo lādiņu noteikšana, izmantojot termiski stimulētās depolarizācijas strāvas (*TSDC*) metodi.

3.3.1. Elektriskās polarizācijas un *TSDC* mērījumu starplaboratoriju pētījums

Elektrisko lādiņu izveidošanai jeb elektriskai polarizācijai un lādiņu noteikšanai jeb *TSDC* metodei tika izveidots pašrocīgi veidots iekārtu kopums, vadoties pēc literatūrā atrodamās informācijas. Lai pārliecinātos par šo metožu atkārtojamību, tika veikts starplaboratoriju pētījums laboratorijās Rīgā (Materiālu un virsmas tehnoloģiju institūts, RTU) un Tokijā (Biomateriālu un bioinženierijas institūts, Tokijas Medicīnas un zobārstniecības universitāte).

Pētījuma īstenošanai tika izmantotas vienādi izgatavotas HAP tabletes ar augstu relatīvo blīvumu ($97,1 \pm 0,4 \%$), kas tika polarizētas un depolarizētas katrā laboratorijā. Pirms HAP tablešu mērīšanas tika veikta padziļināta paraugu analīze. Saķepināto HAP tablešu *XRD* (3.13. a att.) uzrāda HAP (ICDD 01-074-0565) un *OAp* (ICDD 04-011-1880) fāzes. Rītvelda analīze uzrādīja fāžu sadalījumu 87 % (HAP) un 13 % (*OAp*), liecinot par blakus fāzes veidošanos pēc saķepināšanas, neskatoties uz to, ka saķepināšana tika veikta ūdens tvaika atmosfērā. Pēc Rītvelda analīzes tika aprēķināti arī kristalītu izmēri, HAP – 175 ± 3 nm (100), 192 ± 7 nm (001); *OAp* – 117 ± 18 nm (100), 68 ± 8 nm (001). 3.12. a att. ievietoti arī *ICP-MS*

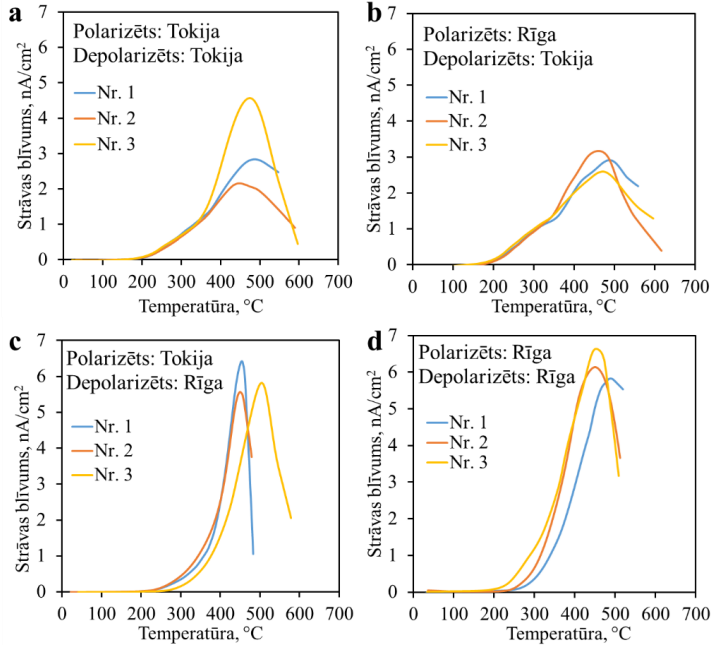
piemaisījuma sastāva rezultāti, kas bija pieļaujamo robežu ietvaros atbilstoši *ISO13779-1:2008* standartam.



3.13. att. HAp tabletes XRD (a) ar ICP-MS elementu analīzes rezultātiem un FTIR spektrs (b) ar PO_4^{3-} (ν_4) spektrālā reģiona dekonvolūciju.

HAp tablešu FTIR spektrs ar PO_4^{3-} (ν_4) spektrālā reģiona dekonvolūciju redzams 3.13. b attēlā. FTIR spektrā novērojams kristāliskam HAp raksturīgs spektrs ar skaidri izteiktām PO_4^{3-} absorbcijas joslām pie 571 cm^{-1} un 601 cm^{-1} (ν_4), 961 cm^{-1} (ν_1), 1042 cm^{-1} un 1089 cm^{-1} (ν_3) un apatītiskā OH^- raksturīgās absorbcijas joslas pie 631 cm^{-1} (ν_L) un 3572 cm^{-1} (ν_s) [49]. Ar ICP-OES tika noteikts Ca un P sastāvs, un aprēķinātā Ca/P molārā attiecība bija 1,84.

Elektriskās polarizācijas (5 kV/cm , 400°C , 1 h) un TSDC mērījumi HAp tabletēm tika veikti gan Rīgā, gan Tokijā, nodrošinot starplaboratoriju salīdzināšanu. TSDC rezultāti (3.14. att.) atainoti trīs paralēļiem mērījumiem katrā mērījumu grupā.



3.14. att. *TSDC* rezultāti HAp keramikai, kas polarizēta un depolarizēta divās laboratorijās.

No *TSDC* līknēm aprēķinātie parametri apkopoti 3.2. tabulā. Vidējie lādiņa blīvumi ir diezgan tuvi un iekļaujas kļūdu robežu intervālos. Rīgā veikto mērījumu kopa (polarizēti un depolarizēti) uzrāda lielākus virsmas lādiņu lielumus, salīdzinot ar citām mērījumu sērijām.

3.2. tabula

No *TSDC* līknēm aprēķinātie rezultāti

	Strāvas blīvums, nA/cm ²	Temperatūrā, °C	Lādiņa blīvums, μC/cm ²	Aktivācijas enerģija, eV
Pol./depol. Tokijā	3,2 ± 1,2	472 ± 20	6,0 ± 1,6	0,69 ± 0,04
Pol. Rīgā, depol. Tokijā	2,9 ± 0,3	475 ± 19	6,3 ± 0,2	0,71 ± 0,02
Pol. Tokijā, depol. Rīgā	5,9 ± 0,4	470 ± 32	6,4 ± 1,2	0,74 ± 0,03
Pol./depol. Rīgā	6,2 ± 0,4	457 ± 23	9,0 ± 1,4	0,72 ± 0,01

Tokijā iegūtās *TSDC* līknes ir platākas, savukārt Rīgā – šaurākas, taču ar augstākiem strāvas blīvuma maksimumiem. Savukārt, aplūkojot katru sēriju individuāli, novērojams, ka *TSDC* līknes veido līdzīgas tendences un mērījumi krasi neatšķiras, tikai atsevišķos gadījumos novērojamas nedaudz atšķirīgas maksimumu pozīcijas (3.14. a – Nr. 3; 3.14. c – Nr. 3; 3.14. d – Nr. 1 maksimumi). Lādiņa blīvumu mērījumu standartnovirzes liecina par labu mērījumu atkārtojamību. Vidēji visaugstākie lādiņa blīvumi – $9,0 \pm 1,4 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ – tika iegūti paraugiem, kas polarizēti un depolarizēti Rīgā, savukārt zemākie lādiņa blīvumi – $6,0 \pm 1,6 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ – tika iegūti paraugiem, kas polarizēti un depolarizēti Tokijā.

Aktivācijas enerģijas bija robežās no 0,69 eV līdz 0,74 eV un tika attiecinātas uz protonu vadītspēju, kā norādīts iepriekšējos pētījumos [34, 60]. Jāņem vērā, ka aktivācijas enerģija nav atkarīga no graudu izmēra, savukārt virsmas lādiņa blīvumu lielā mērā ietekmē graudu izmēri [32].

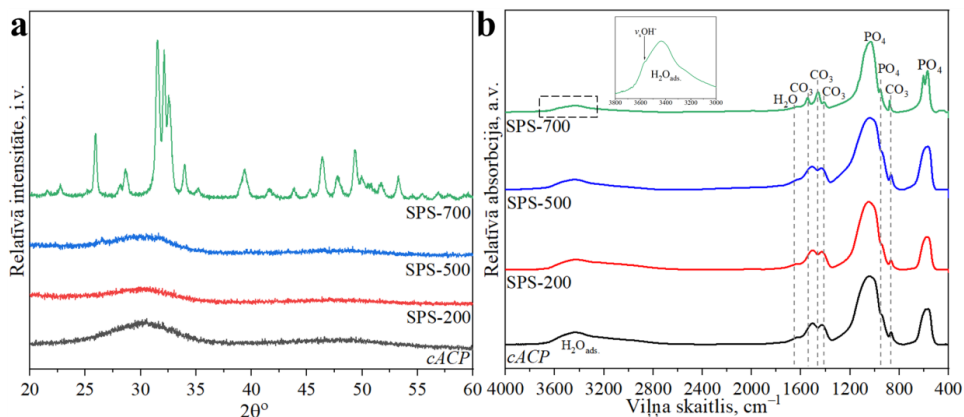
Nelielo atšķirību rezultātos varētu skaidrot arī ar citu faktoru ietekmi uz polarizāciju un *TSDC* mērījumiem, piemēram, istabas temperatūra, gaisa mitrums, ārējie elektromagnētiskie lauki un paraugu uzglabāšanas apstākļi. Lai gan iepriekšējie pētījumi uzrādīja, ka HAp virsmas lādiņš nemainās laika gaitā [13,61], tomēr varētu diskutēt par to, ka svārstības apkārtējā vidē varētu nedaudz ietekmēt uzkrāto virsmas lādiņu. Temperatūra un gaisa mitrums mērījuma veikšanas laikā var ietekmēt virsmas lādiņa mērījumus. Augstāks gaisa mitrums var radīt augstākus strāvas mērījumus, nekā tas būtu sausā vidē [62], jo, gaisa mitrumam palielinoties, palielinās tā vadītspēja, ļaujot vienmērīgāk sadalīt liekos lādiņus.

Šis pētījums tika veikts, lai iegūtu salīdzinājumu starp dažādām laboratorijām un nedaudz atšķirīgiem vides faktoriem, lai novērtētu metodes precizitāti. Neskatoties uz nedaudz atšķirīgiem rezultātiem, redzams, ka gan lādiņa blīvumi, gan aktivācijas enerģijas iekļaujas kļūdu robežās. Secinājums: izvēlētā *TSDC* metode ir ar pietiekami augstu precizitāti, ņemot vērā to, ka atšķirās arī abās laboratorijās izmantotās iekārtas, un šī atkārtojamība ir pietiekami precīza, lai varētu salīdzināt dažādu veidu paraugus.

3.3.2. Virsmas lādiņš ar *SPS* presētām tabletēm

Ar dzirkstelzīlādes plazmas saķepināšanas (*SPS*) metodi saķepinātās tabletes tika izveidotas no karbonātu saturoša amorfā kalcija fosfāta (*cACP*) pulvera. Tabletes tika izgatavotas trīs dažādās saķepināšanas temperatūrās – 200 °C, 500 °C un 700 °C (turpmāk *SPS*-200, *SPS*-500 un *SPS*-700). Šāds sintēzes veids tika izvēlēts, lai varētu salīdzināt ar jau agrāk veiktiem eksperimentiem citās laboratorijās [63, 64].

Sintezētais *cACP* pulveris un ar *SPS* izveidotās tabletes temperatūrā zem HAp kristalizācijas temperatūras uzrādīja amorfu struktūru (*SPS*-200 un *SPS*-500), savukārt, pārsniedzot kristalizācijas temperatūru, tabletes bija kristāliskas (*SPS*-700), kas tika noteikts ar *XRD* mērījumiem (3.15. a att.). Kristāliskajām *SPS*-700 tabletēm tika identificētas gan A tipa (*ICDD 04-011-0242*), gan B tipa (*ICDD 04-016-7498*) karbonātu saturoša apatīta (*CHAp*) fāzes.

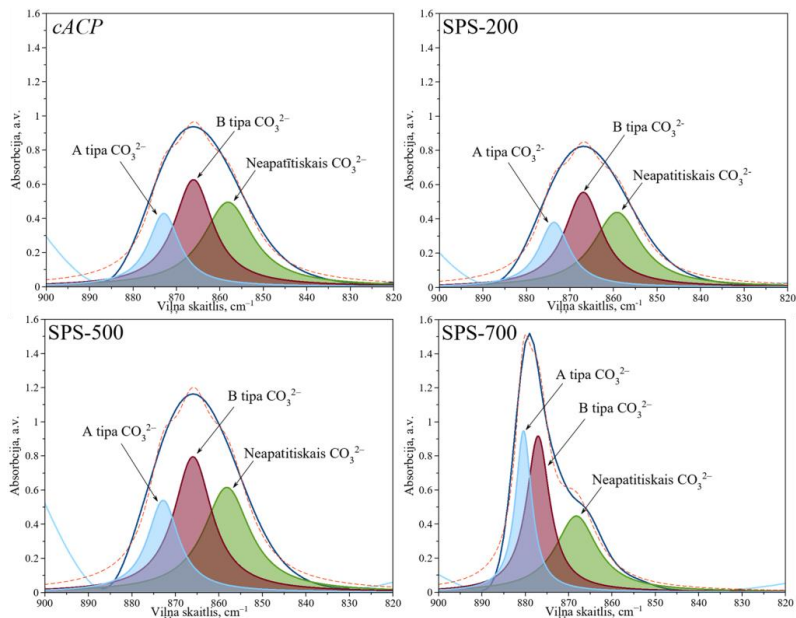


3.15. att. Ar SPS izgatavoto tablešu XRD (a) un FTIR spektri (b).

Kā redzams pēc FTIR spektriem (3.15. b att.) amorfie paraugi (*cACP*, SPS-200 un SPS-500) uzrāda platas absorbcijas joslas PO_4^{3-} pie 1040 cm^{-1} (ν_3), 949 cm^{-1} (ν_1) un 560 cm^{-1} (ν_4), CO_3^{2-} pie 1500 cm^{-1} (ν_3), 1430 cm^{-1} (ν_1) un 866 cm^{-1} (ν_2), un plata H_2O absorbcijas josla pie 3400 cm^{-1} un 1630 (ν_2) [38, 49, 63] kas ir raksturīgas amorfam karbonāta apatītam.

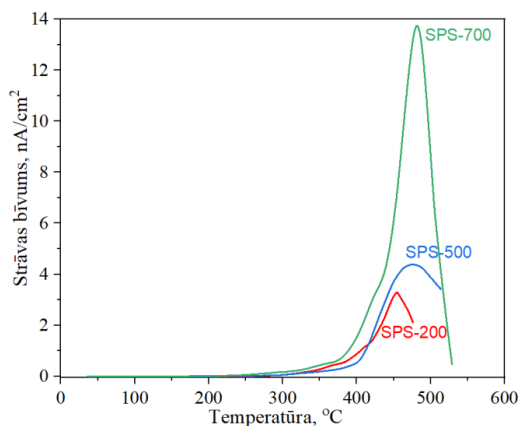
FTIR spektrs kristāliskam paraugam (SPS-700) uzrāda daudz labāk izšķiramas PO_4^{3-} absorbcijas joslas pie $1020\text{--}1120\text{ cm}^{-1}$ (ν_3), 962 cm^{-1} (ν_1), 602 cm^{-1} un 574 cm^{-1} (ν_4), kas atbilst kalcija fosfāta apatītam, apstiprinot kristalizāciju no amorfās fāzes uz apatīta fāzi [38, 49, 63]. Platās ūdens absorbcijas joslas pie 3400 cm^{-1} un 1630 cm^{-1} (ν_2) ir ar daudz mazāku intensitāti nekā amorfajiem paraugiem. CO_3^{2-} vibrācijas joslas pie 1542 cm^{-1} un 878 cm^{-1} atbilst A tipa karbonāta apatītam, savukārt joslas pie 1462 cm^{-1} un 1412 cm^{-1} atbilst B tipa karbonāta apatītam [38, 63], tādējādi apstiprinot AB tipa apatīta veidošanos.

Padziļinātai FTIR spektru analīzei tika izmantota $\nu_2\text{ CO}_3^{2-}$ absorbcijas joslu dekonvolūcija $800\text{--}900\text{ cm}^{-1}$ spektrālajā reģionā (3.16. att.), kas uzrādīja dažādu karbonātu iekļaušanos apatīta struktūrā. $\nu_2\text{ CO}_3^{2-}$ reģiona dekonvolūšanu izmanto, lai identificētu izmaiņas karbonāta saturā, kas iekļaujas apatīta struktūrā [65]. Divas galvenās kaula apatīta karbonāta joslas atrodas pie 878 cm^{-1} (A tips) un 871 cm^{-1} (B tips), tomēr iespējamas nelielas absorbcijas joslu nobīdes jauktā tipa karbonāta apatītos, kas attiecināmas uz nelielām režģa izmēru izmaiņām aizvietotāju jonu dēļ [66]. Trešā identificētā absorbcijas josla atbilst neapatītiskam karbonātam ($\sim 866\text{ cm}^{-1}$) un parādās kā “plecs” kristāliskā paraugā (SPS-700), bet ar nelielu novirzi uz zemākiem viļņu skaitļiem nosakāms amorfos paraugos. Šī absorbcijas josla samazinās, palielinoties parauga kristāliskumam, un parasti novērojama tikai nanokristāliskiem apatītiem un kauliem [58, 66]. Iepriekšējos pētījumos šī neapatītiskā karbonāta absorbcijas josla ir samazinājusies, kristalizējot karbonāta apatītus, tādējādi ļaujot lielāku karbonātu iekļaušanu apatīta režģī, dodot priekšroku fosfāta vietai (B tipam) [65].



3.16. att. FTIR spektru dekonvolūcija ν_2 CO_3^{2-} absorbcijas reģionā.

SPS tablešu virsmas lādiņa blīvums tika noteikts, ņemot vērā TSDC līknes (3.17. att.) pēc to polarizācijas 1 kV/cm elektriskajā laukā pie 400 °C uz 1 h. TSDC līknes amorfajiem paraugiem sāka veidoties aptuveni 265 °C temperatūrā, sasniedzot savu maksimumu 455 °C (SPS-200) un 476 °C temperatūrā (SPS-500), savukārt kristāliskam (SPS-700) lādiņa atbrīvošanu sāka uzrādīt jau ~ 200 °C temperatūrā, sasniedzot maksimumu 482 °C temperatūrā. Zemāka lādiņa atbrīvošanas temperatūra sakrīt arī ar zemāko aktivācijas enerģiju (E_a), kas SPS-700 paraugam bija 0,6 eV, savukārt amorfie SPS-200 un SPS-500 paraugi atbilstoši uzrādīja 1,3 eV un 0,9 eV. Tas liecina, ka lādiņa atbrīvošanai ACP paraugos bija nepieciešama lielāka enerģija. $E_a \sim 0,70$ eV ir raksturīga protonu vadītspējai [67], savukārt augstākās aktivācijas enerģijas > 1 eV ir raksturīgas telpas lādiņa polarizācijai, kas rodas no liela attāluma protonu vadīšanas starp graudu robežām [34]. ACP paraugos augstās aktivācijas enerģijas varētu tikt saistītas arī ar O^{2-} migrāciju [68]. Aprakstītie procesi ir raksturīgi kristāliskam HAp, un trūkst informācijas par iespējamajiem procesiem amorfajā fāzē.



3.17. att. SPS tablešu TSDC līknes pēc polarizācijas elektriskajā laukā.

Palielinot saķepināšanas temperatūru, bija iespējams iegūt paraugus ar lielāku blīvumu, tādā veidā tabletes ar lielāku blīvumu uzrādīja arī lielāku virsmas lādiņa blīvumu (3.3. tab.). Blīvuma ietekme apskatīta pētījumos ar kristālisku HAp keramiku, uzrādot lielāku lādiņa blīvumu paraugiem, kas saķepināti augstākā temperatūrā [69]. Tomēr, pieaugot saķepināšanas temperatūrām, palielinās arī graudu lielumi, kas tiek uzskatīts par vienu no izšķirošajiem faktoriem virsmas lādiņa palielināšanai, skaidrojot to ar graudu robežas ietekmi uz dipola veidošanos HAp keramikā, pateicoties graudu robežas augstajai jonu vadītspējas pretestībai, kas darbojas kā protonu migrācijas inhibitors [32].

3.3. tabula

SPS tablešu rezultāti

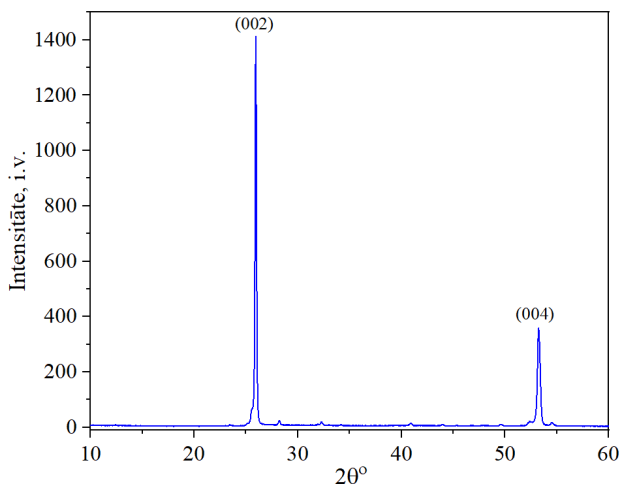
Paraugs	Tabletes blīvums, g/cm ³	Max. strāvas blīvums, nA/cm ²	Temperatūra, °C	Lādiņa blīvums, μC/cm ²	Aktivācijas enerģija, eV
SPS-200	1,24 ± 0,03	3,3	455	2,3	1,3
SPS-500	1,55 ± 0,07	4,4	476	4,5	0,9
SPS-700	1,84 ± 0,05	13,8	482	10,4	0,6

Maksimāli iegūtais tablešu relatīvais blīvums (SPS-700) sasniedz tikai 58 %, kas ir daudz zemāks nekā, piemēram, tabletēm, kas izmantotas iepriekšējā starplaboratoriju pētījumā. Vidēji augstāks lādiņa blīvums tika iegūts SPS-700 paraugam, salīdzinot ar starplaboratoriju pētījumā izmantoto HAp. Tas liek domāt, ka tablešu blīvuma ietekmei uz izveidoto virsmas lādiņu ir mazāka ietekme un, iespējams, lielāka nozīme ir tieši paraugu sastāvam. SPS paraugi saturēja CHAp, un karbonātu ievietošana HAp struktūrā iepriekš ir uzrādījusi ievērojamu lādiņa blīvumu pieaugumu, salīdzinot ar neaizvietotiem HAp [70, 71]. Tādējādi CHAp ir vēlama kompozīcija ne tikai augstas efektivitātes implanta materiālu izgatavošanai, bet arī elektretu izveidei ar augstu polarizēšanas kapacitāti.

Šis ir pirmais līdz šim zināmais pētījums par *ACP* virsmas lādiņa izveidošanu un noteikšanu. Pēc šī pētījuma rezultātiem var secināt, ka arī amorfie kalcija fosfāti var izveidot virsmas lādiņus un tos ir iespējams noteikt ar *TSDC* metodi. Zemāku lādiņu izveide liecina, ka dipolu orientēšana ir galvenais mehānisms, kas veicina virsmas lādiņu veidošanu.

3.3.3. Polarizēšanas temperatūras ietekme uz virsmas lādiņa lielumu

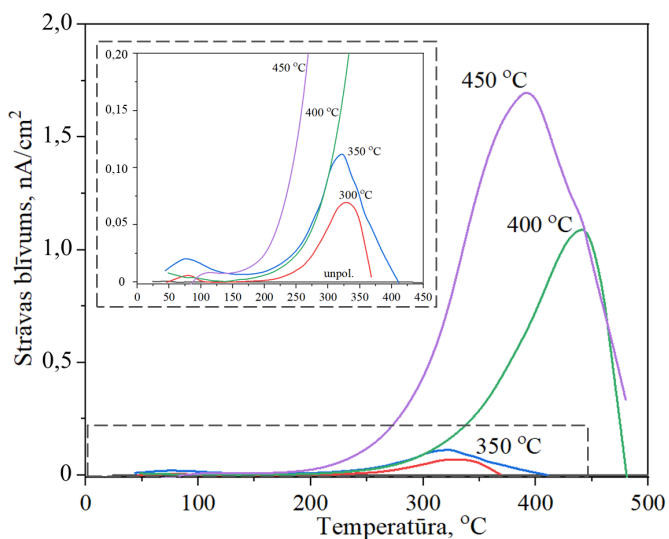
Virsmas lādiņa izveidošana un noteikšana iepriekš ir veikta uz stehiometriskā HAp pārklājumiem un ķepinātām tabletēm. Šajā pētījumā apskatīta elektriskā lādiņa izveidošana uz HAp pārklājumiem ar $\langle 001 \rangle$ orientētu kristālu struktūru. Kristālu orientāciju iegūst termiskās izsmidzināšanas procesā, kad liesmā izkausētās izsmidzināšanas pulvera daļiņas nosēžas uz iepriekš uzkarsteta ($400\text{ }^{\circ}\text{C}$) substrāta virsmas, kas neļauj tām atdzist tik ātri, un kristālu augšana notiek ātrākās siltuma izkliedes virzienā, veidojot $\langle 001 \rangle$ kristālu orientāciju [72, 73]. Kristālu orientācija tika noteikta ar *XRD* (3.18. att.), kurā tika novēroti divi izteikti difrakcijas maksimumi pie $25,9\text{ }2\theta^{\circ}$ un $53,2\text{ }2\theta^{\circ}$, kas atbilst maksimumiem (002) un (004) plaknē [46, 72]. Pārējie maksimumi iztrūkst, jo nav kristāli ar vajadzīgo orientāciju, lai rentgena stari tajos difraktētu. Rūpīgāka analīze rāda, ka daudzi no šiem maksimumiem tomēr atrodas difrakcijas ainā, bet tādu kristālu nav daudz, tāpēc intensitāte ir ļoti zema



3.18. att. Orientēta hidroksilapatīta pārklājuma *XRD*.

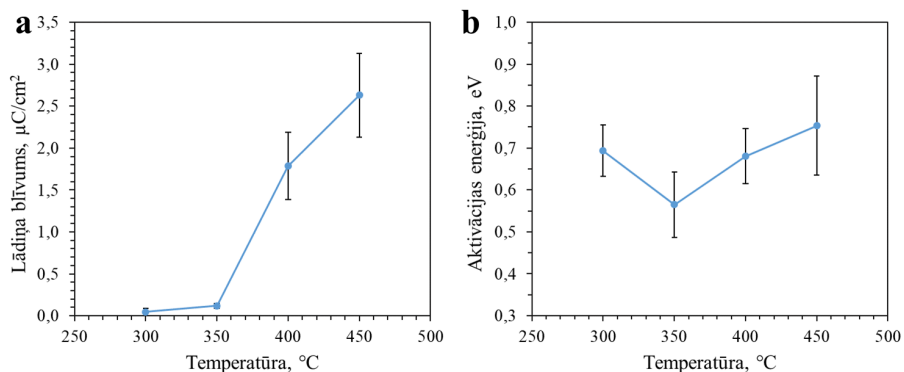
Polarizācijas temperatūras ietekmi uz orientētiem HAp pārklājumiem pārbaudīja, pārklājumus elektriski polarizējot dažādās temperatūrās ($T_p = 300\text{--}450\text{ }^{\circ}\text{C}$) pie konstanta elektriskā lauka ($E_p = 10\text{ kV/cm}$) un noturēšanas laika ($t_p = 1\text{ h}$). Pieaugot polarizācijas temperatūrai, palielinājās uzņemto *TSDC* līkņu intensitāte (3.18. att.), kas liecina par lādiņa lieluma palielināšanos.

Pēc 3.19. attēlā ievietotā *TSDC* līkņu palielinājuma redzams, ka pirmais pacēlums parādās nedaudz pirms $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ un tiek saistīts ar absorbētā ūdens orientācijas polarizāciju [32], kas sniedz viszemāko ieguldījumu lādiņa lielumā un ātrāko dipola relaksācijas laiku.



3.19. att. Orientēta HAp pārklājuma TSDC līknes pēc elektriskās polarizācijas.

Zināms, ka elektriskās polarizēšanas temperatūra ir noteicošais faktors saķepinātu HAp elektretu īpašību kontrolē, jo protoniskā vadītspēja mainās eksponenciāli līdz ar temperatūru [32]. Tāda pat tendence novērojama šajā gadījumā, kad dažādās temperatūrās polarizēti orientēti HAp pārklājumi. Pēc TSDC līknēm tika aprēķināti virsmas lādiņa lielumi (3.20. a att.), kas variēja no 0,06 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ līdz 2,6 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$. Savukārt aktivācijas enerģijas (3.20. b att.) dažādās polarizācijas temperatūrās ievērojami neatšķīrās un bija robežās ap 0,67 eV, liecinot par tās neatkarību no polarizācijas temperatūras.



3.20. att. Polarizācijas temperatūras ietekme uz virsmas lādiņa lielumu (a) un aktivācijas enerģiju (b).

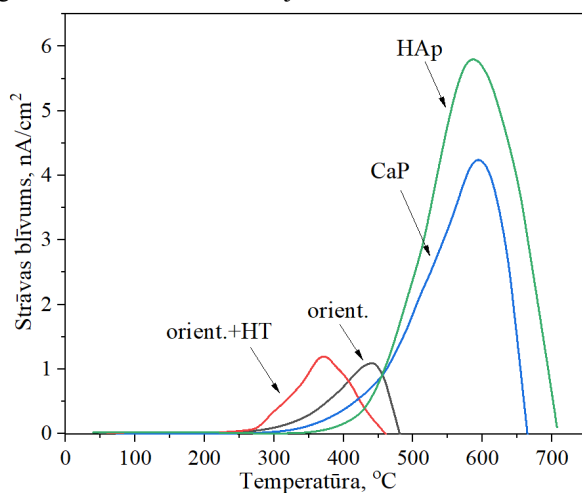
Pēc šī pētījuma tika izvēlēti turpmākie elektriskās polarizācijas parametri – 400 °C 1 h un 10 kV/cm. Polarizācijas temperatūra 400 °C tika izvēlēta, lai nodrošinātu optimālākos un salīdzināmākos rezultātus starp dažādiem pārklājumiem.

3.3.4. Virsmas lādiņš dažādu struktūru apatīta pārklājumiem

Lai salīdzinātu, kā apatīta pārklājuma struktūra ietekmē virsmas lādiņu, tika veikta šo pārklājumu salīdzināšana, elektriskajā laukā polarizējot dažādus pārklājumus:

- ✓ orientēts HAp pārklājums (ar zemu OH^- saturu, $21 \pm 3 \%$ OH^-);
- ✓ orientēts HAp pārklājums – HT apstrādāts (ar augstu OH^- saturu $75 \pm 5 \%$ OH^-);
- ✓ HAp pārklājums ar nejaušu kristālu orientāciju (HT apstrādāts zema kristāliskā satura CaP pārklājums);
- ✓ zema kristāliskā satura CaP pārklājums.

Polarizācijas eksperimentus visiem pārklājuma veidiem tika veikts ar vienādiem parametriem – $E_p = 10 \text{ kV/cm}$, $T_p = 400 \text{ }^\circ\text{C}$ un $t_p = 1 \text{ h}$. Iegūto TSDC līkņu vizualizēts salīdzinājums paraugiem ar dažādām kristāliskajām struktūrām redzams 3.21. attēlā.



3.21. att. TSDC mērījumi dažādu struktūru apatīta pārklājumiem.

Vidēji aprēķinātie virsmas lādiņu blīvumi bija nedaudz augstāki orientētam HAp pārklājumam ($1,8 \pm 0,7 \mu\text{C/cm}^2$), salīdzinot ar HT apstrādātu pārklājumu ($1,6 \pm 0,1 \mu\text{C/cm}^2$). Tas liecina par to, ka OH^- iekļaušana termiski izsmidzinātā pārklājuma struktūrā nav devusi papildu lādiņa uzkrāšanas kapacitāti. Aktivācijas enerģijas orientētam HAp pārklājumam pēc HT apstrādes samazinājās no 0,69 eV (pirms HT apstrādes) uz 0,59 eV. Tomēr šis samazinājums nav ievērojams.

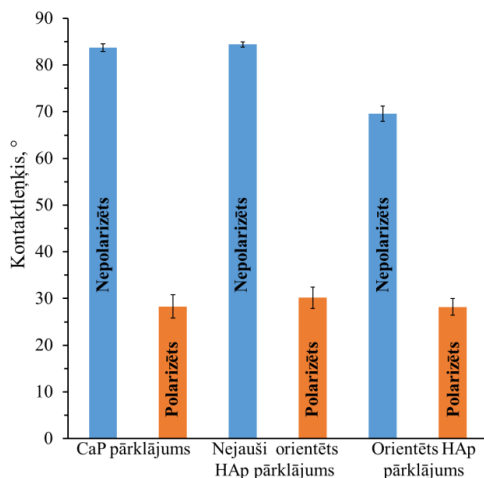
Zema kristāliskā satura CaP pārklājums un nejauši orientēts HAp pārklājums (HT procesā kristalizēts zema kristāliskā satura CaP pārklājums) uzrādīja daudz augstāku virsmas lādiņu nekā orientēti pārklājumi. Savstarpēji salīdzinot zema kristāliskā satura CaP pārklājumu ar HAp pārklājumu, redzams, ka kristāliskam HAp pārklājumam lādiņa blīvums ir augstāks ($10,9 \mu\text{C/cm}^2$), salīdzinot ar zema kristāliskā satura CaP pārklājumu ($8,1 \pm 2,0 \mu\text{C/cm}^2$). Tas liecina, ka nejauši orientēta HAp struktūra uzrāda vislielāko lādēšanas kapacitāti no visām apskatītajām struktūrām. Tas varētu būt skaidrojams ar pašu kristālisko struktūru, kur orientēta kristālu struktūra ir izveidota tā, ka lādiņam ir grūtāk izveidoties, salīdzinot ar nejauši orientētu

struktūru. Savukārt aktivācijas enerģija zema kristāliskā satura CaP pārklājumam pēc kristalizēšanas ievērojami pieaug, salīdzinot ar nekristalizētu pārklājumu no 0,91 eV līdz 1,49 eV. Tas liecina par augstāku enerģijas nepieciešamību, lai nodrošinātu dipolu relaksāciju materiālā. Augstākas aktivācijas enerģijas ir uzrādījuši elektriski polarizēta trikalcija fosfāta keramikai pie intensīvākiem polarizācijas apstākļiem [36], to skaidrojot ar dziļāk aktivētām graudu robežām. Arī šajā pētījumā tika izmantots salīdzinoši liels elektriskais lauks (10 kV/cm), kas arī iepriekš ir norādīts – palielinot polarizācijas lauku, *TSDC* maksimumi novirzās uz augstākām temperatūrām [68], kas arī ietekmē aprēķinātās aktivācijas enerģijas lielumu.

3.3.5. Dažādu struktūru apatīta pārklājumu virsmas lādiņa ietekme uz kontaktleņķi

Elektriskā polarizācija spēj ietekmēt HAp keramikas virsmas slapināmību un virsmas enerģijas modifikācijas, izmainot virsmas slapināmību [9, 10, 74]. Šādi paraugi ir labvēlīgāki šūnu kultūrām, jo, pateicoties uzlabotai virsmas slapināmībai, uzlabojas arī osteoblastiskā adhēzija un izplatīšanās [9], kā arī veicina osteoklastu resorbciju [75].

Šajā pētījumā tika veikti dažādu struktūru apatīta pārklājumu kontaktleņķu mērījumi (3.22. att.) pirms un pēc polarizācijas elektriskajā laukā. Redzams, ka gan orientētam, gan neorientētam HAp un zema kristāliskā satura CaP pārklājumiem sākotnējie kontaktleņķi ir diezgan augsti, attiecīgi $69,6^{\circ} \pm 1,6^{\circ}$, $84,4^{\circ} \pm 0,6^{\circ}$ un $83,7^{\circ} \pm 0,8^{\circ}$, liecinot par pārklājuma hidrofobitāti, kas pēc polarizācijas elektriskajā laukā ievērojami samazinās līdz $28,2^{\circ} \pm 1,8^{\circ}$, $30,2^{\circ} \pm 2,3^{\circ}$ un $28,3^{\circ} \pm 2,5^{\circ}$, kļūstot jau par daudz hidrofilākiem pārklājumiem. Kontaktleņķi mērīti uz negatīvi lādētām virsmām.



3.22. att. Kontaktleņķa mērījumi dažādu struktūru apatīta pārklājumiem.

Korelējot elektriski polarizēta HAp virsmas lādiņu, slapināmību un virsmas enerģiju, ir parādīta šo parametru ietekme uz agrīnās stadijas mineralizāciju un kaulu šūnu

mijiedarbību [37, 76], parādot, kas slāpīnāmības kontakta leņķi samazinās, palielinoties polarizācijas temperatūrai gan uz pozitīvi, gan negatīvi lādētām virsmām.

SECINĀJUMI

1. Ar elektrisko polarizāciju iespējams izveidot virsmas lādiņus amorfiem kalcija fosfātiem un tos noteikt, izmantojot termiski stimulēto depolarizācijas strāvu metodi. Noteiktais lādiņa lielums sasniedz $4,5 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ar dzirksteļizlādi presētām karbonātu saturošām amorfā kalcija fosfāta tabletēm, salīdzinot ar $8,1 \pm 2 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ amorfo fāzi saturošiem zema kristāliskā satura kalcija fosfāta pārklājumiem.
2. Palielinot elektriskās polarizācijas temperatūru, palielinās izveidotie virsmas lādiņi uz hidroksilapatīta pārklājumiem ar $\langle 001 \rangle$ kristālu orientāciju, atbilstoši no 0,06 līdz $2,6 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ temperatūrā 300–450 °C. Zemākā elektriskās polarizācijas temperatūrā virsmas lādiņus ar šo metodi izveidot nebija iespējams.
3. Salīdzinot iegūtos virsmas lādiņus dažādu struktūru pārklājumiem, vislielākais ($10,9 \mu\text{C}/\text{cm}^2$) noteiktais virsmas lādiņš ir hidroksilapatīta pārklājumam ar nejauši orientētiem kristāliem, savukārt viszemākais ($1,8 \pm 0,7 \mu\text{C}/\text{cm}^2$) – hidroksilapatīta pārklājumam ar $\langle 001 \rangle$ orientētiem kristāliem. Hidroksiljonu iekļaušana orientēta hidroksilapatīta pārklājumā ar hidrotermisko apstrādi neveicināja lādiņa lieluma palielināšanos.
4. Ar elektrisko polarizācijas metodi iespējams modificēt paraugu virsmas kontaktleņķus, nemainot virsmas struktūru un ķīmisko sastāvu. Pēc polarizācijas elektriskajā laukā ievērojami (pat par $\sim 66\%$ pārklājumam ar nejauši orientētiem kristāliem) samazinājās virsmas kontaktleņķi kalcija fosfāta pārklājumiem, uzlabojot virsmas slāpīnāmību.
5. Iespēja noteikt hidroksiljonu daudzumu termiski izsmidzinātā kristalizētā amorfajā fāzē tika apstiprināta tikai daļēji, jo termiskās izsmidzināšanas procesā iegūtais amorfā kalcija fosfāta pārklājums saturēja arī zema kristāliskā satura kalcija fosfātu, ko kristalizējot vakuumā 700 °C temperatūrā, veidojās hidroksiljonus nesaturošu kalcija fosfātu fāžu (tetrakalcija fosfāta, oksipapatīta un α -trikalcijs fosfāta) piemaisījums un hidroksilapatīts. Hidroksiljonu zudums, karsējot vakuumā, palielinot karsēšanas laiku, liecināja par vieglāku hidroksiljonu izdalīšanos amorfā fāzē un nodrošināja pamatu hidroksiljonu izdalīšanās kinētikas noteikšanai.

Literatūras saraksts

- [1] J. Kobi Stern, E. E. Hahn, C. I. Evian, J. Waasdorp, E. S. Rosenberg, Implant failure: Prevalence, risk factors, management, and prevention, in: *Dent. Implant Complicat. Etiol. Prev. Treat. Second Ed.*, 2015: pp. 153–169. <https://doi.org/10.1002/9781119140474.ch8>.
- [2] S. Bohara, J. Suthakorn, Surface coating of orthopedic implant to enhance the osseointegration and reduction of bacterial colonization: a review, *Biomater. Res.* 26 (2022) 1–17. <https://doi.org/10.1186/s40824-022-00269-3>.
- [3] J. C. Elliott, Structure and Chemistry of the Apatites and Other Calcium Orthophosphates, *Stud. Inorg. Chem. Volume 18* (1994) 404. <https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-444-81582-8.50001-8>.
- [4] R. B. Borgens, Endogenous ionic currents traverse intact and damaged bone, *Science.* 225 (1984) 478–482. <https://doi.org/10.1126/science.6740320>.
- [5] C. A. L. Bassett, R. O. Becker, Generation of electric potentials by bone in response to mechanical stress, *Science.* 137 (1962) 1063–1064. <https://doi.org/10.1126/science.137.3535.1063>.
- [6] B. Reid, M. Zhao, The Electrical Response to Injury: Molecular Mechanisms and Wound Healing, *Adv. Wound Care.* 3 (2014) 184–201. <https://doi.org/10.1089/wound.2013.0442>.
- [7] B. M. Isaacson, R. D. Bloebaum, Bone bioelectricity: What have we learned in the past 160 years?, *J. Biomed. Mater. Res. – Part A.* 95 (2010) 1270–1279. <https://doi.org/10.1002/jbm.a.32905>.
- [8] K. Yamashita, N. Oikawa, T. Umegaki, Acceleration and deceleration of bone-like crystal growth on ceramic hydroxyapatite by electric poling, *Chem. Mater.* 8 (1996) 2697–2700. <https://doi.org/10.1021/cm9602858>.
- [9] M. Nakamura, A. Nagai, T. Hentunen, J. Salonen, Y. Sekijima, T. Okura, K. Hashimoto, Y. Toda, H. Monma, K. Yamashita, Surface electric fields increase osteoblast adhesion through improved wettability on hydroxyapatite electrode, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 1 (2009) 2181–2189. <https://doi.org/10.1021/am900341v>.
- [10] S. Bodhak, S. Bose, A. Bandyopadhyay, Role of surface charge and wettability on early stage mineralization and bone cell-materials interactions of polarized hydroxyapatite, *Acta Biomater.* 5 (2009) 2178–2188. <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2009.02.023>.
- [11] M. Nakamura, A. Nagai, Y. Tanaka, Y. Sekijima, K. Yamashita, Polarized hydroxyapatite promotes spread and motility of osteoblastic cells, *J. Biomed. Mater. Res. – Part A.* 92 (2010) 783–790. <https://doi.org/10.1002/jbm.a.32404>.
- [12] S. Itoh, S. Nakamura, M. Nakamura, K. Shinomiya, K. Yamashita, Enhanced bone ingrowth into hydroxyapatite with interconnected pores by Electrical Polarization, *Biomaterials.* 27 (2006) 5572–5579. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2006.07.007>.
- [13] T. Kobayashi, S. Nakamura, K. Yamashita, Enhanced osteobonding by negative surface charges of electrically polarized hydroxyapatite, *J. Biomed. Mater. Res.* 57 (2001) 477–484. [https://doi.org/10.1002/1097-4636\(20011215\)57:4<477::AID-JBM1193>3.0.CO;2-5](https://doi.org/10.1002/1097-4636(20011215)57:4<477::AID-JBM1193>3.0.CO;2-5).
- [14] W. Wang, S. Itoh, Y. Tanaka, A. Nagai, K. Yamashita, Comparison of enhancement of bone ingrowth into hydroxyapatite ceramics with highly and poorly interconnected pores by electrical polarization, *Acta Biomater.* 5 (2009) 3132–3140. <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2009.04.036>.
- [15] M. Shariful Islam, M. Abdulla-Al-Mamun, A. Khan, M. Todo, Excellency of Hydroxyapatite Composite Scaffolds for Bone Tissue Engineering, *Biomaterials.* 10 (2020) 1–22. <https://doi.org/10.5772/intechopen.92900>.

- [16] R. F. Vargas-Coronado, L. H. Chan-Chan, J. M. Cervantes-Uc, J. V. Cauich-Rodríguez, M. C. Piña Barba, Characterization of bone cements prepared with either hydroxyapatite, α -TCP or bovine bone, *Rev. Mex. Ing. Biomed.* 34 (2013) 89–96.
- [17] W. Xue, S. Tao, X. Liu, X. Bin Zheng, C. Ding, In vivo evaluation of plasma sprayed hydroxyapatite coatings having different crystallinity, *Biomaterials.* 25 (2004) 415–421. [https://doi.org/10.1016/S0142-9612\(03\)00545-3](https://doi.org/10.1016/S0142-9612(03)00545-3).
- [18] P. O. Kroon, M. A. R. Freeman, Hydroxyapatite coating of hip prosthesis. Effect on migration into the femur, *J. Bone Jt. Surg. – Ser. B.* 74 (1992) 518–522. <https://doi.org/10.1302/0301-620x.74b4.1320620>.
- [19] B. Basu, Natural Bone and Tooth: Structure and Properties, in: *Biomater. Musculoskelet. Regen. Concepts*, Springer Singapore, Singapore, 2017: pp. 45–85. https://doi.org/10.1007/978-981-10-3059-8_3.
- [20] F. Betts, A. S. Posner, An x-ray radial distribution study of amorphous calcium phosphate, *Mater. Res. Bull.* 9 (1974) 353–360. [https://doi.org/10.1016/0025-5408\(74\)90087-7](https://doi.org/10.1016/0025-5408(74)90087-7).
- [21] J. D. Termine, A. S. Posner, Amorphous/crystalline interrelationships in bone mineral, *Calcif. Tissue Res.* 1 (1967) 8–23. <https://doi.org/10.1007/BF02008070>.
- [22] A. S. Posner, F. Betts, Synthetic amorphous calcium phosphate and its relation to bone mineral structure, *Bone Miner. Struct.* 8 (1975) 273–281.
- [23] K. Kaviyarasu, A. Mariappan, K. Neyvasagam, A. Ayeshamariam, P. Pandi, R. R. Palanichamy, C. Gopinathan, G. T. Mola, M. Maaza, Photocatalytic performance and antimicrobial activities of HAp-TiO₂ nanocomposite thin films by sol-gel method, *Surfaces and Interfaces.* 6 (2017) 247–255. <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2016.10.002>.
- [24] R. B. Heimann, H. D. Lehmann, Technology of Coating Deposition, *Bioceram. Coatings Med. Implant.* (2015) 113–252. <https://doi.org/10.1002/9783527682294.ch5>.
- [25] K. A. Gross, C. C. Berndt, H. Herman, Amorphous phase formation in plasma-sprayed hydroxyapatite coatings, *J. Biomed. Mater. Res.* 39 (1998) 407–414. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-4636\(19980305\)39:3<407::AID-JBM9>3.0.CO;2-N](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4636(19980305)39:3<407::AID-JBM9>3.0.CO;2-N).
- [26] C. J. Liao, F. H. Lin, K. S. Chen, J. S. Sun, Thermal decomposition and reconstitution of hydroxyapatite in air atmosphere, *Biomaterials.* 20 (1999) 1807–1813. [https://doi.org/10.1016/S0142-9612\(99\)00076-9](https://doi.org/10.1016/S0142-9612(99)00076-9).
- [27] Y. Cao, J. Weng, J. Chen, J. Feng, Z. Yang, X. Zhang, Water vapour-treated hydroxyapatite coatings after plasma spraying and their characteristics, *Biomaterials.* 17 (1996) 419–424. [https://doi.org/10.1016/0142-9612\(96\)89658-X](https://doi.org/10.1016/0142-9612(96)89658-X).
- [28] R. Narayanan, S. K. Seshadri, T. Y. Kwon, K. H. Kim, Calcium phosphate-based coatings on titanium and its alloys, *J. Biomed. Mater. Res. – Part B Appl. Biomater.* 85 (2008) 279–299. <https://doi.org/10.1002/jbm.b.30932>.
- [29] D. He, X. Zhang, P. Liu, X. Liu, X. Chen, F. Ma, W. Li, K. Zhang, H. Zhou, Effect of hydrothermal treatment temperature on the hydroxyapatite coatings deposited by electrochemical method, *Surf. Coatings Technol.* 406 (2021) 126656. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2020.126656>.
- [30] R. Rodriguez, D. Rangel, G. Fonseca, M. Gonzalez, S. Vargas, Piezoelectric properties of synthetic hydroxyapatite-based organic-inorganic hydrated materials, *Results Phys.* 6 (2016) 925–932. <https://doi.org/10.1016/j.rinp.2016.11.005>.
- [31] N. Horiuchi, S. Nakaguki, N. Wada, K. Nozaki, M. Nakamura, A. Nagai, K. Katayama, K. Yamashita, Polarization-induced surface charges in hydroxyapatite ceramics, *J. Appl. Phys.* 116 (2014) 104902. <https://doi.org/10.1063/1.4886235>.
- [32] Y. Tanaka, T. Iwasaki, M. Nakamura, A. Nagai, K. Katayama, K. Yamashita, Polarization and microstructural effects of ceramic hydroxyapatite electrets, *J. Appl.*

- Phys. 107 (2010) 014107. <https://doi.org/10.1063/1.3265429>.
- [33] M. P. F. Graça, P. R. Prezas, The measurement of thermally stimulated depolarization and polarization currents, *NATO Sci. Peace Secur. Ser. B Phys. Biophys.* (2018) 121–137. https://doi.org/10.1007/978-94-024-1298-7_14.
- [34] N. Horiuchi, M. Nakamura, A. Nagai, K. Katayama, K. Yamashita, Proton conduction related electrical dipole and space charge polarization in hydroxyapatite, *J. Appl. Phys.* 112 (2012) 074901. <https://doi.org/10.1063/1.4754298>.
- [35] C. Combes, C. Rey, Amorphous calcium phosphates: Synthesis, properties and uses in biomaterials, *Acta Biomater.* 6 (2010) 3362–3378. <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2010.02.017>.
- [36] P. R. Prezas, B. M. G. Melo, L. C. Costa, M. A. Valente, M. C. Lança, J. M. G. Ventura, L. F. V. Pinto, M. P. F. Graça, TSDC and impedance spectroscopy measurements on hydroxyapatite, β -tricalcium phosphate and hydroxyapatite/ β -tricalcium phosphate biphasic bioceramics, *Appl. Surf. Sci.* 424 (2017) 28–38. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.02.225>.
- [37] S. Bodhak, S. Bose, A. Bandyopadhyay, Role of surface charge and wettability on early stage mineralization and bone cell-materials interactions of polarized hydroxyapatite, *Acta Biomater.* 5 (2009) 2178–2188. <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2009.02.023>.
- [38] H. Li, B. S. Ng, K. A. Khor, P. Cheang, T. W. Clyne, Raman spectroscopy determination of phases within thermal sprayed hydroxyapatite splats and subsequent in vitro dissolution examination, *Acta Mater.* 52 (2004) 445–453. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2003.09.046>.
- [39] C. Rey, C. Combes, C. Drouet, D. Grossin, Bioactive ceramics: Physical chemistry, Elsevier Ltd., 2011. <https://doi.org/10.1016/b978-0-08-055294-1.00178-1>.
- [40] D. Grossin, S. Rollin-Martin, C. Estournès, F. Rossignol, E. Champion, C. Combes, C. Rey, C. Geoffroy, C. Drouet, Biomimetic apatite sintered at very low temperature by spark plasma sintering: Physico-chemistry and microstructure aspects, *Acta Biomater.* 6 (2010) 577–585. <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2009.08.021>.
- [41] J. Wen, Y. Leng, J. Chen, C. Zhang, Chemical gradient in plasma-sprayed HA coatings, *Biomaterials.* 21 (2000) 1339–1343. [https://doi.org/10.1016/S0142-9612\(99\)00273-2](https://doi.org/10.1016/S0142-9612(99)00273-2).
- [42] C. Combes, C. Rey, Amorphous calcium phosphates: Synthesis, properties and uses in biomaterials, *Acta Biomater.* 6 (2010) 3362–3378. <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2010.02.017>.
- [43] N. Vandecandelaere, C. Rey, C. Drouet, Biomimetic apatite-based biomaterials: On the critical impact of synthesis and post-synthesis parameters, *J. Mater. Sci. Mater. Med.* 23 (2012) 2593–2606. <https://doi.org/10.1007/s10856-012-4719-y>.
- [44] C. Drouet, F. Bosc, M. Banu, C. Largeot, C. Combes, G. Dechambre, C. Estournès, G. Raimbeaux, C. Rey, Nanocrystalline apatites: From powders to biomaterials, *Powder Technol.* 190 (2009) 118–122. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2008.04.041>.
- [45] N. Doebelin, R. Kleeberg, Profex: A graphical user interface for the Rietveld refinement program BGMN, *J. Appl. Crystallogr.* 48 (2015) 1573–1580. <https://doi.org/10.1107/S1600576715014685>.
- [46] K. A. Gross, C. C. Berndt, Thermal processing of hydroxyapatite for coating production, *J. Biomed. Mater. Res.* 39 (1998) 580–587. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-4636\(19980315\)39:4<580::AID-JBM12>3.0.CO;2-B](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4636(19980315)39:4<580::AID-JBM12>3.0.CO;2-B).
- [47] L. Sun, C. C. Berndt, C. P. Grey, Phase, structural and microstructural investigations of plasma sprayed hydroxyapatite coatings, *Mater. Sci. Eng. A.* 360 (2003) 70–84. [https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(03\)00439-8](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(03)00439-8).
- [48] M. Inagaki, T. Kameyama, Phase transformation of plasma-sprayed hydroxyapatite coating with preferred crystalline orientation, *Biomaterials.* 28 (2007) 2923–2931.

- <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2007.03.008>.
- [49] S. Koutsopoulos, Synthesis and characterization of hydroxyapatite crystals: A review study on the analytical methods, *J. Biomed. Mater. Res.* 62 (2002) 31–34. <https://doi.org/10.1002/jbm.10280>.
- [50] C. Ortali, I. Julien, C. Drouet, E. Champion, Influence of carbonation on the low-temperature consolidation by Spark Plasma Sintering of carbonated calcium phosphate bioceramics, *Ceram. Int.* 46 (2020) 5799–5810. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.11.030>.
- [51] I. Demnati, D. Grossin, C. Combes, C. Rey, Plasma-Sprayed apatite Coatings: Review of physical-chemical characteristics and their biological consequences, *J. Med. Biol. Eng.* 34 (2014) 1–7. <https://doi.org/10.5405/jmbe.1459>.
- [52] L. Pluduma, Hydroxyl Ion Quantification in Hydroxyapatite and the Effect on the biological response, Riga Technical University, 2017.
- [53] A. Kflak, W. Kolodziejcki, Complementary information on water and hydroxyl groups in nanocrystalline carbonated hydroxyapatites from TGA, NMR and IR measurements, *J. Mol. Struct.* 990 (2011) 263–270. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2011.01.056>.
- [54] M. Ashok, S. N. Kalkura, N. M. Sundaram, D. Arivuoli, Growth and characterization of hydroxyapatite crystals by hydrothermal method, *J. Mater. Sci. Mater. Med.* 18 (2007) 895–898. <https://doi.org/10.1007/s10856-006-0070-5>.
- [55] W. Chen, T. Long, Y. J. Guo, Z. A. Zhu, Y. P. Guo, Hydrothermal synthesis of hydroxyapatite coatings with oriented nanorod arrays, *RSC Adv.* 4 (2014) 185–191. <https://doi.org/10.1039/c3ra43664k>.
- [56] R. B. Heimann, Thermal spraying of biomaterials, *Surf. Coatings Technol.* 201 (2006) 2012–2019. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2006.04.052>.
- [57] L. Pluduma, K. A. Gross, C. Rey, A. Ubelis, A. Berzina, Production and characterization of oxyhydroxyapatites, *Key Eng. Mater.* 762 (2018) 48–53. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.762.48>.
- [58] C. Rey, C. Combes, C. Drouet, A. Lebugle, H. Sfihi, A. Barroug, Nanocrystalline apatites in biological systems: Characterisation, structure and properties, *Materwiss. Werksttech.* 38 (2007) 996–1002. <https://doi.org/10.1002/mawe.200700229>.
- [59] C. Rey, O. Marsan, C. Combes, C. Drouet, D. Grossin, S. Sarda, Characterization of Calcium Phosphates Using Vibrational Spectroscopies, in: *Adv. Calcium Phosphate Biomater.*, 2014: pp. 229–266. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-53980-0>.
- [60] N. Horiuchi, J. Endo, N. Wada, K. Nozaki, M. Nakamura, A. Nagai, K. Katayama, K. Yamashita, Dielectric properties of stoichiometric and defect-induced hydroxyapatite, *J. Appl. Phys.* 113 (2013) 134905. <https://doi.org/10.1063/1.4799130>.
- [61] S. Nakamura, H. Takeda, K. Yamashita, Proton transport polarization and depolarization of hydroxyapatite ceramics, *J. Appl. Phys.* 89 (2001) 5386–5392. <https://doi.org/10.1063/1.1357783>.
- [62] M. Shahrooz Amin, T. F. Peterson, M. Zahn, Measurements of electric charge associated with evaporation and condensation of water on metallic surfaces as a consequence of pressure, humidity, and temperature change, *J. Electrostat.* 64 (2006) 597–603. <https://doi.org/10.1016/j.elstat.2005.10.014>.
- [63] C. Ortali, I. Julien, C. Drouet, E. Champion, Influence of carbonation on the low-temperature consolidation by Spark Plasma Sintering of carbonated calcium phosphate bioceramics, *Ceram. Int.* (2019). <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.11.030>.
- [64] M. Luginina, R. Orru, G. Cao, M. Luginina, D. Grossin, F. Brouillet, G. Chevallier, C. Thouron, C. Drouet, First successful stabilization of consolidated amorphous calcium phosphate (ACP) by cold sintering: Toward highly-resorbable reactive bioceramics, *J. Mater. Chem. B.* 8 (2020) 629–635. <https://doi.org/10.1039/c9tb02121c>.

- [65] A. A. Joksa, L. Komarovska, D. Ubele-Kalnina, A. Viksna, K. A. Gross, Role of carbonate on the crystallization and processing of amorphous calcium phosphates, *Materialia*. 27 (2023) 101672. <https://doi.org/10.1016/j.mtla.2022.101672>.
- [66] C. Rey, B. Collins, T. Goehl, I. R. Dickson, M. J. Glimcher, The carbonate environment in bone mineral: A resolution-enhanced fourier transform infrared spectroscopy study, *Calcif. Tissue Int.* 45 (1989) 157–164. <https://doi.org/10.1007/BF02556059>.
- [67] K. Yamashita, K. Kitagaki, T. Umegaki, Thermal Instability and Proton Conductivity of Ceramic Hydroxyapatite at High Temperatures, *J. Am. Ceram. Soc.* 78 (1995) 1191–1197. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1995.tb08468.x>.
- [68] M. Ueshima, S. Nakamura, K. Yamashita, Huge, Millicoulomb Charge Storage in Ceramic Hydroxyapatite by Bimodal Electric Polarization, *Adv. Mater.* 14 (2002) 591. [https://doi.org/10.1002/1521-4095\(20020418\)14:8<591::aid-adma591>3.0.co;2-7](https://doi.org/10.1002/1521-4095(20020418)14:8<591::aid-adma591>3.0.co;2-7).
- [69] N. Horiuchi, K. Madokoro, K. Nozaki, M. Nakamura, K. Katayama, A. Nagai, K. Yamashita, Electrical conductivity of polycrystalline hydroxyapatite and its application to electret formation, *Solid State Ionics*. 315 (2018) 19–25. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2017.11.029>.
- [70] A. Nagai, K. Tanaka, Y. Tanaka, M. Nakamura, K. Hashimoto, K. Yamashita, Electric polarization and mechanism of B-type carbonated apatite ceramics, *J. Biomed. Mater. Res. - Part A*. 99 A (2011) 116–124. <https://doi.org/10.1002/jbm.a.33131>.
- [71] K. Tanaka, S. Nakamura, K. Yoshida, K. Hashimoto, Y. Toda, K. Yamashita, Effects of Electrical Polarization on B-Type Carbonated Hydroxyapatite, *Phosphorus Res. Bull.* 17 (2004) 126–129. https://doi.org/10.3363/prb1992.17.0_126.
- [72] K. A. Gross, D. Muller, H. Lucas, D. R. Haynes, Osteoclast resorption of thermal spray hydroxyapatite coatings is influenced by surface topography, *Acta Biomater.* 8 (2012) 1948–1956. <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2012.01.023>.
- [73] K. A. Gross, C. Petzold, L. Pluduma-Lafarge, M. Kumermanis, H. J. Haugen, Structural and chemical hierarchy in hydroxyapatite coatings, *Materials (Basel)*. 13 (2020) 4447. <https://doi.org/10.3390/ma13194447>.
- [74] M. Nakamura, N. Hori, S. Namba, T. Toyama, N. Nishimiya, K. Yamashita, Wettability and surface free energy of polarised ceramic biomaterials, *Biomed. Mater.* 10 (2015) 11001. <https://doi.org/10.1088/1748-6041/10/1/011001>.
- [75] L. Bergara-Muguruza, K. Mäkelä, T. Yrjälä, J. Salonen, K. Yamashita, M. Nakamura, Surface Electric Fields Increase Human Osteoclast Resorption through Improved Wettability on Carbonate-Incorporated Apatite, *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 13 (2021) 58270–58278. <https://doi.org/10.1021/acsami.1c14358>.
- [76] M. Nakamura, N. Hori, H. Ando, S. Namba, T. Toyama, N. Nishimiya, K. Yamashita, Surface free energy predominates in cell adhesion to hydroxyapatite through wettability, *Mater. Sci. Eng. C*. 62 (2016) 283–292. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2016.01.037>.



Dārta Ūbele-Kalniņa dzimusi 1990. gadā Rīgā. Latvijas Universitātē (LU) ieguvusi dabaszinātņu bakalaura grādu (2012) un dabaszinātņu maģistra grādu (2014) ķīmijā. Strādājusi LU Atomfizikas un spektroskopijas institūtā un Latvijas Valsts koksnes ķīmijas institūtā. Kopš 2016. gada strādā RTU Materiālzinātnes un lietišķās ķīmijas fakultātē (MLĶF), sākotnēji zinātniskās asistentes, kopš 2018. gada – pētnieces amatā. Patlaban ir MLĶF Materiālu un virsmas tehnoloģiju institūta pētniece. Zinātniskās intereses saistītas ar kalcija fosfāta biokeramikas materiālu izveidi, to virsmas modifikācijām elektriskajā laukā un kvantitatīvu hidroksiljonu noteikšanu ar *FTIR* spektrometriju, izmantojot dekonvolūcijas modeli.